

Université de Montréal

**Origine de la réduction de la durée de vie des photoporteurs dans le
InGaAsP implanté à basse température**

par
Louis Vincent

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

mars, 2016

© Louis Vincent, 2016.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Origine de la réduction de la durée de vie des photoporteurs dans le
InGaAsP implanté à basse température**

présenté par:

Louis Vincent

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Carlos Silva,	président-rapporteur
François Schiettekatte,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Un matériau semi-conducteur utilisé lors de la fabrication d'antennes térahertz (THz), le quaternaire InGaAsP ($E_g = 0,79$ eV), subit une implantation ionique de Fe suivi d'un *recuit thermique rapide* (RTA) dans le but d'améliorer ses propriétés d'émission. Le recuit est nécessaire afin de recristalliser la couche amorphisée lors de l'implantation, donnant lieu à un polycristal rempli de défauts de recristallisation. On constate cependant que les matériaux implantés Fe offrent de meilleures performances que ceux simplement endommagés au Ga. Dans le but de départager l'effet des défauts de recristallisation et des impuretés de Fe, des mesures de *spectroscopie transitoire des niveaux profonds* (DLTS) et de DLTS en courant (I-DLTS), ainsi que de *spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol* (ToF-SIMS) ont été effectuées sur des échantillons non implantés et d'autres recristallisés. Les mesures DLTS et I-DLTS ont pour but de caractériser les niveaux profonds générés par ces deux procédures postcroissance, tout en identifiant le rôle que jouent les impuretés de Fe sur la formation de ces niveaux profonds. De plus, le voisinage des atomes de Fe dans le matériau recristallisé a été étudié à l'aide des mesures ToF-SIMS.

Les mesures DLTS sur matériau recristallisé sont peu concluantes, car la mesure de capacité est faussée par la haute résistivité du matériau. Par contre, les mesures I-DLTS sur matériau recristallisé ont permis de conclure que les impuretés de Fe sont responsables de la formation d'une grande variété de niveaux d'énergie se trouvant entre 0,25 et 0,40 eV, alors que les défauts de structure induisent des niveaux de moins de 0,25 eV.

La concentration de Fe est élevée par rapport au seuil de solubilité du Fe dans le matériau recristallisé. Il serait donc plausible que des agrégats de Fe se forment. Toutefois, cette hypothèse est infirmée par l'absence de pic aux masses correspondant à la molécule $^{56}\text{Fe}_2^+$ sur les spectres ToF-SIMS. De plus, un modèle simple est utilisé afin d'estimer si certaines masses présentes sur les spectres ToF-SIMS correspondent à des liaisons non induites par la mesure dans le matériau recristallisé. Bien qu'aucune liaison avec le Ga et l'As n'est détectable, ce modèle n'exclut pas la possibilité de liens préférentiels avec l'In.

Mots clés: DLTS, ToF-SIMS, implantation ionique, antenne THz.

ABSTRACT

A semiconductor material used in the manufacture of terahertz (THz) antennas, the InGaAsP quaternary ($E_g = 0,79$ eV), is Fe-ion implanted followed by *Rapid Thermal Annealing* (RTA) in order to improve its emission properties. The annealing is required to recrystallize the layer that was amorphized during implantation, resulting in a polycrystal filled with recrystallization defects. However, the Fe-implanted materials provide better performance than those simply damaged with Ga. In order to disentangle the effect of recrystallization defects and of Fe impurities, *Deep-Level Transient Spectroscopy* (DLTS) measurements, current DLTS (I-DLTS) measurements and *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS) were carried out on non-implanted and on recrystallized samples. The DLTS et I-DLTS measurements aim to characterize deep levels generated by these two post-growth fabrication processes, while identifying the role of Fe impurities on the formation of these deep levels. In addition, a study of the vicinity of Fe atoms in the recrystallized material was performed using ToF-SIMS measurements.

The DLTS measurements on recrystallized material were inconclusive because the capacitance measurements were distorted by the high resistivity of the material. On the other hand, the I-DLTS measurements on recrystallized material allowed us to conclude that the Fe impurities are responsible for the formation of a wide variety of energy levels lying between 0.25 and 0.40 eV, while structural defects induce levels lower than 0.25 eV.

The Fe concentration is high compared to the solubility threshold of Fe in the material. It is therefore possible that Fe clusters are formed. However, this hypothesis is invalidated by the absence of a peak at the mass channels corresponding to the molecule $^{56}\text{Fe}_2^+$ on ToF-SIMS mass spectra. Moreover, a simple model is used to estimate whether certain masses present on ToF-SIMS spectra correspond to actual bonds in the recrystallized material, not induced by the measurement. While no bonds with Ga and As were detectable, this model does not exclude the possibility of preferential binding between with In.

Mots clés: DLTS, ToF-SIMS, ion implantation, THz antennas.

CONTRIBUTION

Cette section a pour but de clarifier mes contributions quant à mon projet de recherche. Tout d'abord, les couches semi-conductrices de type III-V sont crues par *épitaxie en phase vapeur aux organométalliques* (MOVPE) sur des gaufres de InP à Ottawa au *Centre Canadien de Fabrication de Dispositifs Photoniques* (CCFDP)¹. Par la suite, Martin Chicoine a effectué une séquence d'implantation sur ces gaufres à l'aide de l'accélérateur *1.7 MV Tandetron* de l'Université de Montréal. Les gaufres implantées ont été clivées en plusieurs échantillons de 1 cm² qui ont été recuits à des températures différentes à l'Université de Sherbrooke dans le cadre du projet de doctorat d'André Fekecs. Certains des échantillons déjà caractérisés par André – notamment par *photoluminescence* (PL), *diffraction de rayon X à haute résolution* (HRXRD) et mesures Hall – m'ont été donnés dans le but d'effectuer des mesures de *spectroscopie transitoire des niveaux profonds* (DLTS) sur ceux-ci.

Des mesures de *spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol* (ToF-SIMS) ainsi qu'une première analyse des spectres de masse ont été effectuées sur deux de ces échantillons à l'École Polytechnique de Montréal par Josianne Lefebvre. Cette première analyse avait pour but d'identifier les molécules associées au ⁵⁶Fe. J'ai effectué une seconde analyse, où j'ai réexaminé les masses correspondant aux molécules d'intérêt et j'ai développé un modèle simple pour estimer si le nombre de comptes d'un pic du spectre de masse est significativement élevé pour tirer des conclusions sur les liaisons formées dans l'échantillon étudié.

Une structure *métal–isolant–semi-conducteur* (MIS) a été fabriquée par Abdelatif Jaouad et Branko Petrov sur d'autres échantillons dans le but de les étudier par DLTS. Des discussions et suggestions d'André Fekecs, Abdelatif Jaouad et François Schiettekatte m'ont guidé pour choisir la géométrie des électrodes. Abdelatif Jaouad a effectué la passivation par *Low Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (LF-PECVD) et Branko Petrov a effectué la métallisation à l'aide d'un masque de photolithographie. Ces

1. Ces laboratoires font partie du *Conseil National de Recherches Canada* (CNRC).

deux étapes de fabrication ont été effectuées dans les laboratoires de l'*Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique* (3IT) de l'Université de Sherbrooke. Par la suite, j'ai effectué le *wire bonding* à l'Université McGill dans les laboratoires du *McGill Nanotools Microfab* (MNM).

Il est à noter que j'ai remis en marche le système DLTS après une longue période d'inactivité (entre 2004–2013). Ceci inclut, entre autres, des modifications au montage, la familiarisation avec plusieurs appareils de mesures, la calibration et la validation du montage, ainsi que l'écriture d'un code MATLAB effectuant l'acquisition des données. J'ai aussi écrit un second code utilisant plusieurs méthodes afin d'analyser les données DLTS. Finalement, c'est par la bonne compréhension du montage ainsi que de la technique DLTS que j'ai pensé à effectuer les mesures I-DLTS. Celles-ci n'étaient initialement pas prévues et ont été possibles en utilisant un module optionnel de l'appareil DLTS. Finalement, je pris toutes les mesures électriques (C-V, DLTS, I-DLTS et I-V) et j'ai effectué toutes les analyses présentées dans ce mémoire (C-V, DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS).

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
CONTRIBUTION	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES ANNEXES	xiii
LISTE DES SIGLES	xiv
DÉDICACE	1
REMERCIEMENTS	2
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 : CONCEPTS THÉORIQUES	8
1.1 Théorie DLTS	8
1.1.1 Zone de charge d'espace et zone de déplétion	8
1.1.2 Capacité électrique d'un contact Schottky - substrat de type N	10
1.1.3 Capacité électrique d'une structure MIS - substrat de type N	12
1.1.4 Origine du signal exponentiel	16
1.1.5 Dépendance en température du taux d'émission des porteurs de charge	22
1.1.6 Approche thermodynamique du taux d'émission des porteurs de charge	26
1.1.7 Analyse des données DLTS	26
1.1.8 Effet d'une haute résistivité sur les mesures de capacité électrique .	32

1.2	Théorie I-DLTS	34
1.2.1	Mesures de courant sur structure MIS - substrat de type N	35
1.2.2	Analyse des données I-DLTS	37
1.3	Théorie ToF-SIMS	38
1.3.1	Quelques détails expérimentaux	39
1.3.2	Détecteur ToF	40
CHAPITRE 2 : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE		41
2.1	Échantillons	41
2.1.1	Fabrication des échantillons	41
2.1.2	Préparation des échantillons en vue de mesures électriques	42
2.1.3	Géométrie des électrodes	44
2.1.4	Tentative de mesures sans <i>wire bonding</i>	46
2.1.5	Échantillons caractérisés par DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS	46
2.2	Montage DLTS et mesures électriques	48
2.2.1	Cryostat	48
2.2.2	Appareils de mesure	48
2.2.3	Vérification de l'état de l'appareil DLTS	49
2.2.4	Linéarité de la mesure de capacité	52
2.2.5	Linéarité de la mesure de courant	52
2.2.6	Quelques paramètres des mesures DLTS	53
2.3	Mesures ToF-SIMS	53
2.3.1	Quelques paramètres des mesures ToF-SIMS	54
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSE		55
3.1	Mesures DLTS	55
3.1.1	Faible résistivité - Analyse conventionnelle	55
3.1.2	Faible résistivité - Analyse par transformée inverse de Laplace	57
3.1.3	Sommaire des mesures DLTS sur échantillon de faible résistivité	59
3.1.4	Haute résistivité	59

3.1.5	Notes concernant les graphiques d'Arrhénius	63
3.1.6	Conclusions - Mesures DLTS	65
3.2	Mesures I-DLTS	65
3.2.1	Faible résistivité - Analyse conventionnelle	66
3.2.2	Haute résistivité - Analyse conventionnelle	66
3.2.3	Notes concernant les graphiques d'Arrhénius	70
3.2.4	Conclusions - Mesures I-DLTS	74
3.3	Mesures ToF-SIMS	75
3.3.1	Analyse des spectres ToF-SIMS	75
3.3.2	Présence de pic	80
3.3.3	Estimation des pics artefacts	82
3.3.4	Conclusions - Mesures ToF-SIMS	84
	CONCLUSION	86
	BIBLIOGRAPHIE	89

LISTE DES TABLEAUX

2.I	Résumé des mesures DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS effectuées sur les échantillons.	47
3.I	Résumé de la comparaison entre de potentiels pics et le niveau du bruit du spectre ToF-SIMS.	80
3.II	Estimation du nombre de comptes de pics associés au Fe sur le spectre ToF-SIMS.	84
II.I	Résumé des propriétés nécessaires à l'estimation de la composition des gaufres F697 et F698.	xviii
III.I	Résultat de l'estimation de la masse effective électronique des gaufres F697 et F698.	xix

LISTE DES FIGURES

1	Image ADF-STEM de la couche InGaAsP/InP après recristallisation.	6
1.1	Types de zones de charge d'espace.	10
1.2	Positionnement de l'axe z par rapport à la structure MIS.	13
1.3	Courbe C-V d'une structure MIS sur substrat de type N.	17
1.4	Allure du signal capacitif lors d'une impulsion de tension de polarisation en DLTS.	18
1.5	Processus de génération et recombinaison du modèle SRH (avant/après).	20
1.6	Explication de la forme des spectres DLTS.	27
1.7	Application de la routine <i>CONTIN</i> sur transitoires fabriqués.	32
1.8	Circuits équivalents considérés lors de mesures de capacité électrique.	33
1.9	Effet de résistance en série sur un signal capacitif.	35
2.1	Structure d'un échantillon après croissance épitaxiale.	42
2.2	Simulation <i>TRIM</i> de la distribution des impuretés de Fe dans un échantillon implanté.	43
2.3	Structure d'un échantillon après fabrication de la structure MIS.	44
2.4	Géométrie des électrodes et emballage électronique.	45
2.5	Graphique d'Arrhénius de l'échantillon de validation.	50
2.6	Spectre DLTS de l'échantillon de validation.	51
2.7	E_A et $\sigma_n \cdot X_n$ obtenus par Arrhénius – Mesures DLTS, échantillon de validation.	52
3.1	Graphique d'Arrhénius de l'échantillon de référence F697BA.	56
3.2	Graphique d'Arrhénius de l'échantillon de référence F698AL.	57
3.3	E_A et $\sigma_n \cdot X_n$ obtenus par Arrhénius – Mesures DLTS, faible résistivité.	58
3.4	Inversion de mesure C-V liée à une haute résistivité.	60
3.5	Structure approximative des échantillons.	61
3.6	Estimation de l'allure d'une mesure C-V sur échantillon InGaAsP.	61

3.7	Inversion d'une courbe C-V due à l'effet de résistance en série.	62
3.8	Inversion du signal DLTS pour échantillon de faible résistivité.	64
3.9	Graphique d'Arrhénius de l'échantillon InGaAsP:Ga (F697DD).	67
3.10	Graphique d'Arrhénius de l'échantillon InGaAsP:Fe (F698CO).	68
3.11	E_A et σ_n obtenus par Arrhénius – Mesures I-DLTS, haute résistivité.	69
3.12	Anomalie du signal I-DLTS à basse température.	71
3.13	Anomalie du signal I-DLTS à haute température.	73
3.14	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$	76
3.15	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}_2^+$	77
3.16	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$	77
3.17	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$	78
3.18	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$	78
3.19	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$	79
3.20	Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$	79
I.1	Application de l'algorithme de Gaver-Stehfest sur un transitoire fabri- qué.	xvi
IV.1	Écart de masse entre la position de pics connus et leur masse attendue.	xx
IV.2	Largeur à mi-hauteur de plusieurs pics en ToF-SIMS.	xxi

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Algorithme de Gaver-Stehfest	xvi
Annexe II :	Estimation de la composition de la couche quaternaire .	xvii
Annexe III :	Estimation de la masse effective électronique de la couche quaternaire	xix
Annexe IV :	Estimation de la position et de la largeur de pics en ToF- SIMS	xx

LISTE DES SIGLES

C-V	Mesures de capacité électrique en fonction de la tension de polarisation
C-V-T	Mesures C-V balayées en température
DLTS	Spectroscopie transitoire des niveaux profonds (<i>Deep-Level Transient Spectroscopy</i>)
HRXRD	Diffraction de rayon X à haute résolution (<i>High Resolution X Ray Diffraction</i>)
I-DLTS	Mesures DLTS en courant (<i>Current Deep-Level Transient Spectroscopy</i>)
I-V	Mesures de courant en fonction de la tension de polarisation
I-V-T	Mesures I-V balayées en température
LF-PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma basse fréquence (<i>Low-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)
MIS	Métal–Isolant–Semi-conducteur
MOVPE	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (<i>Metalorganic Vapor Phase Epitaxy</i>)
PC	Photoconducteur
PL	Photoluminescence
RTA	Recuit thermique rapide (<i>Rapid Thermal Annealing</i>)
SAED	Diffraction d'électrons sur une surface sélectionnée (<i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
SI	Semi-isolant
SRH	Modèle de génération et de recombinaison Shockley-Read-Hall
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage (<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)

ToF-SIMS Spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*)

THz Terahertz

À ma famille

REMERCIEMENTS

Un gros merci à mon directeur de recherche François Schiettekatte. J'ai apprécié sa bonne humeur contagieuse, son soutien, ses conseils et ses bonnes idées.

J'aimerais aussi remercier toutes les personnes impliquées dans les étapes de fabrication des échantillons, notamment Martin Chicoine, André Fekecs, Abdelatif Jaouad, Branko Petrov et Denis Morris. Je suis reconnaissant à Boussairi Bouzazi pour le prêt de l'échantillon de validation. Je tiens aussi à remercier Josianne Lefebvre pour les mesures ToF-SIMS, ainsi que le personnel du *McGill Nanotools Microfab* (MNM), notamment Sasa Ristic et Robert Gagnon pour leur aide quand le *wire bonder* n'était pas coopératif.

Merci à tout le monde du Bunker qui a contribué d'une façon ou d'une autre à mon projet de recherche, notamment à Louis Godbout, Sjoerd Roorda, Matthieu Guihard, Alexandre Desilets-Benoit, Jean Soucy, Tomy Arial, Nikolai Starinski, Yanik Landry-Ducharme, ainsi qu'à tous ceux qui se sont pointés aux réunions de faisceau.

Je tiens également à remercier mes collègues qui ont su mettre un peu de vie et de lumière dans notre bureau sans fenêtre. La maîtrise n'avance pas toujours au rythme qu'on le veut, mais il ne faut pas se laisser distraire par ce genre de détail. Ne lâchez-pas, vous êtes capables.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille ainsi que mes amis pour leurs encouragements, leur écoute et les bons moments passés ensemble.

INTRODUCTION

La radiation térahertz (THz), située sur une plage de longueur d'onde entre les micro-ondes et l'infrarouge, est prometteuse pour des applications en imagerie [1, 2], en détection de matières dangereuses [3] ainsi qu'au domaine médical [4, 5]. L'absorption et la réfraction à de telles longueurs d'onde sont caractéristiques pour plusieurs matériaux [6, 7], permettant ainsi de mettre en évidence des détails qui passent inaperçus sous d'autres longueurs d'onde.

Contrairement aux rayons X, les THz ne peuvent traverser les métaux ni même l'eau qui est transparente à la lumière visible. La forte composition en eau du corps humain limite son utilisation à l'imagerie de tissus déshydratés et à des images en réflexion de la surface de la peau [1]. Par contre, la radiation THz est non ionisante et est entre autres en mesure de traverser les plastiques, les textiles et les semi-conducteurs [1, 7].

Il existe une grande variété de sources de radiation THz [8] et parmi celles-ci on retrouve les antennes *photoconductrices* (PC) à base de semi-conducteur. Leur principe de fonctionnement est relativement simple : une impulsion de laser femtoseconde permet de générer des paires électron-trou dans la couche PC. Ces porteurs de charge sont ensuite accélérés par une tension de polarisation, puis finissent par se recombiner. L'accélération des porteurs de charge est accompagnée d'une émission d'ondes électromagnétiques, plus précisément d'un paquet d'ondes THz [1, 6–9].

Quelques propriétés sont recherchées pour ce type de dispositif : une grande **résistivité**, une grande **mobilité des porteurs de charge**, ainsi qu'une faible **durée de vie des photoporteurs**² [1, 2, 10, 11]. La puissance de l'émission THz augmente avec la mobilité des porteurs de charge ainsi qu'avec la tension de polarisation accélérant ceux-ci [1, 2, 10, 11]. Dans l'optique d'éviter de trop faire chauffer le dispositif par effet Joule, une résistivité plus élevée permet l'application d'une tension de polarisation plus élevée. La résistivité est donc indirectement reliée à la puissance d'émission. De plus, une diminution de la durée de vie des photoporteurs se traduit par l'émission d'un paquet d'ondes de plus

2. Temps moyen avant la recombinaison des porteurs de charge générés optiquement.

courte durée. Par conséquent, le spectre d'émission THz s'élargit vers des fréquences plus élevées [1, 10, 11].

Lorsqu'intrinsèque, un semi-conducteur possédant une grande *énergie de bande interdite* (E_g) possède aussi une grande résistivité. Afin de maximiser la résistivité, il est donc préférable de fabriquer les antennes PC à base d'un semi-conducteur possédant une grande bande interdite. Par contre, il est parfois nécessaire de faire des compromis afin de s'adapter à la source laser que l'on veut utiliser pour générer les photoporteurs. Une source laser Ti:saphir à 800 nm est couramment utilisée pour l'émission de THz. Cependant, il est avantageux à remplacer celle-ci par une source laser à fibre optique dopée terres rares (i.e. dopé Pr (1300 nm) ou Er (1550 nm)) [11, 12]. Les antennes PC fonctionnant à 800 nm utilisent le GaAs comme substrat *semi-isolant* (SI), toutefois celui-ci est opaque à cette longueur d'onde [11–13]. Des antennes concurrentes à base d'InGaAs sur substrat SI d'InP possèdent des propriétés inférieures, notamment une plus faible résistivité (par leur plus faible E_g), mais leur substrat est transparent aux longueurs d'onde 1300 nm et 1500 nm [11–13].

C'est ce qui a poussé un groupe de recherche de l'Université de Sherbrooke (UdeS), en collaboration avec l'Université de Montréal (UdeM) et l'École Polytechnique de Montréal (PolyMtl), à développer et optimiser des antennes PC à base du quaternaire InGaAsP sur substrat SI d'InP [11–15]. En choisissant la composition x et y du quaternaire, il est possible d'ajuster l'énergie de bande interdite E_g à des valeurs plus élevées que celle du ternaire $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ ($E_g \approx 0,74$ eV), tout en évitant la transparence à 1550 nm ($E_g \geq 0,80$ eV) pour certains dispositifs ou encore à 1300 nm ($E_g \geq 0,95$ eV) pour d'autres dispositifs.

Cependant, une fois obtenu par croissance épitaxiale, le matériau possède une faible résistivité et une longue durée de vie des photoporteurs. Il a précédemment été montré qu'une implantation ionique de métaux de transition (notamment le Fe) suivit d'un recuit thermique augmente la résistivité de l'InP, ainsi que d'autres composés semi-conducteurs de type III-V [16–20]. Cette augmentation de résistivité peut être expliquée par la présence de niveaux profonds dans la couche semi-conductrice [17, 20–22]. Ainsi, afin d'optimiser les propriétés d'émission du matériau après sa croissance, on procède à une implantation

à basse température ($T = 83 \text{ K}$) d'ions de ^{56}Fe suivie d'un *recuit thermique rapide* (RTA). Le RTA est nécessaire afin de recristalliser la couche d'InGaAsP qui a été amorphisée lors de l'implantation ionique. Il a été montré que cette procédure permet d'augmenter la résistivité du matériau, de maintenir une valeur raisonnable de mobilité des porteurs de charge et de réduire la durée de vie des photoporteurs [11–15]. Il est à noter que l'implantation ionique a permis d'introduire une concentration de ^{56}Fe (10^{19} cm^{-3}) au-dessus du seuil de solubilité du Fe dans l'InP ($10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [15, p. 99]. Si ce seuil de solubilité s'avère être similaire pour l'InGaAsP, on pourrait s'attendre à ce que le Fe forme des agrégats dans la couche quaternaire lors de la recristallisation.

Une comparaison entre les mesures Hall de matériaux implantés ^{69}Ga et celles de matériaux implantés ^{56}Fe montre que l'implantation d'ions de Fe permet d'atteindre une résistivité et une mobilité plus élevée [14]. Le Fe et le Ga sont deux éléments de masses semblables, mais l'ajout de Ga a des effets chimiques négligeables puisque celui-ci est déjà présent à des concentrations de 10^{22} cm^{-3} dans le matériau. Le Fe est plutôt connu pour ces effets dopants dans cette famille de matériaux. L'implantation de Ga à basse température ne résulte qu'en une structure désordonnée, tandis que celle de Fe introduit à la fois du désordre et du dopage.

De plus, des mesures de *diffraction de rayons X* (XRD) ainsi que des images par *microscopie électronique en transmission à balayage* (STEM) jumelées avec des mesures de diffraction d'électrons (SAED) [15, p. 81-108], ont permis d'étudier la structure des matériaux recristallisés. La Figure 1 présente une image *STEM en champ sombre* (ADF-STEM) de la couche InGaAsP suite à un recuit à 500 °C durant 30 s. On y voit l'orientation différente de plusieurs régions cristallines indiquant que le matériau est polycristallin. Ces mesures ont aussi permis de mettre en évidence que le matériau implanté et recuit est truffé de joints de grains et des fautes d'empilement. Les défauts de recristallisation ont certainement un rôle à jouer dans la détermination des propriétés du matériau et pourraient aussi amener le Fe à former des liaisons préférentiellement avec certains atomes ou dans certains sites. Ainsi, une étude du voisinage des atomes de Fe et des propriétés électroniques de matériau amorphisé avec du Fe comparées à celles du matériau amorphisé avec du Ga

est nécessaire afin de comprendre pourquoi le matériau implanté Fe possède de meilleures propriétés que celui implanté Ga.

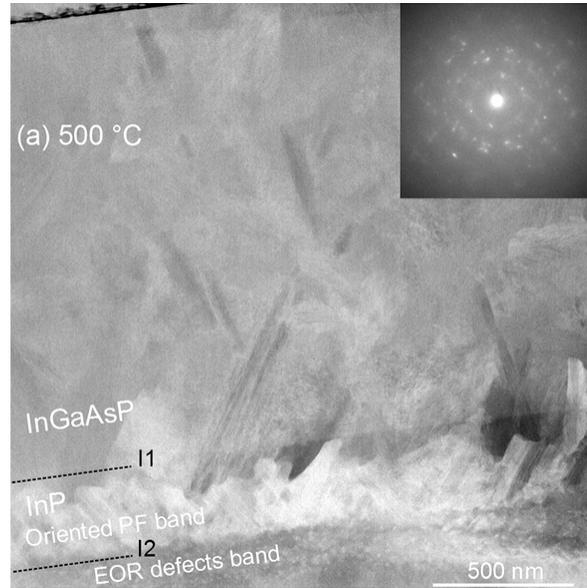


FIGURE 1 – Image ADF-STEM de la couche InGaAsP/InP après recristallisation. L'échantillon est recuit à 500 °C durant 30 s suite à une séquence d'implantation comportant plusieurs énergies. L'implantation introduit uniformément sur la couche de InGaAsP une concentration de Fe de 10^{19} cm^{-3} . Le trait **11** indique l'interface InGaAsP/InP. L'insert correspond à un patron SAED typique pris sur la couche InGaAsP recristallisée. (Image tirée de [15, p. 92])

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre d'une collaboration entre l'UdeM, l'UdeS et PolyMtl. Afin de clarifier le rôle que jouent les impuretés de Fe, ainsi que le voisinage des atomes de Fe, le matériau utilisé lors de la conception d'antennes excitées à 1550 nm a été étudié. Des mesures de *spectroscopie Mössbauer* avec ^{57}Fe étaient initialement prévues. Toutefois, le signal provenant de la couche quaternaire aurait été dominé par le signal du substrat SI d'InP dopé Fe. Des contraintes logistiques et monétaires rendent difficile l'obtention d'échantillons crus sur substrat SI non dopé Fe. Par conséquent, des mesures de *spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol* (ToF-SIMS³) ont été effectuées dans le but de connaître les liens que forme le Fe avec ses atomes voisins. De plus, des mesures de *spectroscopie transitoire des niveaux profonds* (DLTS⁴) ainsi que des mesures

3. ToF-SIMS \equiv Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry.

4. DLTS \equiv Deep-Level Transient Spectroscopy.

DLTS en courant (I-DLTS) ont été effectuées afin de sonder la différence entre les niveaux profonds formés dans les échantillons implantés de Fe comparé à ceux implanté de Ga.

Tout d'abord, le Chapitre 1 présente la théorie nécessaire à la compréhension des mesures DLTS et I-DLTS ainsi qu'à l'analyse des données. De plus, le fonctionnement des mesures ToF-SIMS est brièvement décrit. Par la suite, les étapes de fabrication des échantillons sont abordées au Chapitre 2, suivi de quelques détails sur le montage utilisé pour effectuer les mesures électriques ainsi que les mesures ToF-SIMS. Finalement, le résultat des analyses de données est présenté au Chapitre 3.

CHAPITRE 1

CONCEPTS THÉORIQUES

Une première partie de ce chapitre présente la théorie derrière les mesures DLTS et I-DLTS ainsi que les méthodes utilisées pour l'analyse des données. La seconde explique le fonctionnement des mesures ToF-SIMS.

1.1 Théorie DLTS

En 1974, *D. V. Lang* propose le *Deep-Level Transient Spectroscopy* (DLTS), une technique permettant d'obtenir l'énergie d'activation E_A ainsi que la section efficace de capture σ_n de niveaux profonds [23]. Des transitoires capacitifs résultant d'impulsions électriques sont analysés afin d'obtenir les informations désirées sur les niveaux profonds. Cette technique se distingue d'autres méthodes spectroscopiques par la possibilité d'identifier les niveaux non radiatifs, et dans certains cas de différencier entre un piège de porteurs de charge majoritaires et minoritaires [23]. Cependant, afin d'observer un transitoire capacitif lors d'impulsions électriques, l'échantillon semi-conducteur à l'étude doit comporter une zone de déplétion.

La section 1.1 présente quelques détails sur les zones de charge d'espace et la zone de déplétion. De plus, une expression pour la capacité électrique d'un contact Schottky est dérivée avant de s'attaquer à l'expression pour la capacité d'une structure *métal–isolant–semi-conducteur* (MIS). Ceci est suivi d'une description de la dépendance temporelle du signal capacitif $C(t)$ ainsi que la dépendance en température du taux d'émission de porteurs de charge par les pièges $e_n(T)$. Finalement, quelques méthodes d'analyse de données sont présentées.

1.1.1 Zone de charge d'espace et zone de déplétion

La zone de déplétion est incluse dans une définition plus large portant le nom de zone de charge d'espace [24, p. 323]. Cette définition désigne une région où il y a réorganisation

des porteurs de charge dans le but d'écranter une charge présente près de l'interface entre deux solides. Plus la concentration de porteurs de charge est élevée, plus l'écrantage est efficace et moins cette région est étendue dans le solide. Ainsi, dans les métaux, cette région est de l'ordre de quelques monocouches (quelques Å), tandis qu'elle s'étend sur plusieurs centaines de Å dans les semi-conducteurs [24, p. 323]. Les zones de charge d'espace sont présentes en surface des solides ainsi qu'aux interfaces solide—solide.

La présence de charges à l'interface entre deux solides peut être expliquée par des états de surface [24, p. 323]. Lorsqu'ionisés, ces états contribuent à la distribution de charge. Une seconde contribution de charge peut s'expliquer par une différence de potentiel chimique des deux solides. Si deux matériaux ne possèdent pas le même potentiel chimique, les électrons de ceux-ci ont tendance à diffuser de façon à minimiser leur potentiel chimique. Faisant cela, l'échange de charge crée une carence en électrons dans un matériau (charge positive) et un surplus d'électrons dans l'autre (charge négative), d'où l'apparition d'une distribution de charge à l'interface entre les deux solides [24, p. 378]. Cette distribution de charge produit un champ électrique qui contre peu à peu la diffusion d'électrons jusqu'à ce qu'il y ait équilibre du potentiel chimique entre les deux solides [25, p. 503].

Il existe 3 types de zones de charge d'espace : la **zone d'accumulation**, la **zone de déplétion** et la **zone d'inversion**. La Figure 1.1 présente les différences entre chacune de ces 3 zones. L'exemple utilisé est pour un semi-conducteur de type N, mais la démarche est similaire pour les semi-conducteurs de type P. La courbure du schéma de bande peut être observée en **a**), tandis que la concentration des porteurs de charge (n et p) est présentée en **b**). Les concentrations n et p sont respectivement la concentration d'électrons et la concentration de trous dans le semi-conducteur. L'axe z correspond à la profondeur dans le semi-conducteur et $z = 0$ correspond à sa surface.

La zone d'accumulation est liée à un **surplus**, tandis que la zone de déplétion à une **carence** en porteurs de charge majoritaires n en surface du semi-conducteur. Ceci peut être observé à la Figure 1.1b). La zone d'inversion est plutôt liée à une **inversion** du type de porteurs de charge majoritaires près de la surface, passant d'une conduction de type N ($n > p$) dans le *bulk* à une conduction de type P ($p > n$) en surface.

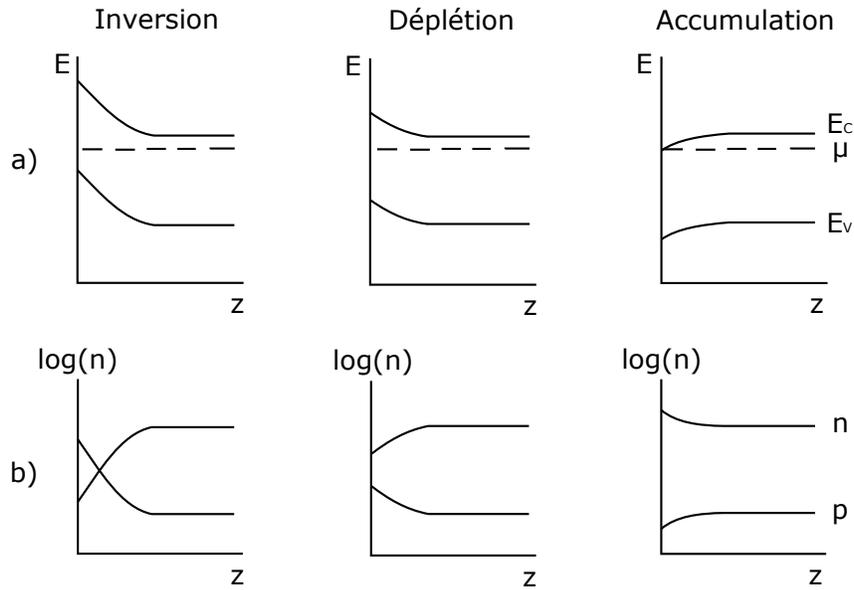


FIGURE 1.1 – Types de zones de charge d’espace. **a)** Schémas de bandes, ainsi que **b)** concentration des porteurs de charge (n et p) en surface d’un semi-conducteur de type N en inversion, déplétion et accumulation. Les énergies E_C , μ et E_V sont respectivement la plus basse énergie de la bande de conduction, le potentiel chimique et la plus haute énergie de la bande de valence. La profondeur est indiquée par l’axe z , où $z = 0$ correspond à la surface d’un solide ou à l’interface entre deux solides. (Figure d’après Lüth (2010) [24, p. 325])

L’obtention d’une zone de déplétion peut se faire de plus d’une façon : à l’aide d’une interface *métal–semi-conducteur* (contact Schottky), d’une interface *semi-conducteur–semi-conducteur* (jonction P-N) et d’une interface *métal–isolant–semi-conducteur* (structure MIS).

Dans le but de mieux comprendre l’allure des signaux capacitifs, une expression pour la capacité électrique d’un contact Schottky est développée à la section 1.1.2. Cette démarche est utile pour la dérivation d’une expression pour la capacité d’une structure MIS à la section 1.1.3.

1.1.2 Capacité électrique d’un contact Schottky - substrat de type N

La démarche présentée ci-dessous est inspirée de Lüth (2010) [24, p. 328-329]. Dans le but d’obtenir une expression pour la capacité électrique d’un contact Schottky, la largeur

de la zone de déplétion W doit être connue. On trouve celle-ci à l'aide de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\phi_{sc}(z)}{dz^2} = -\frac{\rho_{sc}(z)}{\epsilon_{sc}\epsilon_0},$$

qui relie la variation du potentiel électrique $\phi_{sc}(z)$ à la concentration de charges $\rho_{sc}(z)$ présentes dans la zone de déplétion, ainsi qu'à la permittivité diélectrique $\epsilon_{sc}\epsilon_0$ du semi-conducteur. Ici, l'indice sc signifie semi-conducteur.

On suppose que la distribution de charge est uniforme sur toute la zone de déplétion et nulle ailleurs :

$$\rho_{sc}(z) \approx \begin{cases} eN_{sc} & 0 < z < W \\ 0 & z > W \end{cases},$$

où e est la charge élémentaire et N_{sc} est la concentration d'impuretés ionisées. Après substitution de $\rho_{sc}(z)$ dans l'équation de Poisson, il suffit d'intégrer l'équation une fois pour obtenir une expression du champ électrique $E_{sc}(z)$, puis une seconde fois pour le potentiel électrique $\phi_{sc}(z)$ ¹ :

$$E_{sc}(z) - E_{sc}(W) = -\frac{eN_{sc}}{\epsilon_0} \frac{(W-z)}{\epsilon_{sc}}, \quad (1.1)$$

$$\phi_{sc}(z) - \phi_{sc}(W) = -\frac{eN_{sc}}{\epsilon_0} \frac{(W-z)^2}{2\epsilon_{sc}}. \quad (1.2)$$

D'après l'équation (1.2), la différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur V_{sc} est de :

$$V_{sc} \equiv \phi_{sc}(0) - \phi_{sc}(W) = -\frac{eN_{sc}W^2}{2\epsilon_{sc}\epsilon_0}. \quad (1.3)$$

En l'absence d'une tension de polarisation V_G , la différence de potentiel V_{sc} aux bornes du semi-conducteur est associée à une courbure de bande eV_{FB} ². En d'autres termes, une tension de polarisation $V_G = V_{FB}$ doit être appliquée afin de contrecarrer la courbure de

1. Il est à noter qu'un facteur 2 a été oublié à l'équation du potentiel électrique dans le *Lüth (2010)*.
2. L'indice FB signifie *Flat-band* ; mot anglais utilisé pour indiquer l'absence de courbure de bande.

bande. Lors de l'application d'une tension de polarisation V_G , on aura :

$$V_G = V_{FB} + V_{sc} ,$$

ainsi, en substituant l'équation (1.3) dans l'équation ci-dessus, puis en isolant la largeur de la zone de déplétion W on trouve :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}\epsilon_0(V_{FB} - V_G)}{eN_{sc}}} .$$

La charge Q_{sc} emmagasinée dans le semi-conducteur est donnée par :

$$Q_{sc} \approx A\rho_{sc}W = A\sqrt{2\epsilon_{sc}\epsilon_0eN_{sc}(V_{FB} - V_G)} ,$$

où A est l'aire de l'interface métal–semi-conducteur. Connaissant Q_{sc} , il est possible d'obtenir la capacité électrique, donnée par la variation de la charge dQ_{sc} lors d'une variation de tension dV_G :

$$C \equiv \frac{dQ_{sc}}{dV_G} = A\sqrt{\frac{\epsilon_{sc}\epsilon_0eN_{sc}}{2(V_{FB} - V_G)}} .$$

Une reformulation de l'expression ci-dessus met en évidence une ressemblance avec la capacité électrique d'un condensateur à plaques parallèles séparées d'une distance W :

$$C = A\sqrt{\frac{\epsilon_{sc}\epsilon_0eN_{sc}}{2(V_{FB} - V_G)}} = \frac{A\epsilon_{sc}\epsilon_0}{W} . \quad (1.4)$$

1.1.3 Capacité électrique d'une structure MIS - substrat de type N

La démarche présentée ci-dessous se trouve partiellement dans *Hu (2009)* [26, p. 157-169]. La démarche est similaire à celle de la section 1.1.2 et permet d'obtenir une expression pour la capacité électrique d'une structure MIS. Le positionnement de l'axe z par rapport à la structure MIS est présenté à la Figure 1.2. L'équation de Poisson est encore une fois utilisée afin d'obtenir la largeur de la zone de déplétion W du semi-conducteur. De plus,

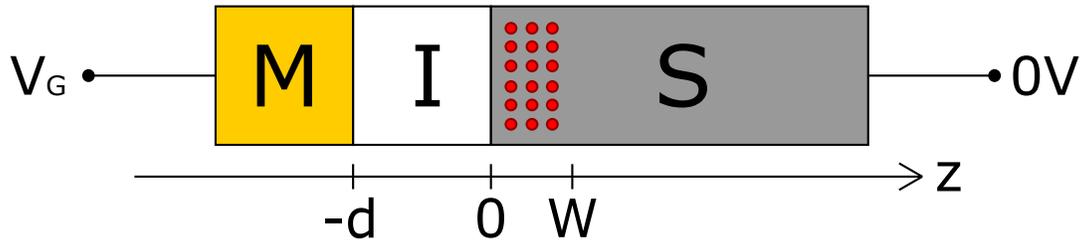


FIGURE 1.2 – Positionnement de l’axe z par rapport à la structure MIS. La structure MIS est composée d’un métal ($z < -d$), d’un isolant d’épaisseur d ($-d < z < 0$) et d’un semi-conducteur de type N ($z > 0$). La zone de déplétion du semi-conducteur est d’une largeur W . Le symbole \circ est utilisé pour représenter la charge d’espace. On y voit aussi la polarité des électrodes.

les indices i et sc sont utilisés afin de distinguer entre isolant et semi-conducteur.

Tout d’abord, le champ électrique $E_{sc}(z)$ et le potentiel électrique $\phi_{sc}(z)$ dans la zone de déplétion du semi-conducteur ont déjà été obtenus lors de la démarche pour le contact Schottky. On les retrouve respectivement aux équations (1.1) et (1.2) de la section 1.1.2. Ces équations sont valides pour $0 < z < W$.

Par la suite, on suppose qu’aucune charge n’est présente dans l’isolant ($\rho_i = 0$), c’est-à-dire pour $-d < z < 0$. Ceci fait en sorte qu’une intégration de l’équation de Poisson donne un champ électrique $E_i(z)$ constant :

$$E_i(z) = E_i(-d) ,$$

et qu’une seconde intégration donne un potentiel électrique $\phi_i(z)$ linéaire dans la couche isolante :

$$\phi_i(-d) - \phi_i(z) = E_i(-d)(z + d) .$$

Il est possible de connaître $E(z)$ et $\phi(z)$ à toute profondeur dans la structure MIS à l’aide de conditions aux frontières. Sachant que le champ de déplacement $D(z)$ et le potentiel électrique $\phi(z)$ doivent être continus à l’interface isolant–semi-conducteur ($z = 0$),

on trouve :

$$E(z) = \begin{cases} 0 & z < -d & \text{(Métal)} \\ -\frac{eN_{sc}W}{\epsilon_0 \epsilon_i} & -d < z < 0 & \text{(Isolant)} \\ -\frac{eN_{sc}(W-z)}{\epsilon_0 \epsilon_{sc}} & 0 < z < W & \text{(Semi-conducteur, déplétion)} \\ 0 & z > W & \text{(Semi-conducteur, bulk) ,} \end{cases}$$

$$\phi(z) - \phi(W) = \begin{cases} -\frac{eN_{sc}}{\epsilon_0} \left(\frac{W}{2\epsilon_{sc}} + \frac{d}{\epsilon_i} \right) W & z < -d & \text{(Métal)} \\ -\frac{eN_{sc}}{\epsilon_0} \left(\frac{W}{2\epsilon_{sc}} - \frac{z}{\epsilon_i} \right) W & -d < z < 0 & \text{(Isolant)} \\ -\frac{eN_{sc}}{\epsilon_0} \frac{(W-z)^2}{2\epsilon_{sc}} & 0 < z < W & \text{(Semi-conducteur, déplétion)} \\ 0 & z > W & \text{(Semi-conducteur, bulk) .} \end{cases}$$

Ici, le champ électrique est nul à l'extérieur des régions chargées ($E_{sc}(W) = 0$) et le potentiel électrique $\phi_{sc}(W)$ agit comme point de référence.

D'après l'équation ci-dessus, la différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur V_{sc} est la même que celle trouvée à l'équation (1.3), tandis que la différence de potentiel aux bornes de l'isolant V_i est :

$$V_i \equiv \phi(-d) - \phi(0) = -\frac{eN_{sc}Wd}{\epsilon_0 \epsilon_i} . \quad (1.5)$$

La courbure de bandes du semi-conducteur est de eV_{sc} et les bandes de l'isolant subissent une dénivellation de eV_i . Par définition, l'application d'une tension de polarisation $V_G = V_{FB}$ ramène à plat les bandes de l'isolant et du semi-conducteur. En appliquant une tension de polarisation V_G , on a :

$$V_G = V_{FB} + V_{sc} + V_i . \quad (1.6)$$

La différence de potentiel V_{FB} ne dépend pas de V_G , tandis que V_{sc} et V_i dépendent de V_G à travers la largeur de la zone de déplétion W .

En substituant les équations (1.3) et (1.5) dans (1.6), on obtient :

$$W^2 \left(-\frac{eN_{sc}}{2\epsilon_{sc}\epsilon_0} \right) + W \left(-\frac{eN_{sc}d}{\epsilon_i\epsilon_0} \right) + (V_{FB} - V_G) = 0 .$$

Il existe deux solutions à cette équation quadratique, toutefois seule la solution donnant un W positif est retenue. Ainsi, la zone de déplétion est décrite par la largeur suivante :

$$W = -\frac{\epsilon_{sc}}{\epsilon_i}d + \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{sc}}{\epsilon_i}d\right)^2 + \left(\frac{2\epsilon_{sc}\epsilon_0}{eN_{sc}}\right)(V_{FB} - V_G)} . \quad (1.7)$$

Connaissant la largeur de la zone de déplétion W , il est maintenant possible de trouver la capacité électrique de la structure MIS. Le circuit équivalent d'une structure MIS comporte deux condensateurs en série. L'un d'eux est attribué à l'isolant formant un condensateur à plaques parallèles (C_i), tandis que l'autre est attribué à la zone de déplétion (C_{sc}). La capacité électrique mesurée est donc donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{sc}} , \quad (1.8)$$

où C_i est définie comme :

$$\frac{1}{C_i} \equiv \frac{d}{A\epsilon_i\epsilon_0} .$$

Tel que vu à l'équation (1.4), la capacité électrique d'une zone de déplétion est analogue à celle d'un condensateur à plaques parallèles. En substituant l'équation (1.7) dans l'équation (1.4), on obtient :

$$\frac{1}{C_{sc}} = -\frac{1}{C_i} + \sqrt{\frac{1}{C_i^2} + \left(\frac{2(V_{FB} - V_G)}{A^2eN_{sc}\epsilon_{sc}\epsilon_0}\right)} . \quad (1.9)$$

Puis, en substituant l'équation (1.9) dans l'équation (1.8) on obtient une expression pour la capacité électrique de la structure MIS :

$$\frac{1}{C} = \sqrt{\frac{1}{C_i^2} + \left(\frac{2(V_{FB} - V_G)}{A^2eN_{sc}\epsilon_{sc}\epsilon_0}\right)} . \quad (1.10)$$

On remarque qu'en reformulant l'équation (1.10), il est possible de retrouver une forme similaire à l'équation (1.4) d'un contact Schottky :

$$\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_i^2}\right)^{-1/2} = A\sqrt{\frac{\epsilon_{sc}\epsilon_0 e N_{sc}}{2(V_{FB} - V_G)}}. \quad (1.11)$$

Par contre, la capacité C_i doit être connue. Tout comme l'équation (1.4), l'expression ci-dessus n'est valide que lorsque le dispositif est en régime de déplétion.

On peut tracer l'allure d'une courbe C-V à l'aide de l'équation (1.10) pour le régime de déplétion, ainsi qu'une expression en régime d'accumulation et d'inversion donnée par *Hu (2009)* [26, p. 157-171]. On obtient alors la courbe présentée à la Figure 1.3 qui montre qu'en régime de déplétion et avec la polarité des électrodes présentée à la Figure 1.2, la capacité augmente vers les tensions de polarisation positives. De plus, avec ce modèle simple, la capacité forme un plateau aux régimes d'inversion et d'accumulation. Puisque notre montage expérimental utilise une fréquence test élevée pour effectuer les mesures de capacité, le régime d'inversion a volontairement été présenté pour de hautes fréquences. De plus, l'allure de courbes C-V sera discutée lors de l'analyse de données (*cf* section 3.1.4), justifiant ainsi la pertinence de la Figure 1.3.

Bref, pour le contact Schottky ainsi que la structure MIS, on remarque que la capacité électrique dépend de la concentration d'impuretés ionisées N_{sc} présentes dans la zone de déplétion du semi-conducteur. L'occupation des pièges influence la concentration N_{sc} et son évolution temporelle dicte l'allure du signal capacitif. Il est donc important de s'attarder à la dépendance temporelle de l'occupation des pièges causée par les impulsions de tension de polarisation.

1.1.4 Origine du signal exponentiel

En DLTS, le système n'est pas constamment à l'état d'équilibre, car le dispositif est perturbé périodiquement par des impulsions électriques. Tel qu'illustré à la Figure 1.4, le dispositif doit récupérer suite à une impulsion. Ceci donne lieu à un transitoire capacitif, signal d'intérêt en DLTS. Ceux-ci sont expliqués par une modification de W , à travers la

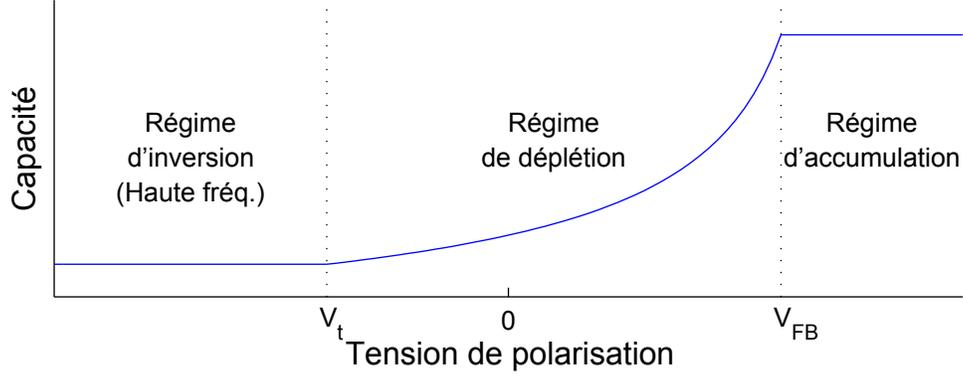


FIGURE 1.3 – Courbe C-V d’une structure MIS sur substrat de type N. Le seuil d’inversion est identifié par V_t , tandis que V_{FB} est la tension de polarisation annulant toute courbure de bandes. L’allure présentée pour le régime d’inversion correspond à une mesure effectuée à l’aide d’une fréquence test élevée [26, p. 170-171]. En accumulation, la capacité équivaut à C_i , la capacité attribuée à l’isolant de la structure MIS.

concentration d’impuretés ionisées N_{sc} . Cette dernière est reliée à l’occupation des pièges :

$$N_{sc}(t) = N_D - n_T(t) , \quad (1.12)$$

où N_D est la concentration de dopants ionisés tandis que $n_T(t)$ est la concentration de pièges ionisés. L’occupation des pièges joue donc sur la concentration de charges présentes dans la zone de déplétion.

La section 1.1.4 présente une démarche afin de connaître la dépendance temporelle de l’occupation des pièges $n_T(t)$. Cette démarche se trouve partiellement dans *Schroder (2006)* [27, p. 253-259] et dans *Pierret (2002)* [28, p. 141-144]. Tel que vu aux équations (1.4) et (1.11), la capacité électrique d’un contact Schottky et d’une structure MIS dépend de N_{sc} de la manière suivante :

$$C \propto \sqrt{N_{sc}} . \quad (1.13)$$

À partir des équations (1.12) et (1.13), on voit que la capacité prend la forme suivante :

$$C(t) = C_0 \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_D}} , \quad (1.14)$$

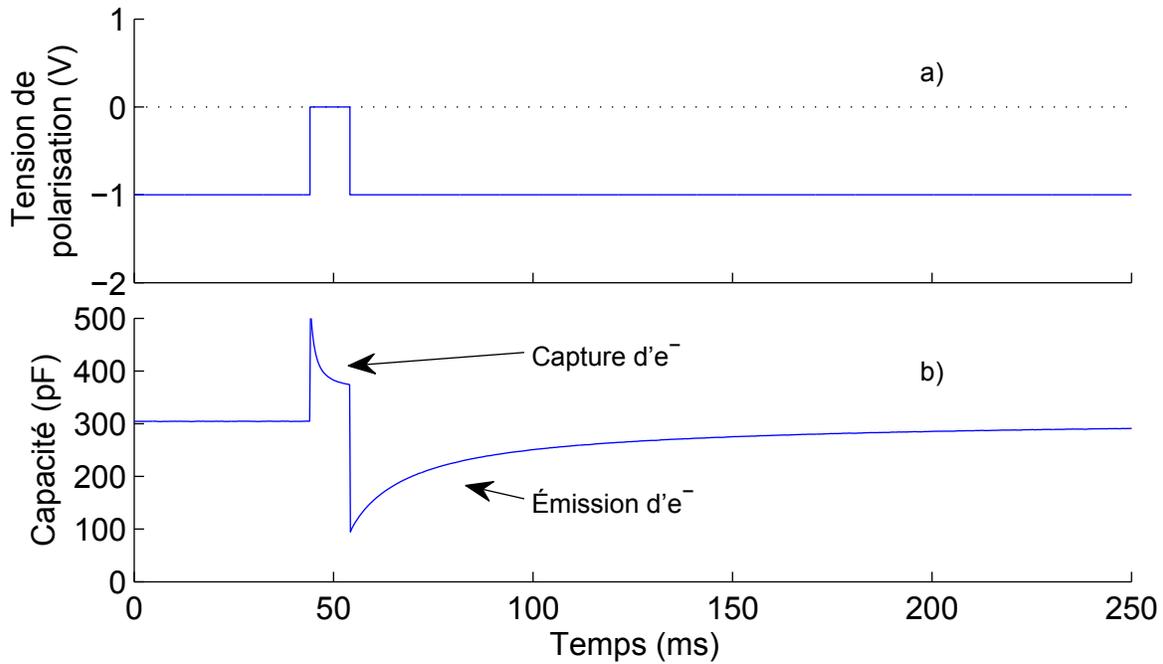


FIGURE 1.4 – Allure du signal capacitif lors d’une impulsion de tension de polarisation en DLTS. **a)** Allure de l’impulsion de tension de polarisation. **b)** Signal capacitif résultant de l’impulsion, tel que mesuré sur un échantillon de validation (*cf* section 2.2.3). La partie du signal qui est d’intérêt en DLTS est le transitoire associé à l’émission d’électrons par les pièges.

où C_0 est la valeur vers laquelle tend la capacité électrique lorsque la polarisation est inverse. Cette expression peut être simplifiée en supposant que la concentration de niveaux profonds N_T est beaucoup plus petite que la concentration de dopants ($N_D \gg N_T \geq n_T$), ce qui est généralement le cas. Ceci permet de négliger les termes d’ordre supérieur du développement en série de Taylor de l’équation (1.14), donnant ainsi :

$$C \approx C_0 \left(1 - \frac{n_T}{2N_D} \right). \quad (1.15)$$

L’équation (1.15) présente la relation entre la capacité électrique et la concentration de pièges occupés n_T . La dépendance temporelle de l’occupation n_T est obtenue à l’aide d’un modèle relativement simple : le modèle de génération et recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH). Ce modèle permet d’expliquer la génération et la recombinaison non radiative des porteurs de charge en présence de pièges [29, 30]. Dans ce modèle, les pièges jouent

le rôle de **centre de recombinaison**, car ils favorisent la recombinaison des porteurs de charge.

La Figure 1.5 présente les quatre processus du modèle SRH qui altèrent l'occupation des pièges : la **capture d'électrons**, l'**émission d'électrons**, la **capture de trous** et l'**émission de trous**.

Il est clair que la variation de l'occupation des pièges (dn_T/dt) est dictée par la capture et l'émission des porteurs de charge. Comme la capture et l'émission ont pour effet de faire varier la concentration des porteurs de charge (n et p), l'occupation peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dn_T}{dt} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} ,$$

où n et p sont respectivement les concentrations d'électrons et de trous, et n_T est la concentration de pièges occupés par un électron. Il existe aussi une équation similaire pour p_T , la concentration de pièges occupés par un trou. Toutefois afin d'alléger le texte la démarche est seulement effectuée pour les pièges à électrons.

Soient e_n et e_p les taux d'émission d'électrons et de trous, $c_n n$ et $c_p p$ les taux de capture d'électrons et de trous, la variation de n et p peut être exprimée à l'aide d'un **terme d'émission** ($e_n n_T$) et d'un **terme de capture** ($c_n n p_T$) de porteurs de charge :

$$\begin{aligned} \frac{dn_T}{dt} &= \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} \\ &= (e_p p_T - c_p p n_T) - (e_n n_T - c_n n p_T) \\ &= -(c_p p + e_n) n_T + (e_p + c_n n) p_T \\ &= -(c_n n + e_n + c_p p + e_p) n_T + (c_n n + e_p) N_T , \end{aligned} \tag{1.16}$$

où $N_T \equiv n_T + p_T$ est la concentration de pièges.

Afin de simplifier cette équation différentielle, on suppose que n et p sont indépendants du temps. Cette supposition s'appuie sur le fait que les concentrations n et p sont faibles dans la zone de déplétion et qu'ils ne varient que très peu dans le restant du

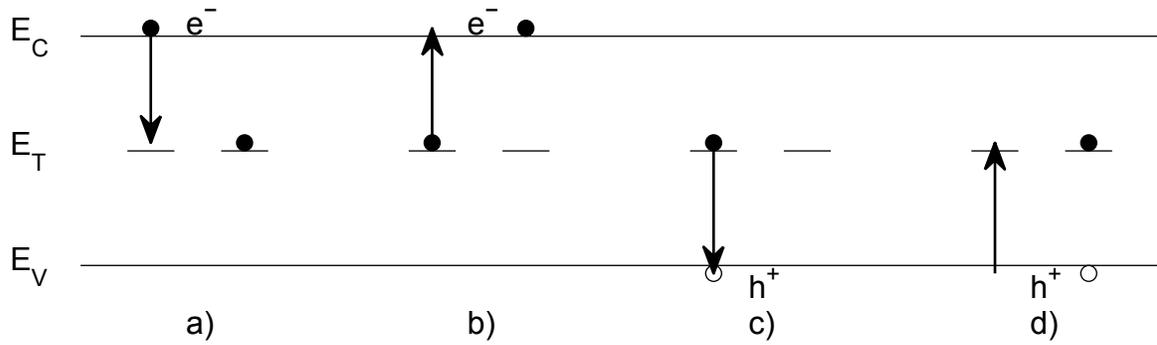


FIGURE 1.5 – Processus de génération et recombinaison du modèle SRH (avant/après). De gauche à droite : **a)** la capture d'électrons, **b)** l'émission d'électrons, **c)** la capture de trous et **d)** l'émission de trous. Les électrons (e^-) sont représentés par un symbole plein (\bullet), tandis que les trous (h^+) sont représentés par un symbole vide (\circ). (Figure d'après *Shockley (1952)* [29])

semi-conducteur [27, p. 256]. Ainsi, l'équation (1.16) prend la forme suivante :

$$\frac{dn_T}{dt} \approx -\alpha n_T + \beta, \quad (1.17)$$

où α et β sont indépendants du temps, et correspondent à $\alpha \equiv (c_n n + e_n + c_p p + e_p)$ et $\beta \equiv (c_n n + e_p) N_T$. La solution de l'équation (1.17) est :

$$n_T(t) \approx n_T(0) e^{-t/\tau} + \frac{c_n n + e_p}{c_n n + e_n + c_p p + e_p} N_T (1 - e^{-t/\tau}), \quad (1.18)$$

où la durée de vie τ de l'exponentielle est donnée par :

$$\tau = \frac{1}{c_n n + e_n + c_p p + e_p}. \quad (1.19)$$

Les équations (1.18) et (1.19) peuvent être simplifiées en tenant compte des conditions dans lesquelles les mesures DLTS sont effectuées. Par exemple, un semi-conducteur de type N comporte très peu de trous ($n \gg p$). De plus, si le piège se trouve plus près de la bande de conduction que de la bande de valence, celui-ci aura plutôt tendance à capturer et émettre des électrons que des trous ($e_n \gg e_p$, $c_n \gg c_p$). De ce fait, les termes $c_p p$ et e_p peuvent être négligés et la durée de vie de l'exponentielle devient $\tau \approx 1/(c_n n + e_n)$. Ainsi

l'équation (1.18) prend la forme suivante :

$$n_T(t) \approx n_T(0)e^{-t/\tau} + \frac{c_n n}{c_n n + e_n} N_T (1 - e^{-t/\tau}) . \quad (1.20)$$

De plus, tel que montré à la Figure 1.4a), la tension de polarisation est inverse avant l'impulsion, elle passe à 0 V durant l'impulsion et redevient inverse après l'impulsion. Durant l'impulsion, la capture d'électrons domine jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre le taux de capture et le taux d'émission d'électrons. Lorsque cet équilibre est atteint, presque tous les pièges sont occupés par des électrons ($n_T(0) \approx N_T$). Suite à l'impulsion, l'émission d'électrons domine sur la capture d'électrons ($e_n \gg c_n n$). La capture est moins probable puisque les électrons sont balayés hors de la zone de déplétion par la tension appliquée. La durée de vie de l'exponentielle durant l'émission de porteurs de charge devient :

$$\tau \approx 1/e_n , \quad (1.21)$$

et l'occupation des pièges donnée par l'équation (1.20) devient :

$$n_T(t) \approx n_T(0)e^{-t/\tau} . \quad (1.22)$$

Puis, en substituant l'équation (1.22) dans l'équation (1.15), on obtient :

$$\begin{aligned} C(t) &\approx C_0 \left(1 - \frac{n_T(0)}{2N_D} e^{-t/\tau} \right) , \\ C(t) &\approx C_0 - \Delta C_0 e^{-t/\tau} , \end{aligned} \quad (1.23)$$

où ΔC_0 est une constante indépendante de t et τ , mais qui dépend de T et V_G . L'équation (1.23) montre que l'allure du transitoire capacitif associé à l'émission de porteurs de charge prend la forme d'une exponentielle décroissante. Rappelons que pour en arriver à l'équation (1.23), il a été supposé que :

1. La concentration de niveaux profonds N_T est beaucoup plus petite que la concentration de dopants ($N_D \gg N_T \geq n_T$).
2. Les concentrations n et p sont indépendantes du temps.

3. $n \gg p$ puisque le semi-conducteur est de type N.
4. Le piège se trouve plus près de la bande de conduction que de la bande de valence, il aura plutôt tendance à capturer et à émettre des électrons que des trous ($e_n \gg e_p$ et $c_n \gg c_p$).
5. Suite à l'impulsion, l'émission d'électrons domine sur la capture d'électrons ($e_n \gg c_n n$).

Une remise en question de la validité de ces suppositions est effectuée lors de l'analyse des données.

1.1.5 Dépendance en température du taux d'émission des porteurs de charge

La section 1.1.4 a permis de démontrer l'allure exponentielle du signal capacitif tout en introduisant des taux de capture ($c_n n$ et $c_p p$) et d'émission (e_n et e_p) de porteurs de charge. Ces taux jouent un rôle quant à l'allure du signal capacitif puisqu'ils sont présents à l'équation (1.19) qui décrit la durée de vie τ du transitoire. La démarche présentée ci-dessous se trouve partiellement dans *Schroder (2006)* [27, p. 260-262] et dans *Pierret (2002)* [28, p. 144-146], et porte sur les taux de capture et d'émission de porteurs de charge.

Les coefficients de capture c_n et c_p sont décrits à l'aide d'une section efficace de capture (σ_n et σ_p) ainsi que de la vitesse thermique v_{th} des porteurs de charge :

$$c_n = \sigma_n v_{th} , \quad (1.24)$$

où la vitesse thermique est donnée par :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}} , \quad (1.25)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et m^* est la masse effective des porteurs de charge.

Afin d'obtenir une expression pour les taux d'émission e_n et e_p , on suppose qu'à l'équilibre, tout processus doit être balancé par un processus inverse. En d'autres termes, le taux

d'émission doit être contrebalancé par le taux de capture. Ainsi, il n'y a aucune variation de la concentration de porteurs de charge à l'équilibre ($dn/dt = 0$ et $dp/dt = 0$) et l'on peut écrire :

$$0 = \frac{dn}{dt} = e_{n0}n_{T0} - c_{n0}n_0p_{T0} ,$$

$$e_{n0}n_{T0} = c_{n0}n_0(N_{T0} - n_{T0}) .$$

Ici, l'indice 0 est utilisé pour signifier que le système est à l'équilibre. La fraction des pièges occupés (n_T/N_T) est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E_T)$:

$$\frac{n_T}{N_T} = f(E_T) \equiv \frac{1}{1 + e^{(E_T - \mu)/k_B T}} ,$$

où E_T correspond au niveau d'énergie du piège et μ est le potentiel chimique. À l'aide de cette fraction, l'équation d'équilibre présentée plus tôt peut être réécrite comme :

$$e_{n0} = c_{n0}n_0 \left(\frac{N_{T0}}{n_{T0}} - 1 \right) ,$$

$$e_{n0} = c_{n0}n_0 e^{(E_T - \mu)/k_B T} .$$

La concentration d'électrons est donnée par $n = n_i e^{(\mu - \mu_i)/k_B T}$ [31, p. 581], où μ_i est le potentiel chimique intrinsèque. De plus, la concentration intrinsèque d'électrons n_i est donnée par $n_i = N_C e^{-(E_C - \mu_i)/k_B T}$ [32, p. 573], où E_C est la plus basse énergie de la bande de conduction et N_C est la concentration effective d'états à $E = E_C$. L'équation ci-dessus du taux d'émission e_{n0} devient alors :

$$e_{n0} = c_{n0}N_C e^{-(E_C - E_T)/k_B T} .$$

Cette équation n'est valide que lorsque le système est à l'équilibre. Rappelons que l'équation recherchée doit être valide hors équilibre, puisque la présence de transitoires capacitifs indique justement que le système est hors équilibre. On suppose que les coefficients de capture et d'émission obtenus pour un système à l'équilibre restent les mêmes lorsque

le système est hors équilibre. Cette supposition est couramment utilisée et est nécessaire afin d'obtenir une des équations fondamentales en DLTS [27, p. 261]. Notons que cette supposition est justifiable dans la limite où le système se trouve près de l'état d'équilibre. Bref, ceci permet de laisser tomber les indices 0 présents à la dernière équation et d'obtenir une expression valide hors équilibre :

$$e_n = c_n N_C e^{-(E_C - E_T)/k_B T} . \quad (1.26)$$

On peut effectuer un développement similaire afin d'obtenir des expressions pour les pièges à trous (e_p et c_p). Les coefficients de capture et les taux d'émission de porteurs de charge obtenus sont les suivants :

$$\begin{aligned} c_n &= \sigma_n v_{th} & e_n &= \sigma_n v_{th} N_C e^{-(E_C - E_T)/k_B T} \\ c_p &= \sigma_p v_{th} & e_p &= \sigma_p v_{th} N_V e^{-(E_T - E_V)/k_B T} . \end{aligned}$$

La concentration d'états N_C est donnée par [25, p. 214] :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} , \quad (1.27)$$

où h est la constante de Planck. À l'aide des équations (1.24) et (1.26), la durée de vie τ donnée par l'équation (1.21) peut être réécrite comme :

$$\tau = \frac{1}{e_n} = \frac{e^{(E_C - E_T)/k_B T}}{\sigma_n v_{th} N_C} . \quad (1.28)$$

Certains termes de l'équation (1.28) dépendent de la température. Bien que ce ne soit parfois pas le cas, il est généralement supposé que la section efficace de capture σ_n est indépendante de la température. De plus, les équations (1.25) et (1.27) montrent que la vitesse thermique possède une dépendance $v_{th} \propto T^{1/2}$ tandis que la concentration d'états électroniques possède une dépendance $N_C \propto T^{3/2}$. Afin de mettre en évidence la dépendance en température, on introduit astucieusement une constante b indépendante de la

température tel que :

$$\frac{1}{e^b} \equiv \frac{\sigma_n v_{th} N_C}{T^2} = \sigma_n m^* 2\sqrt{3} (2\pi)^{3/2} \frac{k_B^2}{h^3} . \quad (1.29)$$

Ceci fait en sorte que l'on peut réécrire l'équation (1.28) comme :

$$\tau T^2 = e^b e^{E_A/k_B T} , \quad (1.30)$$

où l'énergie d'activation du piège E_A correspond à $E_A \equiv E_C - E_T$ pour les pièges à électrons et $E_A \equiv E_T - E_V$ pour les pièges à trous. Comme cette équation prend la forme d'une loi d'Arrhénius, il est pratique de la reformuler afin d'avoir accès à l'énergie d'activation E_A . En prenant le logarithme naturel de l'équation (1.30) on obtient :

$$\ln(\tau T^2) = b + \frac{E_A}{k_B T} . \quad (1.31)$$

On voit sous cette forme qu'en traçant $\ln(\tau T^2)$ en fonction de $1/k_B T$ on obtient une droite de pente E_A et d'ordonnée à l'origine b , où b dépend de la section efficace de capture σ_n tel que vu à l'équation (1.29). Rappelons que pour en arriver à l'équation (1.31), il a été supposé que :

1. À l'équilibre, le taux d'émission est contrebalancé par le taux de capture, ce qui implique qu'il n'y a aucune variation de la concentration de porteurs de charge ($dn/dt = 0$ et $dp/dt = 0$).
2. Les coefficients de capture (c_n et c_p) et les taux d'émission (e_n et e_p) obtenus à l'équilibre sont aussi valides lorsque le système se trouve près de l'équilibre.
3. Les sections efficaces de capture σ_n et σ_p ne dépendent pas de la température.

Une remise en question de la validité de ces suppositions est effectuée lors de l'analyse des données.

1.1.6 Approche thermodynamique du taux d'émission des porteurs de charge

Il a été montré par une approche thermodynamique que l'équation (1.28) ne devrait pas comporter une énergie E_A , mais plutôt une énergie libre de Gibbs ΔG [33] [27, p. 293-294] :

$$\tau = \frac{e^{\Delta G_n/k_B T}}{\sigma_n v_{th} N_C}, \quad (1.32)$$

où ΔG_n est l'énergie libre que l'on doit fournir à un électron piégé afin de le faire passer à la bande de conduction. Sachant que $\Delta G_n = \Delta H_n - T\Delta S_n$, on se rend compte qu'un facteur entropique X_n est introduit à l'équation :

$$\tau = \frac{e^{\Delta H_n/k_B T}}{\sigma_n X_n v_{th} N_C}, \quad (1.33)$$

où ΔH_n est l'enthalpie que l'on doit fournir à un électron piégé afin de le faire passer à la bande de conduction, le facteur entropique X_n est donné par $X_n = e^{\Delta S_n/k_B}$ et ΔS_n est la variation d'entropie liée à l'émission de l'électron du piège jusqu'à la bande de conduction.

Par cette approche, une extraction de E_A et σ_n à partir d'un graphique d'Arrhénius donne l'enthalpie ΔH_n et la section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$. Il est estimé que le facteur entropique X_n peut facilement correspondre à des valeurs de 10 à 100 [27, p. 294], faussant ainsi la valeur de σ_n de 1 à 2 ordres de grandeur. Bref, il est important de retenir que lorsqu'obtenue par graphique d'Arrhénius, la section efficace de capture est accompagnée d'un facteur entropique X_n .

1.1.7 Analyse des données DLTS

Afin d'extraire E_A et $\sigma_n \cdot X_n$ pour un piège donné, l'équation (1.31) montre que l'on doit connaître plusieurs valeurs de $\tau(T)$ associées à des températures T . Toutes les méthodes d'analyse de données DLTS ont pour but d'obtenir la durée de vie $\tau(T)$ du transitoire exponentiel. Il est possible que le signal capacitif soit décrit par une superposition de plusieurs fonctions exponentielles. Ainsi, les méthodes d'analyse utilisées doivent être en

mesure de tirer la durée de vie τ de chaque composante exponentielle. Les méthodes utilisées dans le cadre de ce mémoire sont présentées aux sections 1.1.7.1 et 1.1.7.2. Mises à part celles-ci, d'autres méthodes ont été testées, toutefois elles n'ont pas été utilisées lors de l'analyse présentée au Chapitre 3. Une de ces méthodes est présentée à l'annexe I.

1.1.7.1 Analyse DLTS conventionnelle

La technique décrite par *D. V. Lang* en 1974 [23] permet d'obtenir rapidement l'énergie d'activation E_A de tous les niveaux profonds en évitant d'acquérir les signaux capacitifs en entier. Cette méthode dite **conventionnelle** est expliquée plus en détail ci-dessous à l'aide de la Figure 1.6.

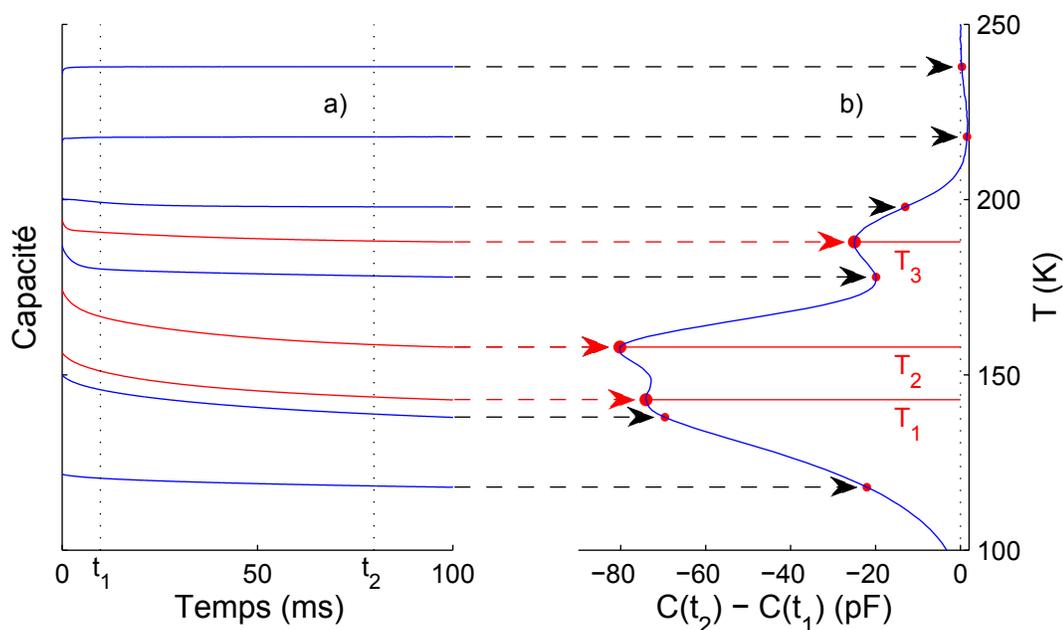


FIGURE 1.6 – Explication de la forme des spectres DLTS. **a)** Évolution du transitoire exponentiel en fonction de la température; grand τ à basse température et petit τ à haute température. **b)** Allure du spectre DLTS ($C(t_1) - C(t_2)$) pour une *fenêtre de temps* dictée par les temps t_1 et t_2 ($\tau_{max} \approx 33,4$ ms). Toutes données présentées sont le résultat d'une mesure DLTS sur un échantillon de validation (*cf* section 2.2.3). (Figure d'après *D. V. Lang (1974)* [23]).

Tout d'abord, on choisit la **fenêtre de temps**, c'est-à-dire 2 temps, t_1 et t_2 , sur le transitoire capacitif $C(t)$ tel que $t_1 < t_2$. Une multitude de combinaisons de t_1 et t_2

peuvent être choisies et chacune est sensible à une valeur donnée de la durée de vie τ . Pour une *fenêtre de temps* donnée, un spectre DLTS est obtenu en effectuant la soustraction $C(t_2) - C(t_1)$ à plusieurs températures. En présence de pièges, le spectre DLTS comporte au moins un maximum et il est possible de démontrer que le spectre passe par un maximum lorsque $\tau \sim t_2 - t_1$. Cette démonstration est effectuée ci-dessous. D'après la forme de l'équation(1.23) pour la capacité électrique $C(t)$, le spectre DLTS est donné par :

$$C(t_2) - C(t_1) = \Delta C_0(e^{-t_1/\tau} - e^{-t_2/\tau}) . \quad (1.34)$$

Par définition, la dérivée du spectre DLTS présenté à l'équation (1.34) doit être nulle aux maxima, ce qui donne :

$$0 = \left. \frac{d}{dT} (C(t_2) - C(t_1)) \right|_{\tau=\tau_{max}} , \quad (1.35)$$

$$t_1 e^{-t_1/\tau_{max}} = t_2 e^{-t_2/\tau_{max}} .$$

En prenant le logarithme naturel de l'équation (1.35) et en isolant τ_{max} , on obtient :

$$\tau_{max} = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2/t_1)} . \quad (1.36)$$

Sachant que le spectre DLTS passe par un maximum à une température $T = T_{max}$, la durée de vie associée à cette température est de $\tau = \tau_{max}$, telle que définie à l'équation (1.36). Ainsi, puisque le spectre DLTS présenté à la Figure 1.6 comporte des maxima aux températures T_1 , T_2 et T_3 , une seule *fenêtre de temps* permet d'ajouter 3 points au graphique d'Arrhénius. Comme la valeur de τ_{max} est dictée par le choix des temps t_1 et t_2 , il est nécessaire de définir plus d'une *fenêtre de temps* afin d'ajouter assez de points au graphique d'Arrhénius pour qu'il soit possible de tirer l'énergie d'activation. Notons qu'un graphique d'Arrhénius obtenu pour les données présentées à la Figure 1.6 se trouve à la section 2.2.3 (*cf* Figure 2.5).

D'après l'équation (1.36), plusieurs combinaisons de temps t_1 et t_2 peuvent donner la même valeur τ_{max} . Au final, c'est la valeur τ_{max} qui importe et non le choix de t_1 et t_2 .

Toutefois, *D.V. Lang* suggère de définir les temps t_1 et t_2 tels que $t_2 = F \cdot t_1$, où F est une constante définie pour toutes les *fenêtres de temps* [23]. Une telle relation entre t_1 et t_2 permet d'assurer que l'allure des pics ne vont pas trop changer selon les valeurs de τ_{max} , facilitant le suivi d'un pic d'une *fenêtre de temps* à l'autre. L'appareil DLTS utilisé à l'UdeM, un *Basic DLTS Unit* de la compagnie *Sula Technologies*, possède une relation entre τ_{max} et t_1 donnée par $\tau_{max} = 4.3 \cdot t_1$, ce qui équivaut à une relation $t_2 \approx 11.5 \cdot t_1$ entre les temps t_1 et t_2 .

De nos jours, les ordinateurs sont beaucoup plus puissants qu'au moment de la parution de l'article de *D.V. Lang*. L'idée derrière cet article est de tirer les énergies d'activation E_A à partir du moins de données possible : on ne s'intéressait qu'au spectre DLTS $C(t_1) - C(t_2)$ et non à l'entièreté du transitoire $C(t)$. Ayant la possibilité de numériser tous les transitoires, il est pertinent de le faire puisque plus d'une méthode d'analyse peut être utilisée sur les données brutes. La technique des *fenêtres de temps* décrite plus haut reste pertinente comme méthode d'analyse et peut être appliquée sur des données numérisées. Un très grand nombre de *fenêtres de temps* peuvent être définies par ordinateur, ce qui rend l'analyse beaucoup plus efficace. De plus, plusieurs valeurs de la constante F reliant t_2 à t_1 peuvent être choisies, augmentant ainsi la quantité de données qui se retrouvent au final sur le graphique d'Arrhénius.

1.1.7.2 Laplace DLTS

À la section 1.1.7.1, il est supposé que le transitoire capacitif est composé d'une somme d'exponentielles décroissantes, comportant autant de termes qu'il existe de niveaux profonds distincts :

$$f(t) = \sum_{n=1}^N A_n e^{-\lambda_n t} , \quad (1.37)$$

où $f(t)$ correspond au signal capacitif mesuré, N est le nombre total de composantes exponentielles, A_n est l'amplitude de la $n^{\text{ième}}$ composante et λ_n est le taux de décroissance de la $n^{\text{ième}}$ composante exponentielle. Cependant, le signal capacitif peut aussi être représenté par un spectre continu $S(\lambda)$. Pour ce faire, la somme de l'équation (1.37) est remplacée par une intégrale :

$$f(t) = \int_a^b S(\lambda)e^{-\lambda t}d\lambda , \quad (1.38)$$

où $S(\lambda)$ est un spectre continu qui dicte l'amplitude des composantes exponentielles présentes dans le signal $f(t)$.

L'équation (1.38) correspond à la transformée de Laplace du spectre $S(\lambda)$. Ce spectre contient l'information recherchée, c'est-à-dire les principales valeurs de λ qui contribuent au signal capacitif. Une façon d'obtenir le spectre $S(\lambda)$ est d'effectuer la transformée inverse de Laplace du signal capacitif $f(t)$. Toutefois, il n'existe pas de solution unique à cette transformée inverse. Ceci résulte entre autres de la présence de bruit sur le signal $f(t)$ que l'on veut inverser [34]. Il existe tout de même des routines capables approximer la transformée inverse de Laplace. Une seule routine a été utilisée lors de l'analyse des données au Chapitre 3, il s'agit de la routine **CONTIN** de *S.W. Provencher* [35, 36]. Celle-ci permet de résoudre par inversion les équations intégrales de Fredholm du premier type :

$$f(t) = \int_a^b K(\lambda, t)S(\lambda)d\lambda . \quad (1.39)$$

On remarque que lorsque $K(\lambda, t) \equiv e^{-\lambda t}$, on retombe sur l'équation (1.38) correspondant à la transformée inverse de Laplace. La routine *CONTIN* utilise une méthode similaire à la méthode des moindres carrés afin d'obtenir le spectre **continu** $S(\lambda)$, il s'agit de la régularisation Tikhonov. Afin de faciliter l'explication de cette méthode, l'équation (1.38) est réécrite sous la forme d'un opérateur $F(\lambda, t)$ agissant sur le spectre $S(\lambda)$:

$$F(\lambda, t)S(\lambda) \equiv \int_a^b K(\lambda, t)S(\lambda)d\lambda . \quad (1.40)$$

La méthode des moindres carrés cherche à minimiser une expression de la forme suivante :

$$\sum_i \left(\frac{f(t_i) - F(\lambda, t_i)S(\lambda)}{\sigma_i} \right)^2 ,$$

où σ_i correspond aux incertitudes sur les valeurs mesurées $f(t_i)$. La routine *CONTIN*

cherche à minimiser une expression similaire, mais comportant un terme additionnel :

$$\sum_i \left(\left(\frac{f(t_i) - F(\lambda, t_i)S(\lambda)}{\sigma_i} \right)^2 + \alpha^2 (r - RS(\lambda))^2 \right), \quad (1.41)$$

où R est un opérateur agissant sur le spectre $S(\lambda)$, tandis que r et α sont des paramètres de régularisation. Le second terme de l'équation (1.41) permet d'imposer des amplitudes positives au spectre $S(\lambda)$ (non-négativité), et permet d'utiliser le *principe de parcimonie*³, favorisant les solutions les plus lisses et possédant le moins de pics. L'opérateur R peut prendre plusieurs formes selon le problème que l'on veut résoudre. Si l'on cherche à favoriser les solutions $S(\lambda)$ les plus lisses, il est possible d'y arriver en choisissant un opérateur agissant comme une dérivée :

$$RS(\lambda) \equiv \frac{dS(\lambda)}{d\lambda} .$$

Toutes ces restrictions aident *CONTIN* à réduire le nombre de solutions qui satisfont l'équation (1.41) et une seule solution est choisie par la routine, portant la mention *Chosen Solution*. Le fichier de sortie comporte tout de même quelques autres solutions qui peuvent être valides et il est suggéré de les examiner [37, section 3.6.8]. Dans le cadre de ce mémoire, seules les solutions choisies par *CONTIN* étaient gardées pour le graphique d'Arrhénius. Le code source de *CONTIN* (en *Fortran*) ainsi qu'une version exécutable en *Microsoft Windows* sont disponibles à partir du site Internet de *S.W. Provencher* (<http://s-provencher.com/>).

Avant d'être utilisée pour l'analyse de donnée, la routine *CONTIN* a été testée sur un transitoire fabriqué à partir de deux composantes exponentielles $\lambda_1 = 20 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_2 = 50 \text{ s}^{-1}$ de même amplitude. Tel que vu à la Figure 1.7, cette routine est excellente pour identifier les taux de décroissance λ_1 et λ_2 , même en présence de bruit sur le transitoire. Toutefois, elle semble avoir un peu de difficulté à bien identifier l'amplitude de ces composantes exponentielles. Heureusement, l'amplitude n'est pas un paramètre d'intérêt pour nos analyses. On remarque aussi qu'en minimisant le bruit sur le transitoire il est plus facile de

3. Aussi connu sous le nom de *rasoir d'Ockham*.

distinguer les deux composantes. Pour cette raison, chaque transitoire est moyenné 47x lors de l'analyse des données au Chapitre 3.

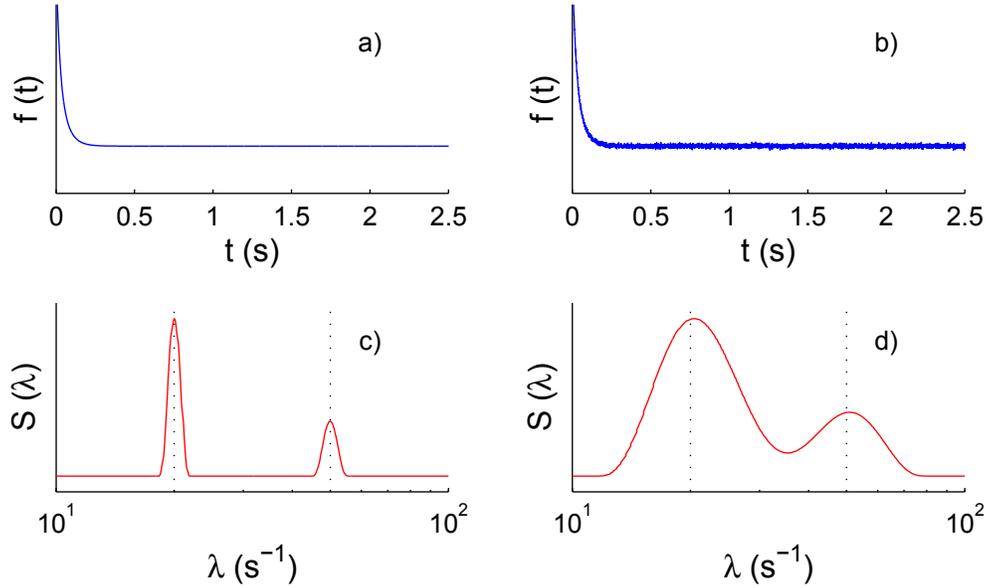


FIGURE 1.7 – Application de la routine *CONTIN* sur transitoires fabriqués. **a)** Transitoire comportant deux composantes exponentielles $\lambda_1 = 20 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_2 = 50 \text{ s}^{-1}$ de même amplitude. **b)** Transitoire présenté en **a)** après ajout de bruit aléatoire. **c)** Spectre $S(\lambda)$ du transitoire présenté en **a)** obtenu par *CONTIN*. **d)** Spectre $S(\lambda)$ du transitoire présenté en **b)** obtenu par *CONTIN*. Les traits pointillés en **c)** et en **d)** indiquent les taux de décroissance utilisés pour fabriquer le transitoire ($\lambda_1 = 20 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_2 = 50 \text{ s}^{-1}$).

1.1.8 Effet d'une haute résistivité sur les mesures de capacité électrique

Lors de mesures effectuées sur une structure MIS, il est parfois supposé que le circuit équivalent ne comporte qu'un condensateur. Dépendamment de la résistivité de l'échantillon en question, il pourrait être plus réaliste de le représenter à l'aide d'une résistance R_s en série avec un condensateur C_s comme à la Figure 1.8a). Certains appareils agissent comme s'ils mesuraient la capacité électrique C_s d'un tel circuit en série [27, p. 83] (*cf* Figure 1.8a)). D'autres agissent plutôt comme s'ils mesuraient la capacité électrique C_p d'un circuit comportant un condensateur C_p en parallèle avec une résistance R_p [27, p. 83] [38], présenté à la Figure 1.8b). Notre appareil DLTS fait partie de cette deuxième catégorie et

s'attend à mesurer la capacité C_p .

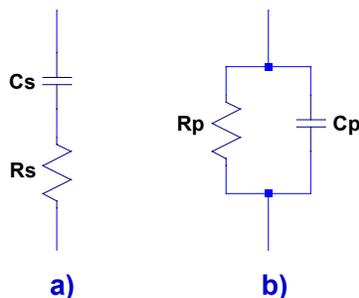


FIGURE 1.8 – Circuits équivalents considérés lors de mesures de capacité électrique. **a)** Circuit équivalent d'une structure MIS. **b)** Circuit équivalent supposé par notre appareil de mesure.

Dans certaines conditions de mesures, la valeur C_p obtenue par l'appareil de mesure peut s'avérer erronée. Ceci peut être démontré en examinant les impédances Z_s et Z_p des deux circuits équivalents présentés à la Figure 1.8. Celles-ci sont données par :

$$\begin{aligned} Z_s &= R_s - \frac{j}{2\pi f C_s} , \\ \frac{1}{Z_p} &= \frac{1}{R_p} + j2\pi f C_p , \end{aligned} \tag{1.42}$$

où l'unité imaginaire j est donnée par $j \equiv \sqrt{-1}$ et f est la fréquence test de l'appareil mesurant la capacité électrique. En égalisant les impédances Z_s et Z_p présentées à l'équation (1.42), les parties réelle et imaginaire donnent respectivement :

$$\begin{aligned} R_p &= R_s(1 + Q^2) , \\ C_p &= \frac{C_s}{1 + Q^2} , \end{aligned} \tag{1.43}$$

où Q est le facteur de qualité donné par :

$$Q = 2\pi f R_s C_s = 1/(2\pi f R_p C_p) . \tag{1.44}$$

D'après l'équation (1.43), lorsque $Q \rightarrow 0$ on obtient $C_p = C_s$ lors de mesures de capacité électrique. Toutefois, plus Q augmente, plus la valeur de C_p est erronée. Lorsqu'il est

possible de prévoir de grandes valeurs de Q , deux choix s'offrent à nous : corriger les valeurs erronées de C_p de façon à obtenir C_s ou encore chercher à minimiser Q . D'après l'équation (1.44), la résistance en série R_s doit être connue afin de corriger C_p . Selon la géométrie de l'échantillon à l'étude, il n'est pas toujours facile d'obtenir R_s à partir de mesures, il est ainsi préférable de commencer par minimiser Q . L'équation (1.44) nous informe qu'il est possible de réduire Q en diminuant la fréquence test f lors des mesures de capacité. Cependant nous n'avons pas ce luxe, car notre appareil de mesure possède une fréquence fixe de $f=1$ MHz. Le facteur de qualité Q peut donc seulement être réduit par un choix stratégique de la géométrie de l'échantillon : réduire l'aire A des électrodes pour diminuer C_s et positionner les électrodes de façon à réduire le plus possible la résistance en série R_s .

La Figure 1.9 présente l'effet de la résistance en série R_s sur un signal capacitif d'après l'équation (1.43). Pour une fréquence f donnée, on remarque qu'une augmentation de la résistance R_s se traduit par une diminution de l'amplitude du signal capacitif. C'est ce que l'on aperçoit à la Figure 1.9a). De plus, sur un signal capacitif, les valeurs plus élevées de capacité vont ressentir un effet plus prononcé que celles qui sont moins élevées. Lorsque R_s est trop élevée, ceci se traduit par une inversion du signal capacitif [39] tel que présenté à la Figure 1.9b).

1.2 Théorie I-DLTS

Les mesures *DLTS en courant* (I-DLTS) sont préférables lorsque les échantillons à l'étude possèdent une haute résistivité. Tel que vu à la section précédente, les valeurs de capacité électrique mesurées peuvent être erronées pour de tels échantillons. Selon l'équation (1.44), une source d'erreur est une fréquence test f trop élevée. Toutefois, aucune fréquence test n'est nécessaire lors de mesures de courant et seule l'impulsion de tension de polarisation est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'étude. La fréquence de l'impulsion est si basse ($f \approx 20$ Hz) que les mesures I-DLTS ne comportent pas ce type de problème [27, p. 285-286].

La section 1.2 présente une démarche afin d'obtenir le signal de courant $I(t)$ d'une

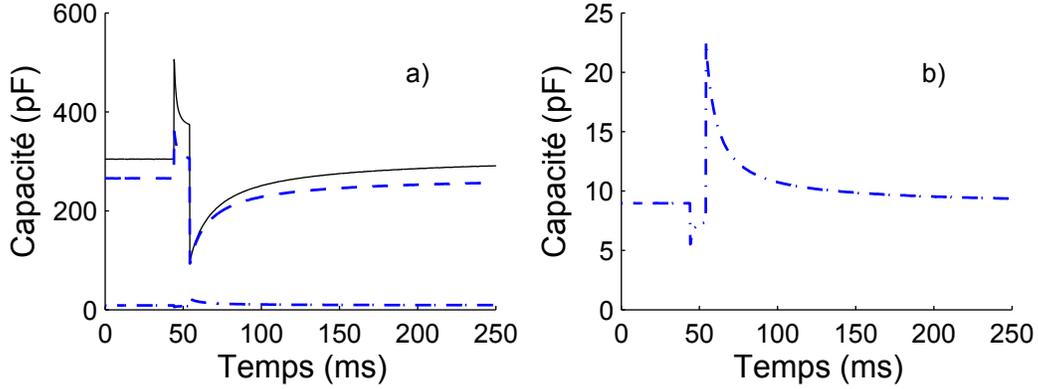


FIGURE 1.9 – Effet de résistance en série sur un signal capacitif. **a)** Le **trait plein** correspond à un signal capacitif en absence d’effet de résistance en série ($Q \rightarrow 0$). Il s’agit de la mesure déjà présentée à la Figure 1.4b). En présence d’une résistance élevée, on obtient le **trait – · –**, tandis que le **trait – – –** correspond à une résistance moins élevée, mais non négligeable. **b)** Agrandissement du **trait – · –** présenté en **a)**.

structure MIS. De plus, quelques différences entre les mesures I-DLTS et DLTS requièrent des modifications aux méthodes d’analyse de données.

1.2.1 Mesures de courant sur structure MIS - substrat de type N

La démarche présentée ci-dessous est inspirée de *Schroder (2006)* [27, p. 267-269]. En I-DLTS, le courant mesuré lors de l’émission des porteurs de charge par les pièges est donné par :

$$I = I_e + I_d + I_l , \quad (1.45)$$

où I_e est le courant lié aux porteurs de charge émis par les pièges et balayés par une tension de polarisation, I_d correspond au courant de déplacement et I_l correspond au courant de fuite. Le courant lié à l’émission de porteurs de charge I_e et le courant de déplacement I_d sont donnés par :

$$I_e = eA \int_0^W \left(\frac{dn}{dt} \right) dz , \quad (1.46)$$

$$I_d = eA \int_0^W \left(\frac{dn_T}{dt} \right) \left(\frac{z}{W} \right) dz .$$

À partir de l'équation (1.16), des conditions de mesures présentées aux pp. 21–22 ($n \gg p$, $e_n \gg e_p$, $c_n \gg c_p$ et $e_n \gg c_n n$) et de l'équation (1.46), l'expression pour le courant à l'équation (1.45) devient :

$$I(t) \approx eA \int_0^w \left(e_n n_T(t) \right) dz + eA \int_0^w \left(-e_n n_T(t) \right) \left(\frac{z}{W} \right) dz + I_l , \quad (1.47)$$

$$I(t) \approx \frac{eAe_n n_T(t) z}{2} + I_l .$$

En utilisant les équations (1.7), (1.12) et (1.21), l'équation (1.47) du courant $I(t)$ devient :

$$I(t) \approx \frac{eAn_T(t)}{2} \frac{1}{\tau} \left(-\frac{\epsilon_{sc}}{\epsilon_i} d + \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{sc}}{\epsilon_i} d \right)^2 + \left(\frac{2\epsilon_{sc}\epsilon_0}{eN_D(1 - n_T(t)/N_D)} \right) (V_{FB} - V_G)} \right) + I_l . \quad (1.48)$$

En supposant que $N_D \gg N_T \geq n_T$ et en utilisant l'équation (1.22) pour la concentration de pièges ionisés n_T , l'équation (1.48) du courant $I(t)$ prend la forme suivante :

$$I(t) \approx I_l - \Delta I_0 \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} , \quad (1.49)$$

où ΔI_0 est une constante indépendante de t et τ , mais qui dépend de T et V_G . Durant l'émission de porteurs de charge par les pièges, la tension de polarisation reste constante, ainsi le courant de fuite I_l est indépendant du temps. Rappelons que les suppositions nécessaires pour en arriver à l'équation (1.49) sont les mêmes que celles présentées à la fin de la section 1.1.4 (*cf* pp. 21–22), où une démarche similaire était effectuée pour la capacité électrique.

En effectuant une démarche similaire pour un contact Schottky on obtient une même dépendance en τ et en t . Rappelons que la capacité électrique d'une structure MIS, telle que reformulée à l'équation (1.11), possède aussi les mêmes dépendances qu'à l'équation (1.4) pour un contact Schottky. On remarque une grande ressemblance entre les équations (1.49) pour $I(t)$ et (1.23) pour $C(t)$, la principale différence étant la durée de vie τ au dénominateur pour $I(t)$. Cherchant à obtenir τ lors de l'analyse des données, des modifi-

cations aux méthodes d'analyse sont nécessaires afin de tenir compte de la forme présentée à l'équation (1.49).

1.2.2 Analyse des données I-DLTS

L'essence des méthodes d'analyse présentées à la section 1.1.7 reste inchangée, mais quelques modifications doivent être effectuées pour traiter les données I-DLTS avec ces méthodes développées pour DLTS.

1.2.2.1 Analyse I-DLTS conventionnelle

Pour ce qui est de l'analyse conventionnelle, on doit réobtenir les équations (1.34), (1.35) et (1.36) afin de trouver la durée de vie τ_{max} pour I-DLTS. Connaissant la forme du courant $I(t)$ présentée à l'équation (1.49), le spectre I-DLTS est donné par :

$$I(t_2) - I(t_1) = \Delta I_0 \left(\frac{e^{-t_1/\tau}}{\tau} - \frac{e^{-t_2/\tau}}{\tau} \right). \quad (1.50)$$

Sachant que la dérivée du spectre I-DLTS présenté à l'équation (1.50) doit être nulle aux maxima, on trouve :

$$0 = \frac{d}{dT} (I(t_2) - I(t_1)) \Big|_{\tau=\tau_{max}}, \quad (1.51)$$

$$e^{-t_1/\tau_{max}} (\tau_{max} - t_1) = e^{-t_2/\tau_{max}} (\tau_{max} - t_2).$$

On peut réécrire l'équation (1.51) comme :

$$0 = e^{(t_2-t_1)/\tau_{max}} - \frac{(\tau_{max} - t_2)}{(\tau_{max} - t_1)}. \quad (1.52)$$

Contrairement à l'équation (1.36) en DLTS, l'équation (1.52) en I-DLTS ne possède aucune solution analytique. Cependant, il est possible de trouver une solution numérique en examinant pour quelle valeur de τ_{max} l'équation (1.52) est satisfaite.

1.2.2.2 Laplace I-DLTS

Puisque la transformée inverse de Laplace suppose que le signal mesuré $f(t)$ prend la forme de l'équation (1.38), celle-ci n'est pas adéquate pour traiter les transitoires obtenus en I-DLTS. Le signal I-DLTS devrait plutôt être représenté par une équation de la forme suivante :

$$f(t) = \int_a^b S(\lambda)e^{-\lambda t} \lambda d\lambda , \quad (1.53)$$

où λ correspond au taux d'émission e_n et $S(\lambda)$ est un spectre continu qui dicte l'amplitude des composantes exponentielles présentes dans le signal $f(t)$.

Puisque la routine *CONTIN* est en mesure de résoudre la famille d'équations intégrales présentée à l'équation (1.39), elle peut aussi bien être adaptée pour les mesures DLTS que pour les mesures I-DLTS. Afin d'y arriver, il faut modifier son code source [37, section 4.1.2.2], toutefois ceci n'a pas été essayé. Ainsi aucune analyse par transformation inverse n'a été utilisée lors de l'analyse des données obtenues par I-DLTS.

1.3 Théorie ToF-SIMS

Dans le cadre de ce mémoire, les mesures de *spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol* (ToF-SIMS) ont été effectuées dans le but de connaître les liens que forme le Fe avec ses atomes voisins dans la couche quaternaire d'InGaAsP. Il aurait été préférable d'effectuer des mesures de *spectroscopie Mössbauer* avec ^{57}Fe pour arriver à ce but, mais ceci n'était pas possible, car le substrat *semi-isolant* (SI) d'InP est dopé Fe. Le signal du substrat aurait ainsi dominé celui de la couche quaternaire. De plus, des contraintes logistiques et monétaires rendent difficile l'obtention des échantillons sur substrat SI non dopé au Fe.

Durant la section 1.3, les mesures SIMS sont brièvement décrites. Ceci est suivi par quelques détails expérimentaux, ainsi que par une mention sur les détecteurs de *temps de vol* (ToF).

Lors de mesures SIMS, un faisceau d'ions est utilisé afin de pulvériser la surface d'un échantillon. Les ions incidents déposent leur énergie en surface, ce qui résulte en l'émis-

sion de particules neutres ou ionisées provenant de la surface de l'échantillon. Seules les particules ionisées peuvent par la suite être guidées vers un spectromètre de masse.

La charge des ions secondaires est essentielle : sans elle, les particules ne peuvent être accélérées à l'aide d'un champ électrique ni être déviées par un champ magnétique. Ainsi, les particules neutres ne peuvent pas être guidées jusqu'au spectromètre de masse et celui-ci ne serait pas en mesure de faire de distinction entre leurs masses. Pour cette raison, la probabilité d'ionisation⁴ est le principal facteur qui affecte le nombre d'ions mesurés par le spectromètre. La plupart du temps, moins de 1% des particules pulvérisées sont ionisées [40, p. 10], le reste étant neutre.

1.3.1 Quelques détails expérimentaux

Lors de mesures SIMS, on doit choisir la source d'ions utilisés pour la pulvérisation : il existe entre autres des sources d' Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O_2^- et Bi_1^+ . Le choix de la source influence le type d'ions secondaires pulvérisés : une pulvérisation effectuée à l'aide d'ions Cs^+ favorise l'émission d'ions négatifs tandis que les ions O_2^- favorisent l'émission d'ions positifs.

Dépendamment du courant du faisceau de pulvérisation, les mesures SIMS tombent dans deux principaux régimes : SIMS dynamique et SIMS statique. En SIMS dynamique, le flux d'ions primaires est tel que le taux de gravure est non négligeable. Comme la surface de l'échantillon se fait constamment graver, il devient possible d'effectuer un profil en profondeur de l'échantillon. Cette technique est bien sûr destructive. En SIMS statique, le flux d'ions primaires est si faible que le taux de gravure est négligeable : seule une faible fraction de monocouche est gravée lors de l'acquisition d'un spectre [40, p. 2]. Ceci est bien différent du SIMS dynamique, où une monocouche est gravée en une fraction de seconde [40, p. 41]. Afin d'atteindre un faible taux de gravure, la source d'ions de pulvérisation est pulsée.

De plus, il est important de tenir compte de certains détails lorsque l'on interprète un spectre de masse. Par exemple, il est à noter que la probabilité d'ionisation dépend

4. ($\#$ de particules ionisées)/($\#$ de particules pulvérisées)

du type d'atome pulvérisé, ainsi que de l'environnement de cet atome, que l'on appelle *matrice*. Pour ces raisons, l'amplitude d'un pic sur le spectre de masse ne reflète pas uniquement la concentration d'un type d'atome dans l'échantillon. De plus, le spectromètre de masse ne renseigne pas directement sur la masse des particules ionisées, mais plutôt sur le **rapport masse sur charge** (m/z). Par ailleurs, le taux d'ionisation peut varier de façon imprévisible près des interfaces, par contre les mesures que nous rapportons au Chapitre 3 ont été effectuées loin de celles-ci.

1.3.2 Détecteur ToF

Les spectromètres de masse ne se basent pas tous sur le même principe afin de mesurer la masse des ions. Certains utilisent un champ magnétique afin d'effectuer une séparation des masses. Les détecteurs de type ToF mesurent plutôt le temps que prennent les ions pour traverser une distance connue, après que ceux-ci soient accélérés par un champ électrique connu. On connaît l'énergie cinétique fournie à un ion par le champ appliqué et cette énergie est la même pour tous les ions pulvérisés. Ainsi, les ions plus légers se déplacent plus rapidement et arriveront au détecteur avant les ions plus lourds. Les spectromètres ToF offrent une excellente résolution en masse, permettent de mesurer sur une grande plage de masses (incluant de très grandes masses) et permettent l'acquisition simultanée de toutes les masses [40, p. 247]. Il s'agit de 3 avantages qu'un spectromètre basé sur un champ magnétique ne possède pas.

CHAPITRE 2

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Cette section présente quelques détails sur la fabrication des échantillons ainsi que leur préparation en vue d'effectuer des mesures électriques. On y présente aussi les montages utilisés afin de caractériser ces échantillons.

2.1 Échantillons

2.1.1 Fabrication des échantillons

La structure des échantillons utilisés est présentée à la Figure 2.1. La couche tampon d'InP (*buffer layer*), la couche quaternaire d'InGaAsP ainsi que la couche d'encapsulation d'InP (*cap layer*) sont successivement déposées par *épitaxie en phase vapeur aux organométalliques* (MOVPE) sur un substrat semi-isolant (SI) d'InP dopé Fe (InP:Fe). La croissance des couches de type III-V est effectuée à Ottawa au *Centre Canadien de Fabrication de Dispositifs Photoniques* (CCFDP)¹. La présence de Fe dans le substrat fait en sorte que les échantillons ne peuvent être caractérisés par *spectroscopie Mössbauer*, pourtant très utile pour connaître l'environnement des atomes de Fe. Le signal obtenu aurait été dominé par celui du substrat. Par ailleurs, l'obtention d'échantillons sur substrat SI non dopé au Fe se serait avérée difficile au point de vue logistique et monétaire.

La couche d'encapsulation a pour but de protéger la couche d'InGaAsP lors de l'implantation ionique tandis que la couche tampon facilite la transition entre le paramètre de maille de la couche quaternaire (a_{InGaAsP}) et celui du substrat ($a_{\text{InP:Fe}}$).

Suite à la croissance épitaxiale, les propriétés électroniques et optiques des gaufres sont modifiées à l'aide d'une séquence d'implantation ionique suivie d'un recuit thermique. L'implantation à basse température ($T = 83$ K) d'ions de $^{56}\text{Fe}^+$ ou de $^{69}\text{Ga}^+$ est effectuée à l'aide de l'accélérateur *1.7 MV Tandetron* de l'UdeM. Lors de l'implantation, les ions incidents arrivent à un angle de 7° par rapport à la normale afin d'éviter la canalisation.

1. Ces laboratoires font partie du *Conseil National de Recherches Canada* (CNRC).

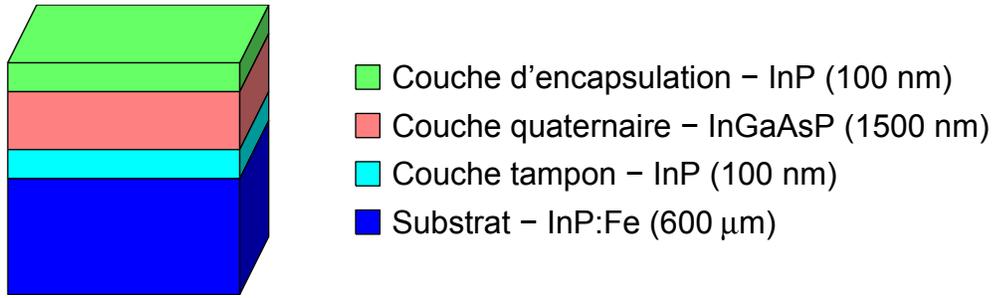


FIGURE 2.1 – Structure d'un échantillon après croissance épitaxiale. Une couche tampon d'InP de 100 nm, une couche quaternaire d'InGaAsP de 1500 nm, ainsi qu'une couche d'encapsulation d'InP de 100 nm sont successivement déposées par MOVPE sur un substrat d'InP:Fe de 600 μm .

Une séquence d'implantation comportant 5 énergies de faisceau a été développée [15] afin d'obtenir une distribution de Fe relativement uniforme sur toute la couche d'InGaAsP telle que nous le montre la Figure 2.2. Cette dernière indique les énergies d'implantation de même que la fluence à chaque énergie. Pour l'implantation de Ga, la séquence a été ajustée pour une implantation uniforme dans le quaternaire, tout en s'assurant d'obtenir une concentration de défauts d'implantation similaire à la séquence d'implantation de Fe [14]. Suite à l'implantation, des échantillons d'une taille d'environ 1 cm^2 sont clivés à partir des gaufres obtenues. Certains de ces échantillons proviennent d'une région implantée, tandis que d'autres proviennent d'une région non implantée. Ces derniers sont utilisés comme échantillons de référence. Dans le but de faire recristalliser la couche amorphisée lors de l'implantation, un *recuit thermique rapide* (RTA) est effectué à l'UdeS sur les échantillons implantés.

2.1.2 Préparation des échantillons en vue de mesures électriques

En vue d'effectuer des mesures électriques sur les échantillons, des étapes de fabrication supplémentaires sont nécessaires. Ces étapes ont pour but de former une zone de déplétion en surface de l'échantillon semi-conducteur. Ceci est essentiel puisque la zone de déplétion est à l'origine du signal capacitif que l'on veut analyser. Généralement, le dépôt d'une couche métallique sur un semi-conducteur est suffisant pour former une zone de déplétion.

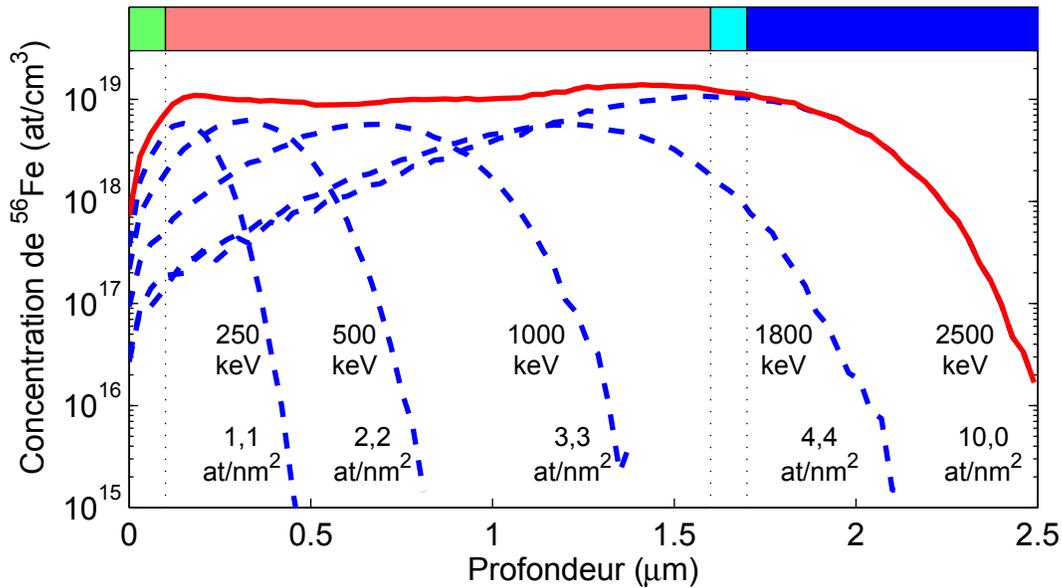


FIGURE 2.2 – Simulation *TRIM* de la distribution des impuretés de Fe dans un échantillon implanté. Ces simulations sont effectuées avec la version 2008 de *SRIM* [41]. Les différentes couleurs en haut de la Figure correspondent aux couches présentées à la Figure 2.1. **Traits pointillés** : concentration d’ions de Fe de chaque étape de la séquence d’implantation. **Trait plein** : concentration totale d’ions de Fe implantés durant la séquence d’implantation. L’énergie d’implantation ainsi que la fluence à chaque énergie sont indiquées sur la Figure.

Si c’est le cas, le contact produit est un contact Schottky. Cependant, les échantillons InGaAsP implantés ($^{56}\text{Fe}^+$ ou $^{69}\text{Ga}^+$) ne présentent pas les caractéristiques d’un contact Schottky après un dépôt métallique. Par conséquent, des structures MIS ont été fabriquées dans le but d’obtenir une zone de déplétion à la surface des échantillons.

La structure des échantillons après la fabrication de structure MIS est présentée à la Figure 2.3. La passivation consiste en un dépôt d’une couche diélectrique de SiN_x par *Low Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (LF-PECVD). L’épaisseur de la couche diélectrique déposée est d’environ 24 nm. Par la suite, le dépôt des contacts métalliques de Ni-Au-Ge d’une épaisseur totale de 285 nm est effectué (recette déjà utilisée lors de la fabrication d’antennes THz). La couche diélectrique recouvre l’entièreté de l’échantillon, tandis qu’un masque a été utilisé lors de la métallisation (voir Figure 2.4a). La préparation des structures MIS a été effectuée dans les laboratoires de l’*Institut*



FIGURE 2.3 – Structure d’un échantillon après fabrication de la structure MIS. Une couche diélectrique SiN_x de 24 nm est déposée par LF-PECVD sur la structure déjà présentée à la Figure 2.1. Par la suite, un masque de photolithographie est utilisé pour le dépôt d’une couche de métallisation de 285 nm.

Interdisciplinaire d’Innovation Technologique (3IT) de l’UdeS.

2.1.3 Géométrie des électrodes

On trouve typiquement une électrode en surface des échantillons (comportant une zone de déplétion ; contact Schottky ou structure MIS) et une seconde électrode sous le substrat (contact ohmique). Avec cette géométrie, un substrat SI joue le rôle d’isolant et contribue à la capacité tel un condensateur de l’ordre de $0,2 \text{ pF}^2$. Cette contribution à la capacité de l’échantillon est néfaste, car elle est le facteur limitant de la capacité mesurée, réduisant extrêmement l’amplitude du signal. Puisque le circuit équivalent de l’échantillon comporte des condensateurs en série, la capacité mesurée est dictée par la plus faible capacité du circuit :

$$C_m = \left(\frac{1}{C_{\text{SiN}_x}} + \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{\text{substrat}}} \right)^{-1} \approx C_{\text{substrat}} ,$$

où C_m est la capacité électrique mesurée, C_{SiN_x} , C_{sc} et C_{substrat} sont les contributions du nitrure, de la zone de déplétion et du substrat à la capacité électrique, tel que $C_{\text{substrat}} \ll C_{\text{SiN}_x}$ et $C_{\text{substrat}} \ll C_{sc}$.

2. D’après une épaisseur de substrat de $600 \mu\text{m}$, une permittivité relative de 12 et une surface de 1 mm^2 .

Afin d'éviter une contribution capacitive du substrat, les deux électrodes ont été fabriquées en surface de l'échantillon. La géométrie des électrodes ressemble à un disque de Corbino : une électrode circulaire est entourée d'une électrode annulaire. L'espacement entre ces deux électrodes ($25 \mu\text{m}$) a été choisi afin de réduire l'effet de résistance en série sur la capacité. Plus d'une paire d'électrodes a été fabriquée sur chaque échantillon (*cf* Figure 2.4a). La contribution capacitive de l'électrode annulaire est négligeable puisque son aire est beaucoup plus grande que celle de l'électrode circulaire³. Malheureusement, il est difficile d'estimer la capacité électrique de tels échantillons afin de trouver une taille raisonnable pour l'électrode circulaire. De peur de mesurer un signal capacitif trop faible ou trop élevé, des électrodes circulaires de plusieurs tailles ont été fabriquées, permettant un peu de flexibilité quant à l'amplitude du signal capacitif.

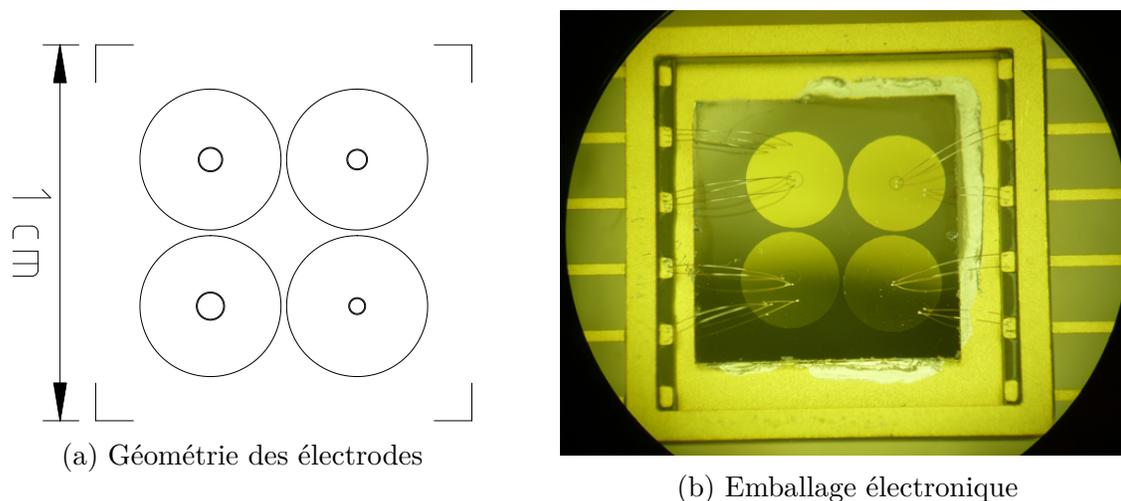


FIGURE 2.4 – Géométrie des électrodes et emballage électronique. **a)** Schéma du masque utilisé en photolithographie. **b)** Échantillon maintenu en place sur un emballage électronique à l'aide de colle d'Ag. Les connexions entre l'emballage et l'échantillon se font à l'aide de *wire bonding* à base d'un alliage 99% Al / 1% Si.

Une fois la fabrication des électrodes terminée, l'échantillon est placé dans un emballage électronique (*cf* Figure 2.4b). Une colle d'Ag est utilisée afin de maintenir les échantillons en place dans l'emballage tout en offrant un bon contact électrique et thermique. Du *wire bonding* permet de lier les électrodes de l'échantillon aux pattes de l'emballage. Il devient alors possible d'utiliser les pattes de l'emballage afin de sonder les électrodes

3. Ceci s'explique par un circuit équivalent comportant deux condensateurs en série.

désirées. Le *wire bonding* est effectué à l'Université McGill dans les laboratoires du *McGill Nanotools Microfab* (MNM). L'appareil utilisé effectue par ultrasons des soudures de type *wedge–wedge*.

2.1.4 Tentative de mesures sans *wire bonding*

Lors de la remise en marche de l'appareil DLTS, nous avons tenté d'éviter l'utilisation de *wire bonding* lors des mesures électriques. Des contacts à ressort ont plutôt été utilisés afin d'effectuer les connexions électriques entre les appareils de mesure et les électrodes de l'échantillon. Ceci était en vue de faciliter et d'accélérer le changement d'échantillons. Toutefois, plusieurs problèmes ont été rencontrés lors de leur utilisation. Tout d'abord, il était difficile de ne pas égratigner les électrodes d'un échantillon en l'introduisant et en le retirant du cryostat. De plus, les contacts à ressort se trouvaient sur un petit plateau dont l'ajustement de la hauteur permettait d'appliquer une certaine pression sur l'échantillon. Le peu d'espace disponible sur notre cryostat était pris par ce plateau, rendant difficile de bien ancrer un thermocouple pour mesurer la température. Étant donné la grande plage de températures balayée (83–370 K), il fallait bien ajuster la pression exercée par le plateau sur l'échantillon pour éviter de se faire jouer des tours par l'expansion thermique. Bien que généralement fiable, la connexion électrique a cessé durant plus d'un balayage en température. Finalement, un doute subsistait quant à la qualité des contacts thermiques et de la mesure de température.

Bref, à cause des problèmes rencontrés lors de l'utilisation de contacts à ressort avec notre cryostat, nous avons décidé de réutiliser le *wire bonding*. De façon générale, il n'est pas déconseillé d'utiliser des contacts à ressort, par contre l'incorporation de ceux-ci sur notre cryostat, où l'espace est restreint, n'a pas été fructueuse.

2.1.5 Échantillons caractérisés par DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS

Le Tableau 2.I présente les échantillons caractérisés par DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS. On y trouve des renseignements qualitatifs concernant l'implantation de l'échantillon, sa résistivité, ainsi que le type de mesures effectuées sur celui-ci.

Échantillon	Implantation	RTA	Résistivité	DLTS	I-DLTS	ToF-SIMS
F697BA	n/a	n/a	Faible	✓	✓	
F697DD	$^{69}\text{Ga}^+$	500°C	Haute	✗	✓	
F698AL	n/a	n/a	Faible	✓		
F698CO	$^{56}\text{Fe}^+$	500°C	Haute	✗	✓	
F698AE	n/a	n/a	Faible			✓
F698CiB	$^{56}\text{Fe}^+$	500°C	Haute			✓

TABLE 2.I – Résumé des mesures DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS effectuées sur les échantillons. Les échantillons non implantés et non recuits sont identifiés par la mention n/a. Les recuits sont d’une durée de 30 s à la température mentionnée. Les qualificatifs **faible** et **haute** résistivité sont employés lors de la présentation des résultats. Un ✓ indique qu’il a été possible d’effectuer l’analyse des données, tandis qu’un ✗ indique que l’analyse n’a pas été possible. Un champ vide signifie qu’aucune mesure n’a été effectuée.

Les qualificatifs **faible** et **haute** résistivité sont utilisés lors de la présentation des résultats. Ceux-ci indiquent si l’effet de résistance en série (*cf* section 1.1.8) est dominant (**haute** résistivité) lors des mesures DLTS ou ne l’est pas (**faible** résistivité).

Les échantillons utilisés lors des caractérisations DLTS proviennent de 2 gaufres : la gaufre F697 implantée $^{69}\text{Ga}^+$ et la gaufre F698 implantée $^{56}\text{Fe}^+$. Puisque les gaufres F697 et F698 ne sont pas implantées sur toute leur surface, des échantillons non implantés provenant de celles-ci ont aussi été conservés (F697BA et F698AL). Ainsi, un total de 4 échantillons ont été caractérisés par DLTS : les échantillons de référence F697BA et F698AL (faible résistivité) et les échantillons implantés F697DD et F698CO (haute résistivité).

Des mesures ToF-SIMS ont été effectuées sur un échantillon implanté $^{56}\text{Fe}^+$ (F698CiB), ainsi que sur un échantillon de référence non implanté (F698AE). Ces échantillons proviennent de la gaufre F698, déjà utilisée lors des mesures DLTS.

Il est à noter que les couches quaternaires des gaufres F697 et F698 sont non intentionnellement dopées N lors de leur croissance. Celles-ci restent de type N après implantation ionique de ^{69}Ga ou de ^{56}Fe [12, 14].

2.2 Montage DLTS et mesures électriques

2.2.1 Cryostat

Afin de tirer le plus d'information des échantillons, les mesures DLTS doivent être effectuées sur la plus grande plage de températures possible. Pour cette raison, les mesures électriques sont effectuées à l'aide d'un cryostat sous *ultra-haut vide* (UHV). Le cryostat utilisé est le modèle *ST-400* de la compagnie *Janis Research Co.* Le cryostat est refroidi à l'aide d'azote liquide et réchauffé de façon contrôlée à l'aide d'un élément chauffant interne. La plage de températures couverte lors des mesures est de 77–370 K⁴. De plus, le cryostat est muni d'un thermocouple de type K afin de mesurer la température.

Le vide minimise les transferts de chaleur par convection, ainsi que la condensation de vapeur d'eau sur l'échantillon. De plus, un bouclier thermique en Cu minimise les échanges de chaleur par radiation thermique entre l'échantillon et les parois de la chambre à UHV. Ce bouclier est plaqué Au, car l'au possède une très faible émissivité⁵, ce qui se traduit par une moins bonne émission de la chaleur par radiation thermique. Le bouclier empêche aussi toute lumière d'atteindre l'échantillon, les mesures sont donc effectuées en condition de noirceur. La présence de lumière pourrait fausser les mesures en interagissant avec les porteurs de charge [27, p. 288].

2.2.2 Appareils de mesure

Plus d'un type de mesure électrique a été utilisé afin de caractériser les échantillons à l'étude (I-V, C-V, DLTS et I-DLTS) et toutes ces mesures ont été effectuées au Pavillon René-J.-A.-Lévesque. Les mesures I-V ne requièrent qu'un seul appareil, le *Keithley 236 SMU*. Cet appareil effectue un balayage en tension de polarisation tout en mesurant le courant résultant. Les mesures DLTS et I-DLTS sont effectuées à l'aide d'un appareil de la compagnie *Sula Technologies*. Cet appareil mesure rapidement la capacité électrique à l'aide d'un circuit à pont. Afin de mesurer la capacité électrique ($C \equiv dQ/dV$), l'appareil

4. Température maximale choisie afin d'éviter de faire fondre certaines composantes du montage (graisse à UHV, emballage électronique, vis en nylon).

5. Émissivité \equiv rapport entre l'émission d'un matériau et celle d'un corps noir de même température.

mesure la variation de la charge (dQ) lors d'une variation de la tension appliquée (dV). La variation dV est obtenue en superposant un signal sinusoïdal à la tension de polarisation déjà utilisée. Ce signal est à une fréquence fixe de 1 MHz et est de l'ordre de 150 mV crête à crête. Puisque cet appareil ne comporte que des sorties analogiques, un multimètre *HP3458A* est utilisé afin de numériser les signaux de capacité (ou de courant) mesurés par l'appareil DLTS. Finalement, les mesures C-V sont effectuées à l'aide de l'appareil DLTS et d'une carte d'acquisition *NI PCI-6036E*. Cette carte effectue le balayage en tension de polarisation et numérise les signaux analogiques provenant de l'appareil DLTS. Pour ces 4 types de mesures, il est possible d'effectuer un balayage en température. Tout au long d'un balayage, le contrôleur de température *Lakeshore 331* mesure la température et ajuste le chauffage via l'élément chauffant interne du cryostat. Le logiciel MATLAB est utilisé afin de contrôler les appareils de mesure et d'enregistrer les données recueillies. Les communications entre l'ordinateur et les appareils *LakeShore 331*, *Keithley 236 SMU* et *HP3458A* se font via GPIB (IEEE-488). La communication avec la carte d'acquisition *NI PCI-6036E* est aussi effectuée à l'aide de MATLAB.

2.2.3 Vérification de l'état de l'appareil DLTS

Des mesures DLTS ont été effectuées sur un échantillon de validation afin de s'assurer que l'appareil de mesure était toujours en bon état de marche après une longue période d'inactivité. Cet échantillon a précédemment été caractérisé par deux autres groupes de recherche à l'extérieur du Canada. Puisque nous n'avons pas la permission de divulguer trop d'information sur l'échantillon en question, seules les données pour les pièges à **porteurs de charge minoritaires** seront présentées.

La Figure 2.5 présente un graphique d'Arrhénus obtenu par analyse conventionnelle (*cf* section 1.1.7.1) de mesures DLTS effectuées sur cet échantillon de validation. Mise à part une mesure en retrait par rapport aux autres, on remarque une très bonne reproductibilité dans les résultats de l'analyse.

Les spectres DLTS de ces mêmes mesures se trouvent à la Figure 2.6. Tout comme pour le graphique d'Arrhénus (*cf* Figure 2.5), on y voit une mesure à l'écart, ainsi qu'une très

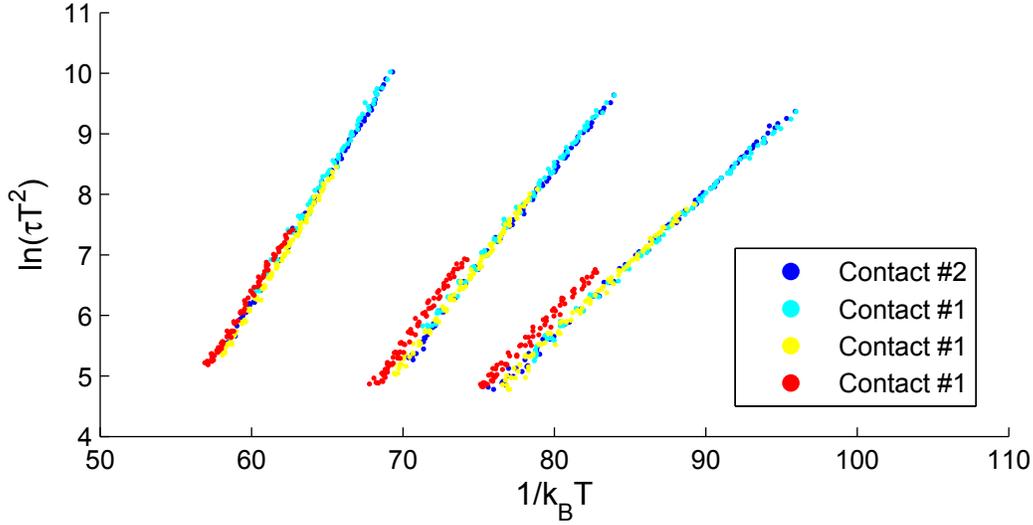


FIGURE 2.5 – Graphique d’Arrhénius de l’échantillon de validation. Les données présentées ont été obtenues par une analyse conventionnelle de mesures DLTS. Chaque mesure est représentée par une couleur différente. Les contacts identifiés par les chiffres 1 et 2 possèdent la même aire.

bonne reproductibilité pour le restant des mesures. Cet écart est plus prononcé aux basses températures et diminue graduellement vers les températures plus élevées. Ceci suggère un mauvais contact thermique entre le thermocouple et le porte-échantillon. Pour cette raison, cette mesure ne sera pas considérée lors de la validation de l’appareil de mesure.

Retournons au graphique d’Arrhénius (*cf* Figure 2.5). En analyse conventionnelle, les valeurs minimales et maximales de τ (*cf* équation (1.36)) sont respectivement dictées par le taux d’échantillonnage et la durée du transitoire numérisé. C’est pour cette raison que les droites d’Arrhénius ne sont pas de la même longueur pour les 4 mesures présentées à la Figure 2.5.

Les valeurs de pentes E_A et d’ordonnées à l’origine b des droites d’Arrhénius sont présentées à la Figure 2.7. L’équation (1.29) est utilisée afin de mettre en évidence la section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$ à partir des ordonnées b , où X_n est un facteur entropique introduit à la section 1.1.6. Il est aussi à noter que les barres d’erreur présentées correspondent à l’erreur standard sur les paramètres E_A et b de la régression linéaire [42, p. 182-188]. La Figure 2.7 montre une bonne reproductibilité dans les résultats obtenus, les valeurs de E_A

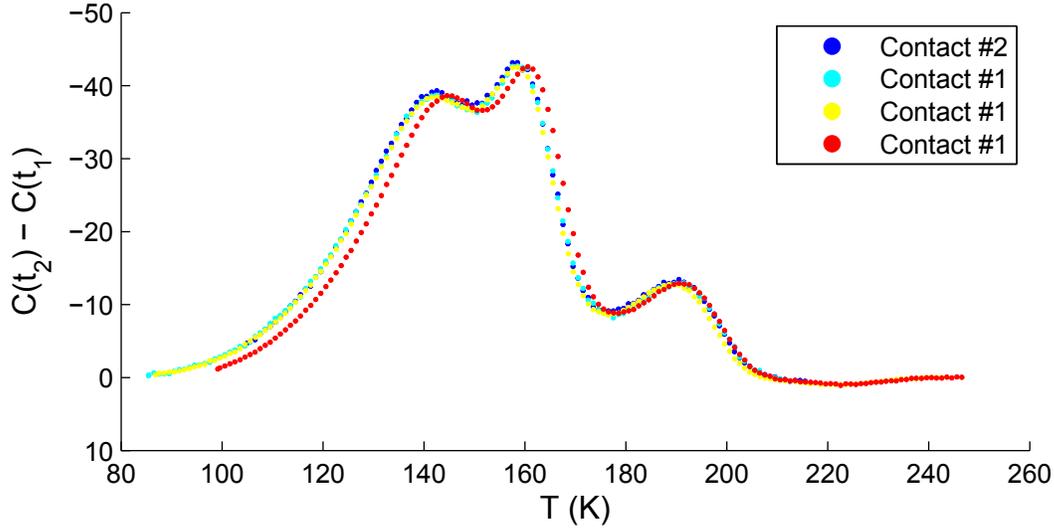


FIGURE 2.6 – Spectre DLTS de l'échantillon de validation. Les spectres présentés correspondent à la *fenêtre de temps* $\tau_{max} \approx 21,5$ ms. Les données ont été obtenues par une analyse conventionnelle de mesures DLTS. Chaque mesure est représentée par une couleur différente. Les contacts identifiés par les chiffres 1 et 2 possèdent la même aire.

et $\sigma_n \cdot X_n$ étant assez bien groupés. La mesure désignée par le symbole \star correspond à celle qui est soupçonnée de comporter une mauvaise lecture de température, tel que discuté plus tôt. De plus, les **traits pleins** sur la Figure 2.7 indiquent les valeurs attendues d'énergie d'activation. Il existe un certain écart entre les valeurs attendues et les valeurs obtenues par le graphique d'Arrhénius. Les écarts moyens sont respectivement de $-0,025$, $-0,010$ et $+0,011$ eV pour les valeurs attendues de $0,26$, $0,33$ et $\sim 0,40$ eV.

Il faut aussi souligner qu'il y a chevauchement des 3 pics présents sur les spectres DLTS (*cf* Figure 2.6). Puisque l'on se fit uniquement à la position des maxima du spectre DLTS, la superposition de pics peut donner des positions de pics erronés. Ceci peut expliquer l'écart entre les valeurs attendues et celles obtenues à l'aide de notre appareil de mesure (*cf* Figure 2.7). Malgré cet écart, les énergies d'activation obtenues concordent assez bien avec celles fournies lors du prêt de l'échantillon de validation. On en conclut donc que le système utilisé ainsi que la procédure que nous avons mise en place permettent des mesures fiables.

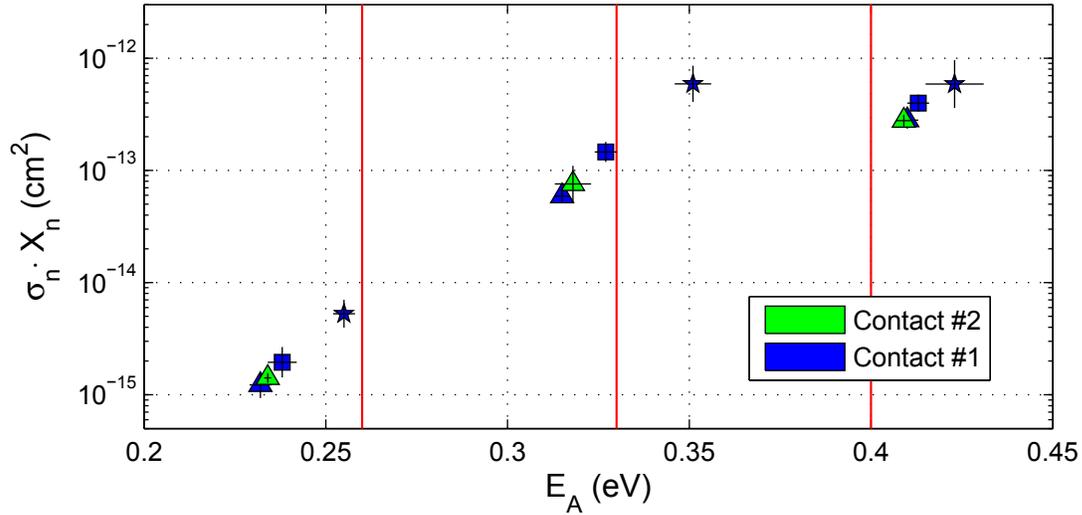


FIGURE 2.7 – E_A et $\sigma_n \cdot X_n$ obtenus par Arrhénius – Mesures DLTS, échantillon de validation. La couleur est utilisée afin de différencier les mesures effectuées sur différents contacts tandis que des symboles (\triangle , \square et \star) permettent de différencier plusieurs mesures effectuées sur un même contact. Les **traits pleins** indiquent les valeurs attendues d’énergie d’activation.

2.2.4 Linéarité de la mesure de capacité

Plusieurs condensateurs ont été utilisés afin de vérifier la réponse de l’appareil DLTS lors de mesures de capacité. Ceci a été effectué sur plusieurs *range*⁶ de capacité (1000 pF, 300 pF, 100 pF et 30 pF) et de 3 à 4 valeurs nominales de condensateurs étaient utilisés pour chaque *range*. Une dizaine de condensateurs étaient utilisés pour chaque valeur nominale. On associait alors la valeur nominale des composantes à la moyenne des 10 valeurs mesurées avec l’appareil DLTS. Ceci a permis de conclure que la réponse était bel et bien linéaire pour les mesures de capacité effectuées sur les 4 *ranges* testés.

2.2.5 Linéarité de la mesure de courant

Il est à noter que la réponse de l’appareil lors des mesures I-DLTS n’a pas été testée. Durant l’analyse des données présentée au Chapitre 3, sa réponse a été supposée comme

6. Par « *range* » on désigne un réglage de l’appareil de mesure. Par exemple, le *range* de capacité de 1000 pF doit être choisi pour effectuer des mesures entre 1000–300 pF.

étant linéaire.

2.2.6 Quelques paramètres des mesures DLTS

La polarité des électrodes a été déterminée en comparant l'allure de mesures C-V et la théorie d'une structure MIS sur substrat N (*cf* Figure 1.3). L'allure générale des mesures C-V est similaire à la Figure 1.3 lorsque l'électrode circulaire est connectée à la borne positive et l'électrode annulaire à la borne négative des appareils de mesure. Ce choix de polarité a été utilisé pour tous les échantillons, puisque ceux-ci sont tous de type N.

Le choix de la **tension de polarisation** V_b ainsi que de la **tension d'impulsion** V_p est effectué suite à un *balayage en température de mesures C-V* (C-V-T). Ces tensions sont choisies sachant que la capacité électrique durant l'impulsion de tension de polarisation est plus élevée que durant l'émission de porteurs de charge ($C(V_p) > C(V_b)$) (*cf* Figure 1.4b)). On doit s'assurer que cela est vrai pour toute la plage de température utilisée. De plus, des mesures I-V sont effectuées afin de s'assurer que les tensions V_b et V_p choisies ne résultent pas en de trop grands courants aux températures plus élevées.

Les transitoires sont moyennés sur 47 impulsions afin d'y réduire le bruit présent (harmoniques de 60 Hz). L'acquisition d'une mesure, donc de 47 transitoires, est effectuée au plus sur 2,5 s et le taux de chauffage ne dépasse pas 0,04 K/s durant un balayage en température. Ainsi, la température ne varie pas plus de 0,1 K durant une mesure à une température donnée.

2.3 Mesures ToF-SIMS

Le montage utilisé pour les mesures ToF-SIMS est un *Ion-Tof SIMS IV* de la compagnie *ION-TOF GmbH*. Les installations se trouvent à PolyMtl dans le *Laboratoire pour l'Analyse de la Surface des Matériaux* (LASM), un laboratoire affilié au *Groupe de recherche en physique et technologie des Couches Minces* (GCM). Les mesures ToF-SIMS ainsi qu'une première analyse des spectres ont été effectuées par Josianne Lefebvre.

2.3.1 Quelques paramètres des mesures ToF-SIMS

Des profils en profondeur ainsi que des spectres en mode statique ont été effectués avec des ions positifs et négatifs sur chaque échantillon. La source primaire produisait un faisceau pulsé de Bi_1^+ à 15 kV. Une source de pulvérisation d' O_2^+ était utilisée lors des spectres en ions positifs, tandis qu'une source de Cs^+ était utilisée lors des spectres en ions négatifs. L'énergie des deux faisceaux de pulvérisation est dictée par une différence de potentiel de 3 kV. Pour les mesures en profil, la source de pulvérisation est utilisée en même temps que la source primaire afin d'avoir un bon taux de gravure. Cependant, en mode statique seule la source primaire pulsée est utilisée, rendant négligeable le taux de gravure. De plus, un faisceau d'électrons (*flood gun*) est utilisé afin d'éviter l'accumulation de charge en surface de l'échantillon lors de la pulvérisation. La surface sondée est de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ dans un cratère de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ créé par pulvérisation. La résolution en masse des spectres résultants est de $m/\Delta m > 8000$ pour le ^{29}Si .

Il est à noter que certains ions sont détectés préférentiellement avec une charge positive, tandis que d'autres préférentiellement avec une charge négative. Par exemple, les ions de Fe, de Ga et d'In détectés possèdent préférentiellement une charge positive, tandis que les ions de P et d'As portent plus souvent une charge négative. Pour cette raison, les spectres en ions positifs sont les meilleurs candidats pour trouver des molécules composées d'au moins un atome de Fe.

Les profils en profondeur ont entre autres permis de s'assurer que la couche d'encapsulation ($100 \mu\text{m}$) a bien été traversée lors de la gravure et que l'acquisition de spectres statiques est bien effectuée dans la couche quaternaire.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSE

Ce chapitre présente les résultats de l'analyse des mesures DLTS, I-DLTS et ToF-SIMS effectuées sur les échantillons implantés $^{69}\text{Ga}^+$ ou $^{56}\text{Fe}^+$, ainsi que les échantillons non implantés. Un résumé des mesures effectuées se trouve au Tableau 2.I.

3.1 Mesures DLTS

Rappelons que les mesures de capacité effectuées dans le cadre de mesures DLTS peuvent être faussées par la résistivité du matériau (*cf* section 1.1.8). Dans cette optique, les échantillons de **faible** résistivité (non implantés) et de **haute** résistivité (implantés) sont traités séparément lors de l'analyse des mesures DLTS.

3.1.1 Faible résistivité - Analyse conventionnelle

Des mesures C-V-T effectuées sur les 2 échantillons de référence non implantés (F697BA et F698AL) ne présentent pas les caractéristiques d'une inversion de signal, dont les effets sont illustrés à la Figure 1.9 et décrits aux équations (1.43) et (1.44). Une absence d'inversion indique que l'effet de résistance en série, s'il est présent, n'est pas assez prononcé pour modifier excessivement le signal capacitif. Ceci n'est pas surprenant vu la faible résistivité des matériaux après croissance [14] ainsi que des précautions prises quant à la géométrie des électrodes dans le but de réduire l'effet de la résistance en série (*cf* section 2.1.3).

Les graphiques d'Arrhénius obtenus suite à une analyse conventionnelle (*cf* section 1.1.7.1) sont présentés aux Figures 3.1 et 3.2. Bien que le nombre de mesures présentées soit assez limité, on remarque à première vue un manque de reproductibilité des mesures pour la plupart des droites d'Arrhénius présentées. Certaines droites semblent posséder des pentes similaires, mais des ordonnées à l'origine très différentes. Tel que vu à l'équation (1.31), la pente d'une droite d'Arrhénius correspond à une énergie d'activation E_A , tandis que l'ordonnée à l'origine b comporte plusieurs quantités physiques (*cf* équation (1.29)).

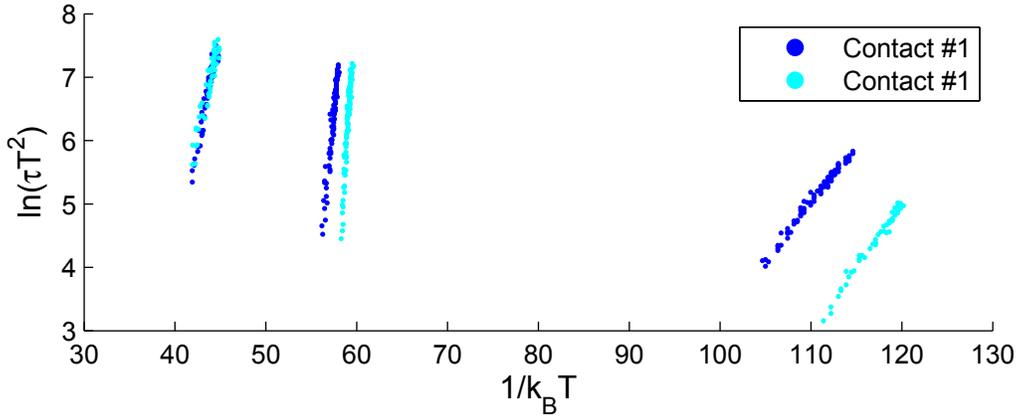


FIGURE 3.1 – Graphique d’Arrhénus de l’échantillon de référence F697BA. Les données présentées ont été obtenues par une analyse conventionnelle de mesures DLTS. Chaque mesure est représentée par une couleur différente. Le contact identifié par le chiffre 1 possède une aire $A \approx 0,39 \text{ mm}^2$.

D’après les graphiques d’Arrhénus, une seule droite semble être commune aux deux échantillons. Celle-ci se trouve à l’extrême gauche des Figures 3.1 et 3.2, et correspond à des énergies E_A de $0,72 \pm 0,02$, $0,61 \pm 0,03$ et $0,53 \pm 0,04$ eV.

Dans le but de comparer entre elles ces droites d’Arrhénus, la valeur des pentes E_A et des ordonnées à l’origine b sont présentées à la Figure 3.3. L’équation (1.29) est utilisée afin de mettre en évidence la section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$ à partir des ordonnées b^1 . Rappelons que X_n est un facteur entropique introduit à la section 1.1.6. De plus, les barres d’erreur présentées correspondent à l’erreur standard sur les paramètres E_A et b de la régression linéaire [42, p. 182-188].

La Figure 3.3 met en évidence la présence de valeurs anormalement élevées d’énergie d’activation : ces valeurs se trouvent à l’extérieur de la bande interdite ($E_A \gg E_g = 0,79$ eV). La Figure 3.3 présente aussi des valeurs irréalistes de section efficace de capture allant jusqu’à $\sigma_n \cdot X_n \sim 10^{130} \text{ cm}^2$.

Tout d’abord, notons qu’il a été vérifié que l’appareil DLTS est en bon état de marche et que le code effectuant l’analyse conventionnelle donne les résultats attendus (*cf* section 2.2.3). L’appareil de mesure et le code d’analyse ne peuvent donc pas être la source de ces

1. L’estimation de la masse effective m^* est décrite à l’annexe III.

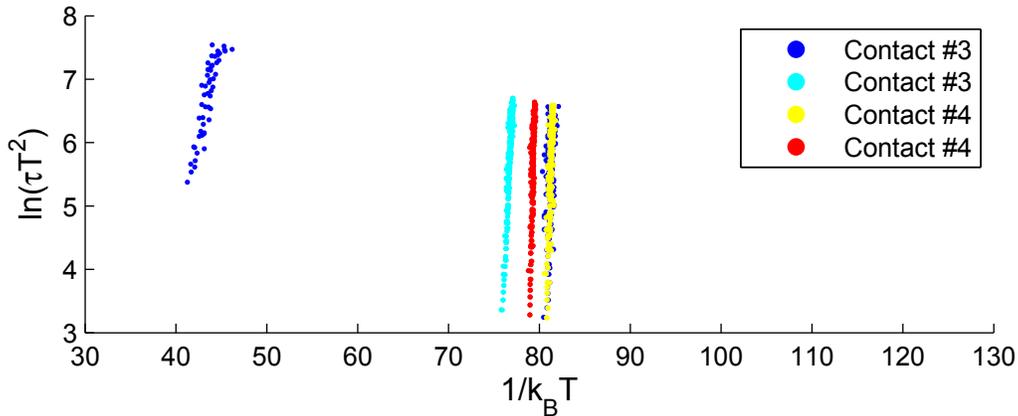
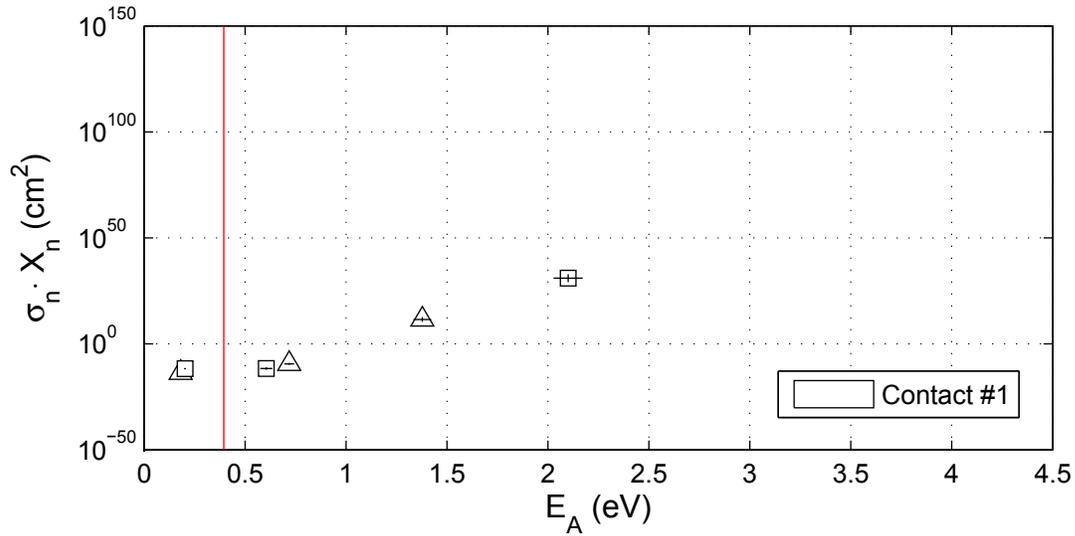


FIGURE 3.2 – Graphique d’Arrhénius de l’échantillon de référence F698AL. Les données présentées ont été obtenues par une analyse conventionnelle de mesures DLTS. Chaque mesure est représentée par une couleur différente. Les contacts identifiés par les chiffres 3 et 4 possèdent respectivement une aire $A \approx 0,20$ et $0,13$ mm².

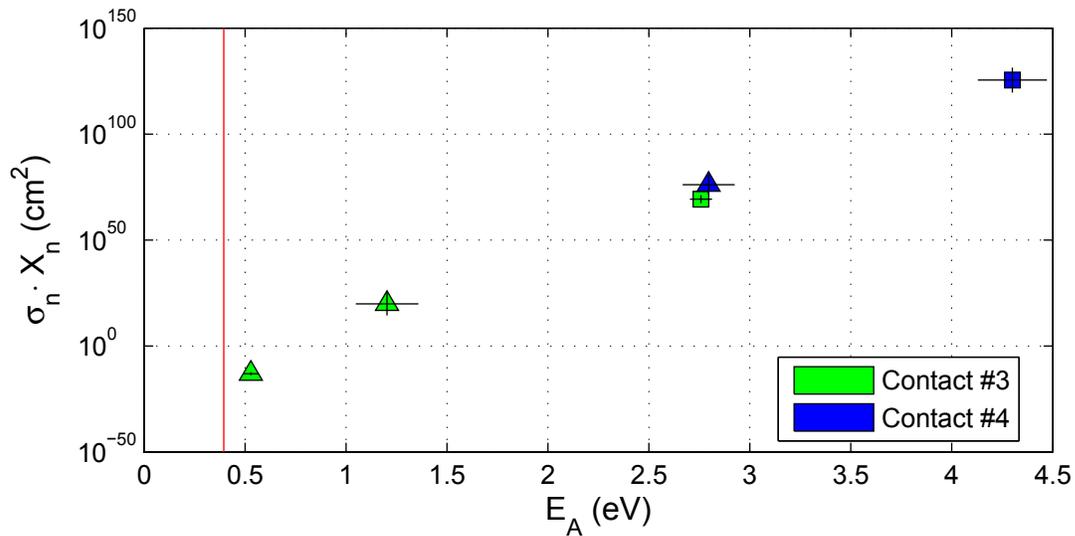
résultats anormaux. De plus, le facteur entropique X_n introduit au plus quelques ordres de grandeur aux valeurs $\sigma_n \cdot X_n$ obtenues [27, p. 294]. Il est impensable que X_n soit la seule source d’erreur et qu’elle introduise à elle seule environ 145 ordres de grandeur à la section efficace. Il n’est pas impossible qu’un effet de résistance en série soit présent et fausse les valeurs de E_A et $\sigma_n \cdot X_n$. Par contre, en absence d’une inversion de signal aux basses températures (là où la résistivité est la plus élevée), il serait surprenant que l’effet soit assez prononcé pour expliquer de telles valeurs de E_A et $\sigma_n \cdot X_n$. De plus, dans les conditions ces mesures les 5 suppositions effectuées lors de la dérivation de l’expression du transitoire capacitif (*cf* pp. 21–22) sont justifiables. Pour ce qui est des suppositions effectuées lors de la dérivation de l’expression pour le taux de décroissance de l’exponentielle (*cf* p. 25), il est plus difficile de démontrer que le système se trouve bel et bien près de l’état d’équilibre (supposition #2).

3.1.2 Faible résistivité - Analyse par transformée inverse de Laplace

À partir des mêmes mesures DLTS qui ont été utilisées à la section 3.1.1, une analyse de données par transformée inverse de Laplace via la routine *CONTIN* (*cf* section 1.1.7.2) n’a pas été concluante. Les graphiques d’Arrhénius obtenus n’indiquent pas clairement



(a) Échantillon de référence F697BA



(b) Échantillon de référence F698AL

FIGURE 3.3 – E_A et σ_n obtenus par Arrhénius – Mesures DLTS, faible résistivité. **a)** L'échantillon F697BA, référence de la gaufre implantée Ga. **b)** L'échantillon F698AL, référence de la gaufre implantée Fe. La couleur est un indicateur de la taille du contact utilisé tandis que des symboles (\triangle et \square) permettent de différencier plusieurs mesures effectuées sur un même contact. Les contacts identifiés par les chiffres 1, 3 et 4 possèdent respectivement une aire $A \approx 0,39$, $0,20$ et $0,13 \text{ mm}^2$. Le **trait plein** indique la position du milieu de la bande interdite du InGaAsP ($E_g = 0,79 \text{ eV}$).

la présence de droites. Rappelons que la routine *CONTIN* a été testée et donne de bons résultats sur des transitoires fabriqués (*cf* Figure 1.7). Les résultats obtenus semblent plutôt indiquer une mauvaise convergence de la routine.

L'absence de convergence peut être expliquée par des transitoires trop bruyants ou encore par des transitoires non exponentiels. Cependant, chaque transitoire analysé a préalablement été moyenné 47x, ce qui assure un faible niveau de bruit et ainsi facilite la convergence de la routine. Il est donc possible que la mauvaise convergence de la routine *CONTIN* soit expliquée par des transitoires à caractères non exponentiels.

L'allure exponentielle des transitoires dépend de la validité des approximations soulignées à la section 1.1.4 (*cf* pp. 21–22). Une allure non exponentielle pourrait aussi être causée par la moyenne effectuée sur les signaux avant leur analyse. Pour cette raison, il a été essayé d'analyser les transitoires non moyennés, puis de prendre la moyenne des résultats. Cette approche donne des résultats similaires et non concluants.

3.1.3 Sommaire des mesures DLTS sur échantillon de faible résistivité

Bien que les deux échantillons de référence caractérisés par DLTS ne proviennent pas de la même gaufre, ceux-ci sont obtenus par une même procédure de fabrication. On s'attend donc à voir des résultats similaires pour ces deux échantillons en DLTS. Toutefois, à première vue seule une droite d'Arrhénius semble être commune aux deux échantillons : celle-ci se trouve à l'extrême gauche des Figures 3.1 et 3.2. Des valeurs anormalement élevées de E_A et $\sigma_n \cdot X_n$ sont obtenues à partir de graphiques d'Arrhénius. Après réflexions sur les possibles causes d'erreur, aucune source pouvant expliquer de telles valeurs n'a été identifiée.

3.1.4 Haute résistivité

Pour les mesures DLTS effectuées sur les échantillons de haute résistivité (implantés), l'effet de la résistance en série est non négligeable. Il est possible d'arriver à cette conclusion en comparant des mesures C-V à des modèles théoriques. La Figure 3.4 présente les courbes C-V mesurées pour un échantillon de référence (faible résistivité) et un échantillon implanté

^{69}Ga (haute résistivité).

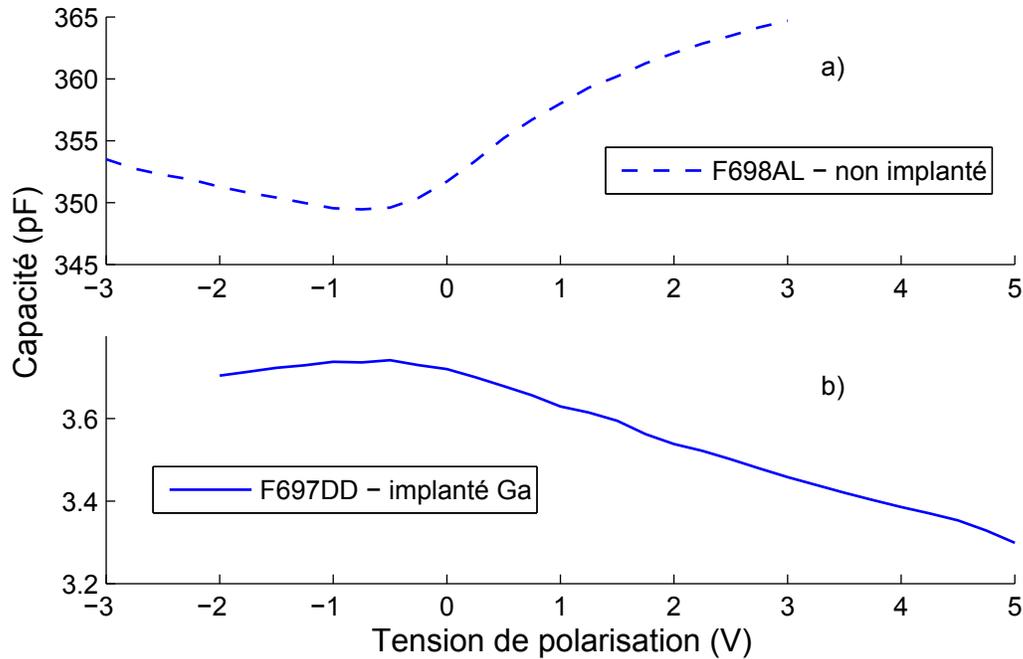


FIGURE 3.4 – Inversion de mesure C-V liée à une haute résistivité. **a)** Mesure C-V à 290 K sur l'échantillon F698AL non implanté. **b)** Mesure C-V à 290 K sur l'échantillon F697DD implanté Ga. Les deux courbes passent par un extrémum autour de -0,75 V, mais il s'agit d'un minimum en **a)** et d'un maximum en **b)**.

Rappelons que le modèle développé à la section 1.1.3 et présenté à la Figure 1.3 est pour une structure MIS. Cependant, la géométrie de nos échantillons ressemble plutôt à deux structures MIS placées dos à dos, tel que représenté au schéma de la Figure 3.5. Lorsque la tension V_G est positive, on remarque que la structure MIS de gauche possède une tension de polarisation positive ($V_G - V_{bulk}$), tandis que la structure MIS de droite possède plutôt une tension de polarisation négative ($0 - V_{bulk}$). Ici, V_{bulk} est la tension du *bulk* résultant de l'application d'une tension V_G . Avec une telle géométrie d'échantillon, une courbe C-V peut être représentée par deux contributions capacitives dont l'une d'elles possède des électrodes de polarité inverse (*cf* Figure 3.6a)). La Figure 3.6b) correspond à la courbe C-V résultant de l'addition des deux contributions présentées en 3.6a). Puisque l'une des électrodes est beaucoup plus petite que l'autre, c'est son signal capacitif qui va

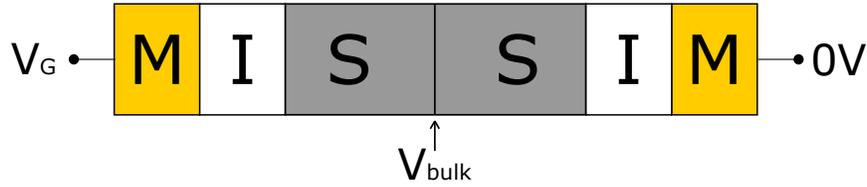


FIGURE 3.5 – Structure approximative des échantillons. L'électrode possédant la plus petite aire est mise à la tension V_G , tandis que la seconde est mise à la référence (0 V). Par l'application de la tension V_G , le *bulk* du semi-conducteur se retrouve à une tension V_{bulk} par rapport à la référence.

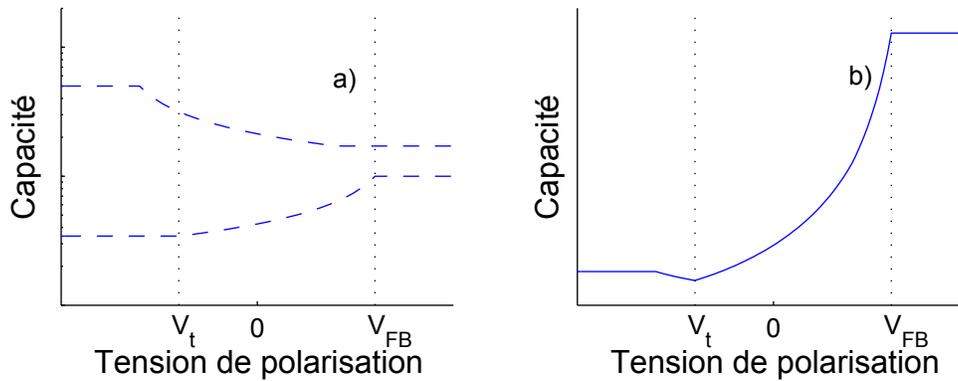


FIGURE 3.6 – Estimation de l'allure d'une mesure C-V sur échantillon InGaAsP. **a)** Deux courbes C-V contribuées par les deux structures MIS placées dos à dos (*cf* Figure 3.5). L'axe de capacité est logarithmique afin de faciliter une vue d'ensemble des deux contributions. **b)** Addition des deux contributions capacitives présentées en **a)**, tels deux condensateurs en série. Cette fois-ci, l'axe de capacité est linéaire.

dominer le signal mesuré. Ainsi, mis à part l'apparition d'un minimum autour de V_t , la Figure 3.6b) ressemble beaucoup à la Figure 1.3 d'une structure MIS.

On remarque une certaine ressemblance entre les Figures 3.4a) et 3.6b) : tous deux possèdent un minimum de capacité (autour de -0,75 V à la Figure 3.4a)). Toutefois, la capacité passe plutôt par un maximum autour de -0,75 V à la Figure 3.4b). Ceci peut s'expliquer par une inversion du signal capacitif, tel que discuté à la section 1.1.8 et illustré à la Figure 1.9. En effet, à partir des équations (1.43) et (1.44), il est possible d'inverser la courbe C-V présentée à la Figure 3.6b). Le résultat de cette inversion est présenté à la Figure 3.7. On remarque que la Figure 3.4b) concorde mieux avec la courbe C-V inversée

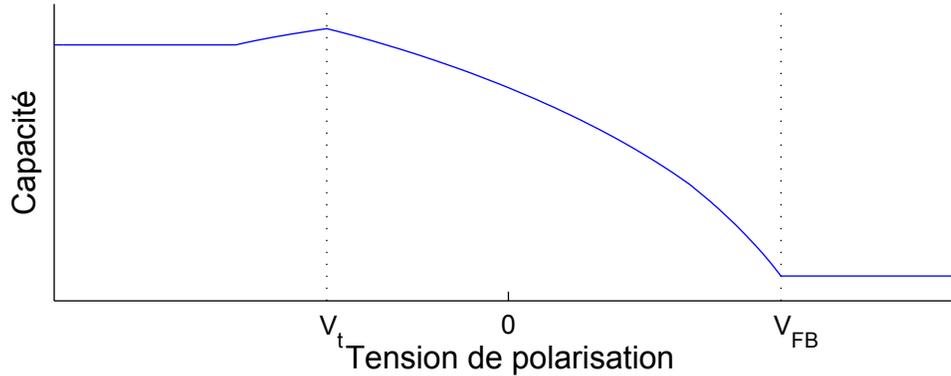


FIGURE 3.7 – Inversion d’une courbe C-V due à l’effet de résistance en série. Cette courbe est le résultat de l’application des équations (1.43) et (1.44) à la courbe présentée à la Figure 3.6b).

(*cf* Figure 3.7), qu’avec la courbe C-V non inversée (*cf* Figure 3.6b)).

Bref, pour les mesures DLTS effectuées sur les échantillons implantés, l’effet de la résistance en série est non négligeable et est responsable de l’allure inversée des courbes C-V mesurées. Les précautions prises lors du choix de géométrie des électrodes n’ont donc pas été suffisantes pour éviter l’effet de résistance en série (*cf* section 2.1.3).

Tel que vu aux équations (1.43) et (1.44), plus le facteur de qualité Q est élevé, plus le signal capacitif est détérioré. Dans notre cas, c’est la haute résistivité des échantillons implantés ainsi que la fréquence test de 1 MHz qui contribuent le plus au facteur Q . Cette fréquence est fixe sur notre appareil DLTS, il n’a donc pas été possible de diminuer celle-ci afin de réduire l’effet de résistance en série.

Afin de corriger les signaux capacitifs, la résistance en série R_s doit être connue tout au long de la mesure. En d’autres termes, on doit connaître R_s pour toutes températures ainsi que pour les valeurs de tension de polarisation utilisées, car R_s peut aussi dépendre de la tension de polarisation [38, 43].

Il est possible de mesurer la résistance en série pour des échantillons que l’on peut représenter par un circuit équivalent simple [43–45], telles une diode Schottky ou encore une structure MIS comportant une électrode en surface et une seconde sous le substrat. Par contre, on ne peut appliquer ces méthodes sur nos échantillons, car le circuit équivalent

de ceux-ci est plus compliqué vu leur structure (*cf* Figure 2.3) ainsi que le positionnement de leurs électrodes.

Bien qu'il soit possible de corriger l'effet de résistance en série, les signaux mesurés sur les échantillons de haute résistivité possèdent de piètres rapports signal sur bruit. Rappelons que, plus la résistivité est élevée, plus l'amplitude du signal capacitif est réduite. Ainsi, la correction de cet effet n'est pas toujours la solution la plus prometteuse. Il s'avère plus simple de contourner le problème de la résistance en série en effectuant des mesures *DLTS en courant* (I-DLTS) plutôt qu'en corrigeant les mesures de capacité électrique. La résistance en série ne pose aucun problème en I-DLTS, car l'application d'une fréquence test de 1 MHz n'est pas nécessaire aux mesures de courant. En absence d'une telle fréquence, la seule fréquence imposée au signal mesuré provient de l'impulsion de tension de polarisation. Toutefois, celle-ci est d'au plus 20 Hz ($T = 50$ ms) pour les mesures effectuées, une fréquence si basse qu'elle n'a pas d'effet sur les mesures [27, p. 285-286].

3.1.5 Notes concernant les graphiques d'Arrhénius

Lors des mesures DLTS sur échantillons non implantés (faible résistivité), une inversion du signal capacitif a été observée. La Figure 3.8 présente la valeur moyenne de capacité durant l'impulsion (**trait pointillé**) ainsi que la valeur moyenne de capacité durant le transitoire (**trait plein**) en fonction de la température.

On s'attend à ce que la capacité soit plus élevée durant l'impulsion que durant le transitoire, tel qu'illustré à la Figure 1.4. Cependant, le croisement entre le **trait pointillé** et le **trait plein** indique une inversion de signal. En effet, pour la mesure présentée à la Figure 3.8, les transitoires sous $T \approx 240$ K ne sont pas inversés, tandis que ceux au-dessus de $T \approx 240$ K sont inversés. Ces derniers ressemblent au signal présenté à la Figure 1.9b). La température à laquelle se produit l'inversion n'était pas la même pour toutes les mesures, celle-ci varie d'un contact à un autre. De plus, cette inversion se produit à température plus élevée pour l'échantillon provenant de la gaufre F697 ($T \approx 290$ K) que celui provenant de la gaufre F698 ($T \approx 240$ K).

Cette inversion n'est pas due à l'effet de résistance en série, car aucune inversion de

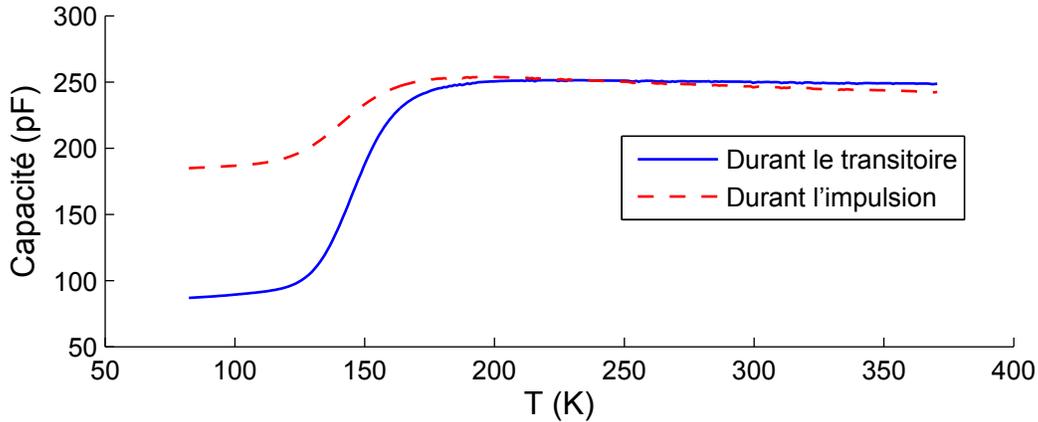


FIGURE 3.8 – Inversion du signal DLTS pour échantillon de faible résistivité. La capacité moyenne mesurée durant l’impulsion est en **trait pointillé**, tandis que la capacité moyenne mesurée durant le transitoire est **trait plein**. On remarque qu’à des températures plus élevées que $T \approx 240$ K, la capacité mesurée durant l’impulsion est plus faible que celle mesurée durant le transitoire.

signal – telle que discutée à la section 3.1.4 – n’est présente sur les mesures C-V-T. De plus, les tensions de polarisation appliquées durant le transitoire (V_b) et durant l’impulsion (V_p) ont été choisies en examinant les mesures C-V-T afin de s’assurer que la capacité soit plus élevée durant l’impulsion que durant le transitoire. D’autre part, une mesure de capacité peut aussi être détériorée par un courant trop élevé. Pour notre appareil de mesure, ceci se produit lorsque $I \geq 100 \mu\text{A}$. Des mesures I-V indiquent que le courant de fuite ne dépasse pas $5 \mu\text{A}$ à la température la plus élevée du balayage en température (i.e. $T \approx 370$ K). Par contre, ces mesures I-V sont à toutes fins pratiques effectuées à l’état d’équilibre. Il est fort probable que durant les courtes impulsions de tension de polarisation le courant dépasse $5 \mu\text{A}$. Bref, il est possible que la cause de cette inversion soit un courant trop élevé durant la mesure de capacité, puisque l’inversion s’intensifie avec la température, toutefois ceci n’a pas été vérifié.

Il est à noter qu’une analyse DLTS conventionnelle a été effectuée sur toutes les données recueillies. Cependant, puisque le modèle utilisé lors de l’analyse DLTS conventionnelle n’est pas en mesure d’expliquer une inversion de signal, les résultats obtenus pour les signaux inversés ne sont pas pertinents. Pour cette raison, les résultats obtenus à l’aide

des signaux inversés n'ont pas été affichés sur les graphiques d'Arrhénius présentés aux Figures 3.1 et 3.2.

3.1.6 Conclusions - Mesures DLTS

Les analyses de données DLTS n'ont pas été très concluantes, autant pour les échantillons implantés que non implantés. Pour ce qui est des échantillons non implantés, une analyse conventionnelle (*cf* section 1.1.7.1) appliquée sur le peu de mesures effectuées semble montrer un niveau d'énergie commun aux deux échantillons autour de 0,6 eV. De plus, des valeurs anormalement élevées de E_A et $\sigma_n \cdot X_n$ ont été obtenues à partir des graphiques d'Arrhénius. Bien que plusieurs avenues aient été explorées, aucune cause d'erreur pouvant expliquer de telles valeurs n'est identifiée avec certitude. Une analyse par transformée inverse de Laplace (*cf* section 1.1.7.2) n'a pas permis d'obtenir de graphiques d'Arrhénius pour les échantillons non implantés.

Les mesures DLTS effectuées sur échantillons implantés sont faussées par l'effet de résistance en série (*cf* section 1.1.8) et une correction de la capacité est essentielle avant de pouvoir les analyser. Bref, il est nécessaire de se tourner vers les mesures I-DLTS afin de tirer plus d'information des échantillons.

3.2 Mesures I-DLTS

Rappelons qu'en I-DLTS, l'allure du signal de courant est décrite par l'équation (1.49), contrairement au signal capacitif qui est décrit par l'équation (1.23). Cette différence fait en sorte qu'on ne peut pas utiliser une transformée inverse de Laplace pour analyser les mesures I-DLTS. Il est possible de modifier le code source de *CONTIN* afin de tenir compte d'un signal de type I-DLTS [37, section 4.1.2.2], toutefois ceci n'a pas été essayé. Ainsi, seule l'analyse conventionnelle (*cf* section 1.2.2.1) a été utilisée lors de l'analyse des données des mesures I-DLTS.

De plus, la durée de l'impulsion (*pulse width*) a été réduite afin de pouvoir facilement isoler les transitoires du signal de courant. Ceci est effectué au détriment de la saturation des pièges, qui requiert un certain temps. Lorsque les pièges ne sont pas saturés, il n'est

pas possible de tirer la concentration de pièges sondés N_T à partir des mesures. Il est à noter que la saturation n'est pas nécessaire pour extraire l'énergie d'activation E_A ou encore la section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$.

3.2.1 Faible résistivité - Analyse conventionnelle

Une analyse des mesures I-DLTS sur échantillons non implantés a été effectuée. Aucune droite n'est présente sur le graphique d'Arrhénius, puisque les spectres I-DLTS ne comportent aucun maximum sur la plage de température mesurée (81–370 K). Une augmentation d'intensité sur le spectre I-DLTS à basse température indique potentiellement la présence d'un pic à des températures plus basses que $T = 81$ K.

3.2.2 Haute résistivité - Analyse conventionnelle

L'analyse conventionnelle des mesures I-DLTS effectuées sur les échantillons implantés a donné les graphiques d'Arrhénius présentée aux Figures 3.9 et 3.10. On peut voir sur ces 2 graphiques qu'une grande variété de pièges a été mesurée par I-DLTS. Afin de comparer entre elles les droites d'Arrhénius, les pentes E_A et les ordonnées à l'origine b sont présentées à la Figure 3.11. Rappelons que l'ordonnée b contient entre autres la section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n^2$, qu'il est possible d'isoler à l'aide de l'équation (1.29). De plus, X_n est un facteur entropique introduit à la section 1.1.6. Finalement, les barres d'erreur présentées correspondent à l'erreur standard sur les paramètres E_A et b de la régression linéaire.

La Figure 3.11 permet facilement d'observer si des valeurs E_A reviennent d'un contact à un autre. On y voit quelques paires de mesures possédant une même énergie d'activation E_A ainsi qu'une même section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$ dans la limite des barres d'erreur. L'échantillon InGaAsP:Ga comporte 3 paires ($E_A \approx 0,15, 0,19$ et $0,24$ eV), tandis que l'échantillon InGaAsP:Fe en comporte 2 ($E_A \approx 0,31$ et $0,33$ eV). On remarque que chacune de ces paires correspond à 2 mesures différentes (2 symboles différents) effectuées sur un même contact (même couleur), ce qui indique une certaine reproductibilité dans

2. L'estimation de la masse effective m^* est décrite à l'annexe III.

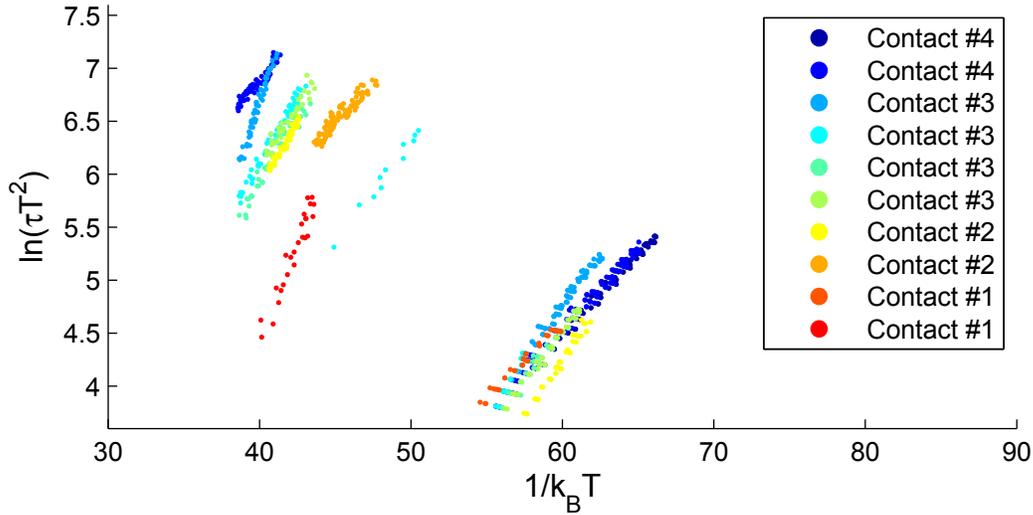


FIGURE 3.9 – Graphique d’Arrhénus de l’échantillon InGaAsP:Ga (F697DD). Les données présentées ont été obtenues par l’analyse conventionnelle de mesures I-DLTS. Chaque mesure est représentée par une couleur différente. Les contacts identifiés par les chiffres 1, 2, 3 et 4 possèdent respectivement une aire $A \approx 0,39, 0,28, 0,20$ et $0,13 \text{ mm}^2$.

les mesures. Toutefois, dans la limite des barres d’erreur, des mesures effectuées sur des contacts différents (différentes couleurs) ne donnent pas les mêmes E_A et $\sigma_n \cdot X_n$.

En se fiant uniquement aux barres d’erreur, très peu de droites ont leur pente (E_A) et leur ordonnée à l’origine ($\sigma_n \cdot X_n$) en commun. Ceci semble indiquer que peu de mesures sondent les mêmes pièges. Notons que les barres d’erreur sont obtenues lors de la régression linéaire sur les droites d’Arrhénus. Ces barres pourraient très bien être sous-estimées, surtout pour l’ordonnée à l’origine. La valeur de cette dernière peut facilement varier avec un petit changement de pente et soulignons aussi que l’ordonnée à l’origine d’un graphique d’Arrhénus correspond à une température $T \rightarrow \infty$. En d’autres termes, l’ordonnée à l’origine est une extrapolation pour $T \rightarrow \infty$. En laissant tomber les sections efficaces $\sigma_n \cdot X_n$ et en n’examinant que les valeurs d’énergie d’activation E_A sur la Figure 3.11, on remarque que plusieurs valeurs provenant de contacts différents (couleurs différentes) sont voisines.

La Figure 3.11 permet aussi de mettre en évidence que certains regroupements de droites sur les graphiques d’Arrhénus possèdent une grande variété d’énergie d’activation

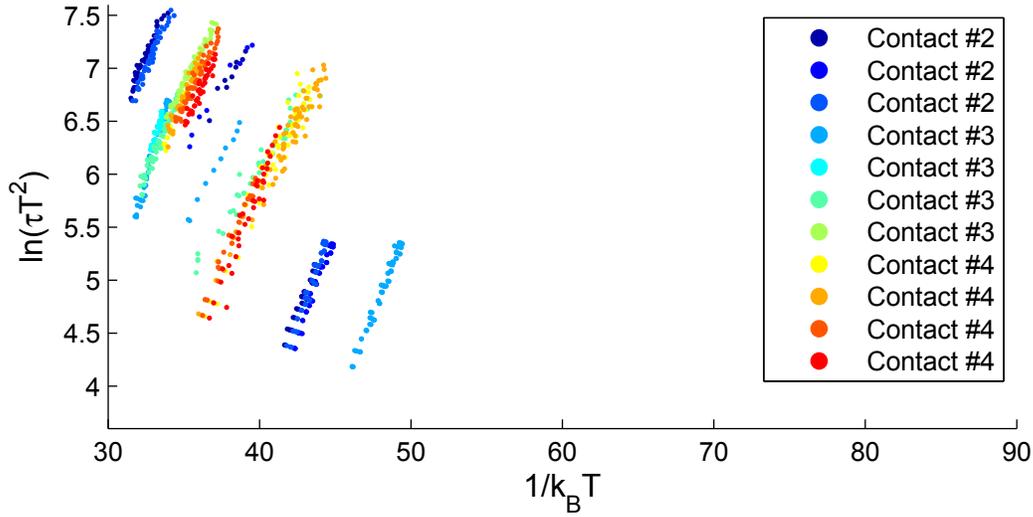
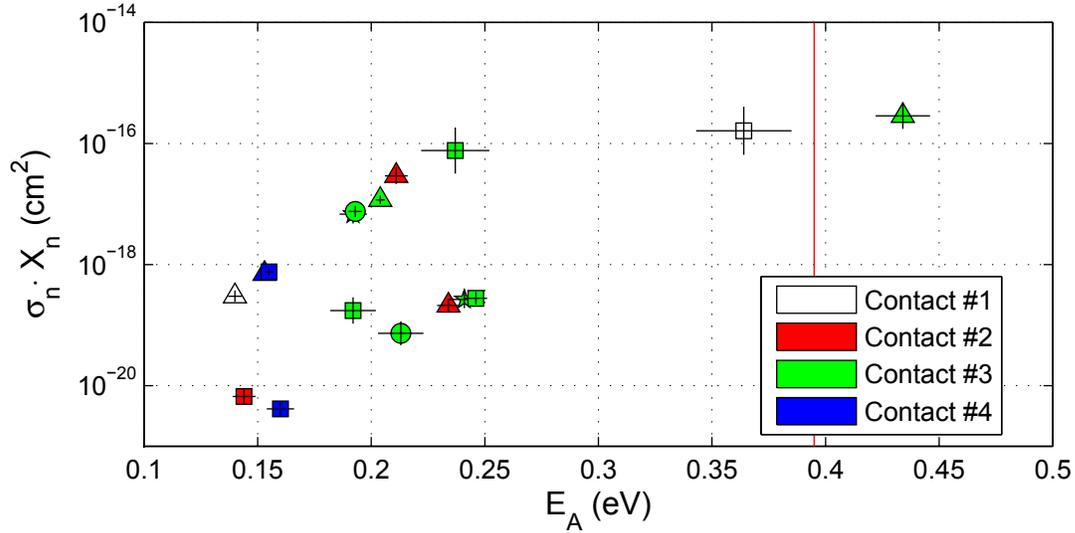


FIGURE 3.10 – Graphique d’Arrhénus de l’échantillon InGaAsP:Fe (F698CO). Les données présentées ont été obtenues par l’analyse conventionnelle de mesures I-DLTS. Chaque mesure est représentée par une couleur différente. Les contacts identifiés par les chiffres 1, 2, 3 et 4 possèdent respectivement une aire $A \approx 0,39, 0,28, 0,20$ et $0,13 \text{ mm}^2$.

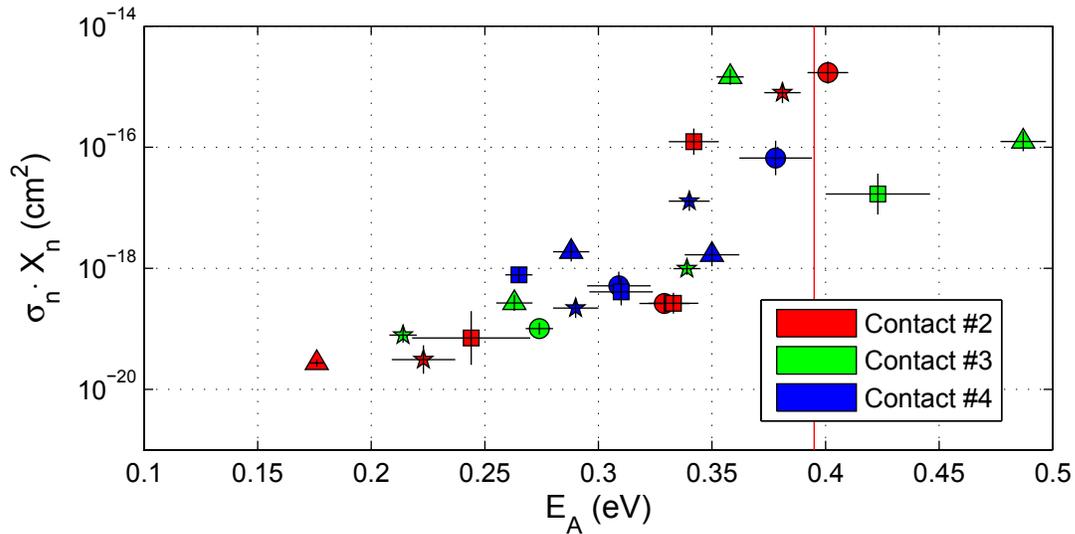
E_A . Ainsi, il ne faut pas supposer qu’un regroupement de droites implique nécessairement qu’elles représentent toutes le même piège.

Mis à part quelques regroupements de droites sur les graphiques d’Arrhénus présentés aux Figures 3.9 et 3.10, un certain nombre de droites sont isolés des autres. Ceci est étonnant puisqu’une dizaine de mesures ont été effectuées par échantillon et l’on aurait pu s’attendre à une meilleure reproductibilité dans les mesures. Entre 2 et 4 mesures ont été effectuées sur chaque contact des échantillons implantés. Un total de 10 mesures ont été effectuées sur l’échantillon implanté ^{69}Ga et 11 sur celui implanté ^{56}Fe .

Un trait frappant de la Figure 3.11 est que la majorité des énergies d’activation E_A obtenues pour l’échantillon implanté ^{69}Ga se situent sous $E_A = 0,25 \text{ eV}$, tandis que l’échantillon implanté ^{56}Fe possède majoritairement des énergies au-dessus de $E_A = 0,25 \text{ eV}$. Rappelons que l’énergie de bande interdite de la couche quaternaire est de $E_g = 0,79 \text{ eV}$. Les niveaux d’énergie pour l’échantillon implanté ^{56}Fe sont donc majoritairement plus près du milieu de la bande interdite que ceux de l’échantillon implanté ^{69}Ga . Les ions de ^{69}Ga implantés ne devraient pas agir en tant qu’impuretés puisque le Ga est déjà un élément présent dans



(a) InGaAsP:Ga (F697DD)



(b) InGaAsP:Fe (F698CO)

FIGURE 3.11 – E_A et σ_n obtenus par Arrhénius – Mesures I-DLTS, haute résistivité. **a)** L'échantillon F697DD implanté Ga. **b)** L'échantillon F698CO implantée Fe. La couleur est un indicateur de la taille du contact utilisé tandis que des symboles (Δ , \square , \star et \circ) permettent de différencier plusieurs mesures effectuées sur un même contact. Les contacts identifiés par les chiffres 1, 2, 3 et 4 possèdent respectivement une aire $A \approx 0,39$, $0,28$, $0,20$ et $0,13$ mm². Le **trait plein** indique la position du milieu de la bande interdite du InGaAsP ($E_g = 0,79$ eV).

le composé quaternaire. Les mesures effectuées sur l'échantillon implanté ^{69}Ga devraient donc mettre en évidence les défauts de recristallisation ainsi que les états de surface ou d'interface. Pour ce qui est de l'échantillon implanté ^{56}Fe , en plus des défauts de recristallisation et des états de surface ou d'interface, les niveaux d'énergies obtenus peuvent aussi être attribués à la présence d'impuretés de ^{56}Fe . D'après la tendance mentionnée précédemment, il est plausible que la majorité des niveaux au-dessus de $E_A = 0,25$ eV de l'échantillon implanté ^{56}Fe soient dus aux impuretés de ^{56}Fe .

3.2.3 Notes concernant les graphiques d'Arrhénius

Lors des mesures I-DLTS sur les échantillons implantés, 2 comportements inattendus ont été observés sur les signaux mesurés. Dans les deux cas, on remarque la superposition d'un signal supplémentaire au signal mesuré, faussant ainsi le transitoire. Ces 2 comportements se produisent sur des plages de températures distinctes.

En DLTS, on s'attend à observer une réponse presque instantanée de la capacité mesurée au début ainsi qu'à la fin de l'impulsion carrée de tension de polarisation tel que le montre la Figure 1.4. Une montée et une descente très rapide sont aussi observées en I-DLTS, mais ce n'est pas le cas pour toutes les températures mesurées. La Figure 3.12 présente l'allure du signal mesuré à 4 températures différentes ($T = 140, 170, 230$ et 290 K) dans le but d'illustrer l'évolution du phénomène en fonction de la température. Les graphiques de **gauche** montrent l'allure du signal mesuré en son entier tandis que ceux de **droite** montrent un agrandissement afin de mettre l'emphase sur l'allure du transitoire. Les oscillations présentes sur les signaux mesurés ne proviennent pas de l'échantillon, il s'agit plutôt de bruit provenant de l'appareil de mesure (harmoniques de 60 Hz). De plus, les **traits pleins** indiquent la position de l'impulsion de tension de polarisation (largeur d'impulsion de 5 ms). Sur les graphiques de gauche, ces **traits pleins** mettent en évidence une montée et une descente du signal très lente lors de l'impulsion à $T = 230$ K, une réponse de l'ordre de quelques ms. Aux températures $T = 140$ K et $T = 290$ K, on remarque plutôt une montée et une descente très rapide correspondant à une réponse de l'ordre d'une fraction de ms. La réponse lente présentée à la température $T = 230$ K empiète

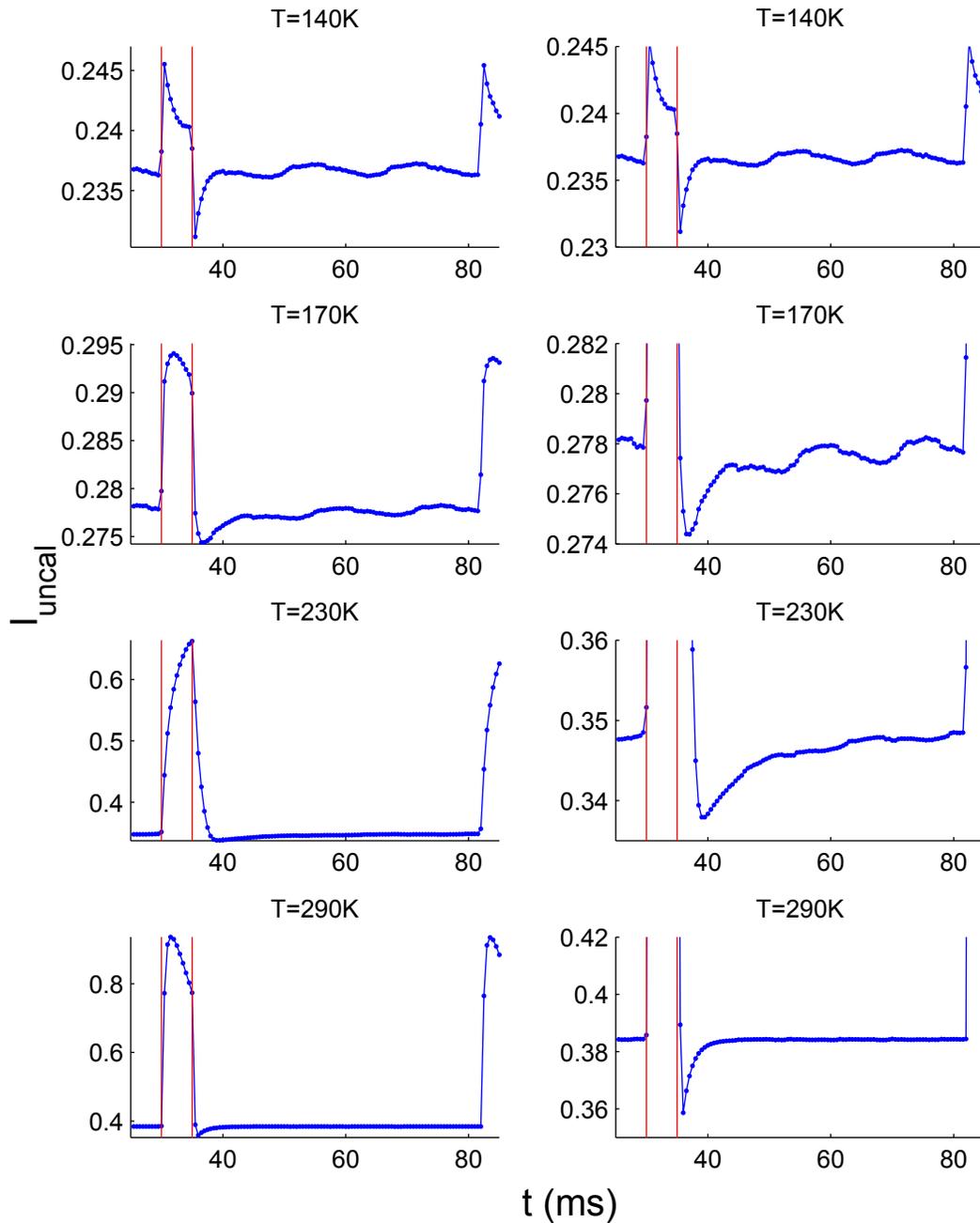


FIGURE 3.12 – Anomalie du signal I-DLTS à basse température. Des graphiques du signal non calibré I_{uncal} sont présentés pour 4 températures différentes (140, 170, 230 et 290 K), permettant ainsi d’observer l’évolution du phénomène avec la température. De plus, les graphiques de **gauche** montrent l’allure complète du signal, tandis que ceux de **droite** mettent plutôt l’accent sur la partie transitoire du signal. Des **traits pleins** mettent en évidence une montée et une descente du signal très lente à certaines températures.

sur le transitoire tel que le montre les agrandissements (graphiques de droit) présentés à la Figure 3.12. La superposition de la réponse lente et des transitoires est minimal à $T = 140$ K et $T = 290$ K, et est maximal autour de $T = 230$ K. Cette réponse est présente sur toutes les mesures I-DLTS effectuées sur les échantillons implantés. Ce phénomène se produit entre 102 ± 5 K et 195 ± 11 K pour l'échantillon InGaAsP:Ga, tandis qu'il se produit entre 167 ± 5 K et 253 ± 14 K pour l'échantillon InGaAsP:Fe.

Un second phénomène se produit à de plus hautes températures et son effet sur les transitoires est beaucoup plus prononcé. La Figure 3.13 présente l'allure du signal mesuré à 4 températures différentes ($T = 295, 320, 345$ et 370 K) dans le but d'observer l'évolution du phénomène en fonction de la température. Les graphiques de **gauche** présentent l'allure du signal mesuré en son entier tandis que ceux de **droite** présentent un agrandissement afin de mettre l'emphasis sur l'allure du transitoire. Tout comme à la Figure 3.12, les oscillations présentes sur les signaux mesurés ne proviennent pas des échantillons, mais plutôt de l'appareil de mesure. De plus, un **trait plein** indique la position de la ligne de base I_l telle que présentée à l'équation (1.49). On remarque qu'à $T = 295$ K, le transitoire tend vers cette ligne de base et possède une amplitude **négative** (telle que décrite à l'équation (1.49) où $\Delta I_0 > 0$). À des températures plus élevées, on remarque l'apparition d'un second signal possiblement exponentiel, mais d'amplitude **positive**. Plus la température augmente, plus l'amplitude de ce second signal augmente, ainsi les signaux mesurés deviennent de moins en moins exponentiels.

Il est à noter qu'en DLTS, un transitoire capacitif d'amplitude **négative** correspond à une émission de porteurs de charge **majoritaires**, tandis qu'un transitoire d'amplitude **positive** correspond à une émission de porteurs de charge **minoritaires**. Cependant, il n'est pas possible en I-DLTS de différencier entre ces deux types de porteurs de charge [27, p. 268]. En effet, sous l'influence d'une tension de polarisation, le courant généré lors de l'émission de porteurs minoritaires circule dans le même sens que lors d'une émission de porteurs majoritaires. On s'attend donc toujours à observer un signal d'amplitude **négative** en I-DLTS. Le phénomène présenté à la Figure 3.13 n'est donc pas le résultat d'une émission de porteurs de charge minoritaires.

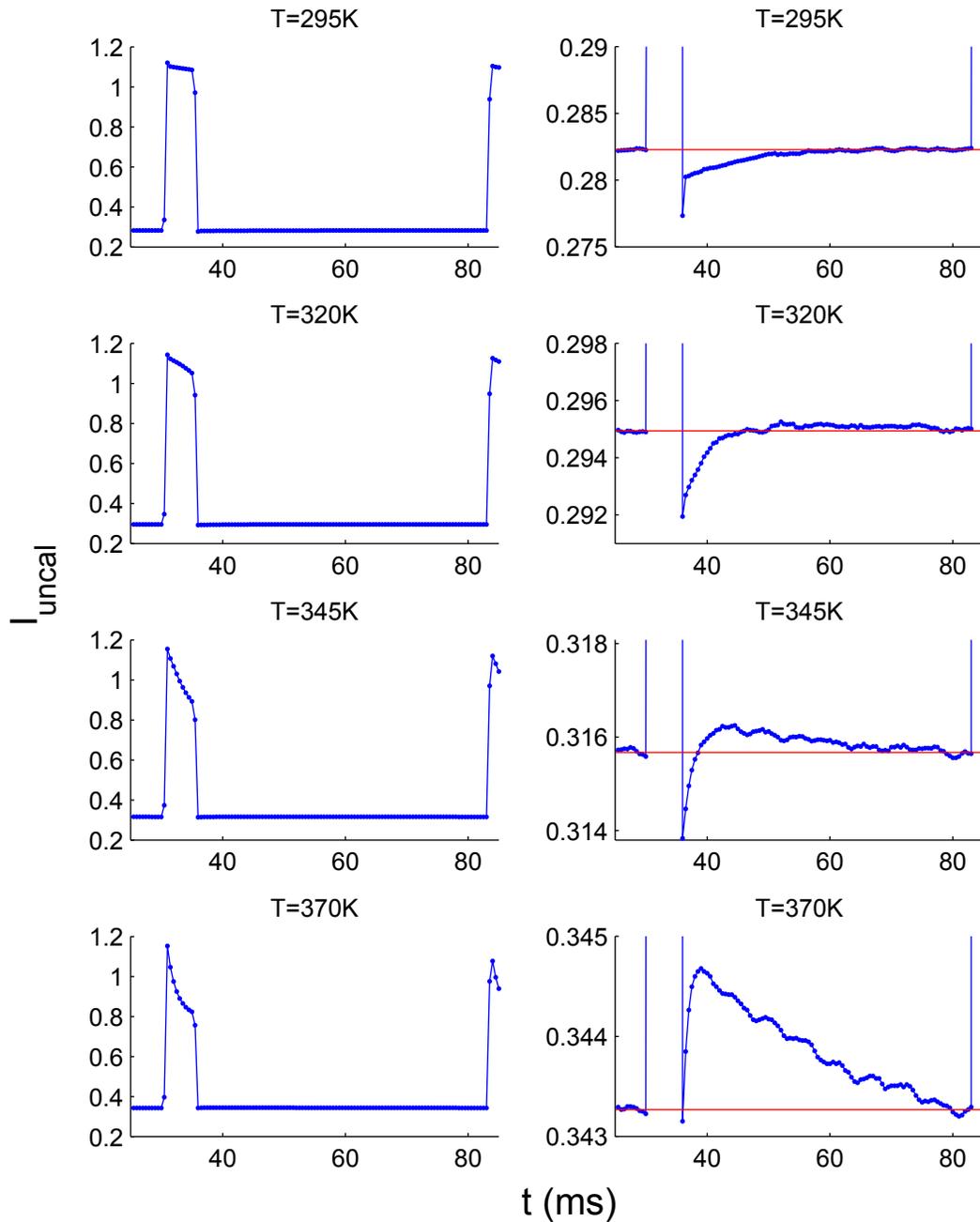


FIGURE 3.13 – Anomalie du signal I-DLTS à haute température. Des graphiques du signal non calibré I_{uncal} sont présentés pour 4 températures différentes (295, 320, 345 et 370 K), permettant ainsi d’observer l’évolution du phénomène avec la température. De plus, les graphiques de **gauche** montrent l’allure complète du signal, tandis que ceux de **droite** se concentrent plutôt sur la partie transitoire du signal. Des **traits pleins** positionnés à la ligne de base I_l mettent en évidence l’apparition d’un second signal.

Ce phénomène s'est produit sur la majorité des mesures effectuées sur échantillons implantés. Les plages de températures affectées sont de $T > 288 \pm 14$ K pour l'échantillon implanté ^{69}Ga et de $T > 345 \pm 9$ K pour l'échantillon implanté ^{56}Fe . Seules les mesures prises sur le contact #2 de l'échantillon implanté ^{56}Fe ne présentent pas ce phénomène. De plus, ces 2 comportements n'ont pas été observés sur les mesures I-DLTS des échantillons non implantés, dont l'analyse n'a pas été concluante (*cf* section 3.2.1).

Une analyse I-DLTS conventionnelle a été effectuée sur toutes les données recueillies, mais les résultats de l'analyse aux 2 plages de température mentionnées plus haut n'ont pas été affichés sur les graphiques d'Arrhénius. Ce choix est basé sur le fait que le modèle ne peut pas tenir compte de ces phénomènes et ainsi les résultats obtenus lors de l'analyse de tels signaux sont jugés impertinents.

3.2.4 Conclusions - Mesures I-DLTS

Les mesures I-DLTS effectuées sur échantillons non implantés n'ont pas montré la présence de pièges. Aucun maximum n'est aperçu sur les spectres I-DLTS. Des mesures à de plus basses températures pourraient potentiellement permettre de tirer plus de l'information (E_A et $\sigma_n \cdot X_n$) de ces échantillons.

L'analyse des signaux I-DLTS montre qu'une grande variété de pièges est présente dans les échantillons implantés. Toutefois, peu de pièges possèdent la même énergie d'activation E_A ainsi que la même section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$. Bien qu'aucun niveau précis n'ait été identifié, certaines tendances intéressantes sont observées. La majorité des énergies d'activation obtenues pour l'échantillon implanté ^{69}Ga se trouvent sous $E_A = 0,25$ eV. L'échantillon implanté ^{56}Fe possède aussi des énergies d'activation sous $E_A = 0,25$ eV, mais la majorité des valeurs de E_A obtenues pour cet échantillon se trouvent au-dessus de 0,25 eV.

L'origine des niveaux d'énergie peut être liée à la présence d'impuretés, de défauts de recristallisation, ainsi que d'états de surface ou d'interface. Seule l'implantation de ^{56}Fe introduit des impuretés dans le quaternaire, car le ^{69}Ga est déjà présent dans le quaternaire. Ainsi, bien que des défauts de recristallisation et des états de surface peuvent

être présents dans les deux échantillons, seul l'échantillon implanté ^{56}Fe peut comporter des niveaux d'énergie causés par la présence d'impuretés. Il est donc fort probable que les niveaux d'énergie au-dessus de $E_A = 0,25$ eV de l'échantillon implanté ^{56}Fe soient causés par la présence d'impuretés de Fe. Se trouvant près du milieu de la bande interdite du quaternaire ($E_g = 0,79$ eV), ces niveaux sont qualifiés de niveaux profonds et agissent en tant que centres de recombinaison. Favorisant la recombinaison des porteurs de charge, la présence de niveaux profonds est en mesure d'expliquer la réduction de la durée de vie des photoporteurs [27, p. 251] [46].

Notons qu'il n'est pas impossible qu'une partie du signal mesuré provienne des couches d'InP, plutôt que de la couche quaternaire.

3.3 Mesures ToF-SIMS

3.3.1 Analyse des spectres ToF-SIMS

Rappelons que le but des mesures ToF-SIMS dans le cadre de ce mémoire est d'identifier l'environnement de liaison du ^{56}Fe suite à la recristallisation. Ainsi, l'attention est portée sur certaines masses des spectres ToF-SIMS. Ces masses correspondent aux molécules composées de 2 atomes, dont au moins un atome est le ^{56}Fe . Il s'agit des 7 molécules suivantes : $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$, $^{56}\text{Fe}_2^+$, $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$, $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$.

Comme le ^{56}Fe se trouve en faible concentration dans l'échantillon implanté ($\sim 0,03\%$), très peu de comptes devraient être observés. Pour le spectre en ions négatifs de l'échantillon F698CiB implanté Fe, aucun pic associé au Fe n'a été observé. Ceci est normal puisqu'il est moins probable de détecter le Fe sous forme d'ions négatifs que d'ions positifs. Ainsi, seul le spectre en ions positifs a été utilisé pour cette analyse. Afin d'affirmer la présence d'un pic associé au Fe sur le spectre de masse, il est nécessaire de s'assurer que celui-ci se distingue du bruit de fond. Le niveau de bruit est examiné aux alentours des présumés pics en guise de comparaison. La comparaison entre le pic et le bruit avoisinant des 7 masses d'intérêt est présentée aux Figures 3.14 à 3.20. Le nombre de comptes associé à un pic provient de plusieurs canaux de masse et ceux-ci sont identifiés en **bleu** sur les spectres présentés. La plage de masse utilisée est centrée autour de la masse de la molécule

d'intérêt et la largeur de cette plage correspond à 2 écarts types. Une correction sur la position du pic est effectuée en se basant sur la position de plusieurs autres pics connus. Cette correction a pour but d'annuler un décalage observé entre la position des pics et leurs masses connues. Ce décalage est fort probablement introduit lors de la calibration des spectres, puisque la correction est différente pour chaque spectre mesuré. De plus, la largeur de la plage de masse utilisée est basée sur la largeur de pics connus. Pour plus d'information sur le choix de la plage de masse, référez-vous à l'annexe IV.

Il faut aussi s'assurer qu'il n'y a aucune autre molécule qui correspond à l'une des 7 masses d'intérêt. Afin d'y arriver, nous avons étiqueté les spectres aux masses correspondant à chaque combinaison possible de molécules possédant un état de charge $z=1, 2, 3$ ou 4, et composées de 1, 2, 3 ou 4 atomes parmi les isotopes suivants : ^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{31}P , ^{56}Fe , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{113}In et ^{115}In .

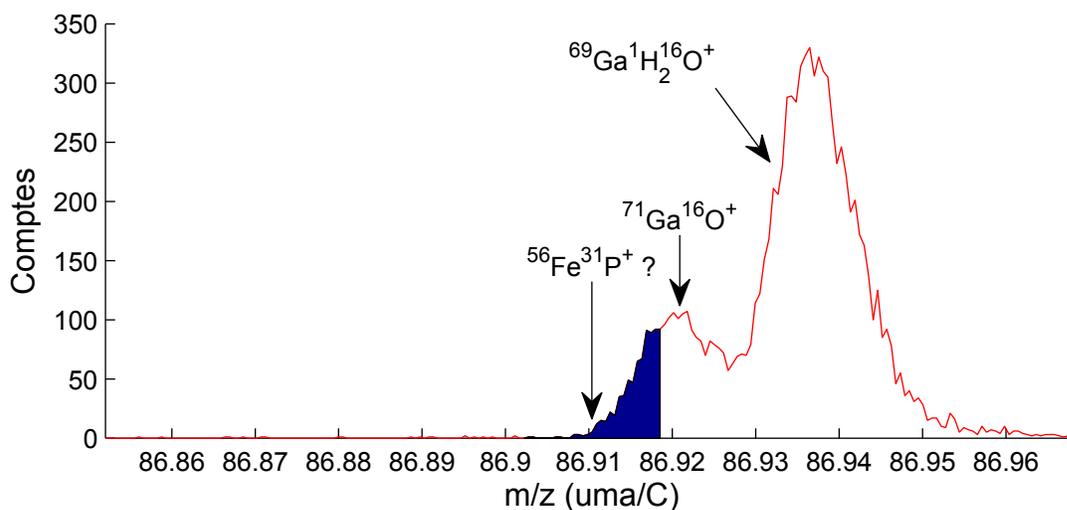


FIGURE 3.14 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$. Les deux pics présents correspondent aux molécules $^{71}\text{Ga}^{16}\text{O}^+$ et $^{69}\text{Ga}^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$. Leur identité est confirmée, car leur rapport isotopique avec les pics $^{69}\text{Ga}^{16}\text{O}^+$ et $^{71}\text{Ga}^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ (non présentés sur cette Figure) concorde bien avec l'abondance naturelle des isotopes du Ga. Toutefois, on ne peut confirmer ou infirmer la présence d'un pic de $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$, car le pic adjacent de $^{71}\text{Ga}^{16}\text{O}^+$ domine le signal du spectre ToF-SIMS.

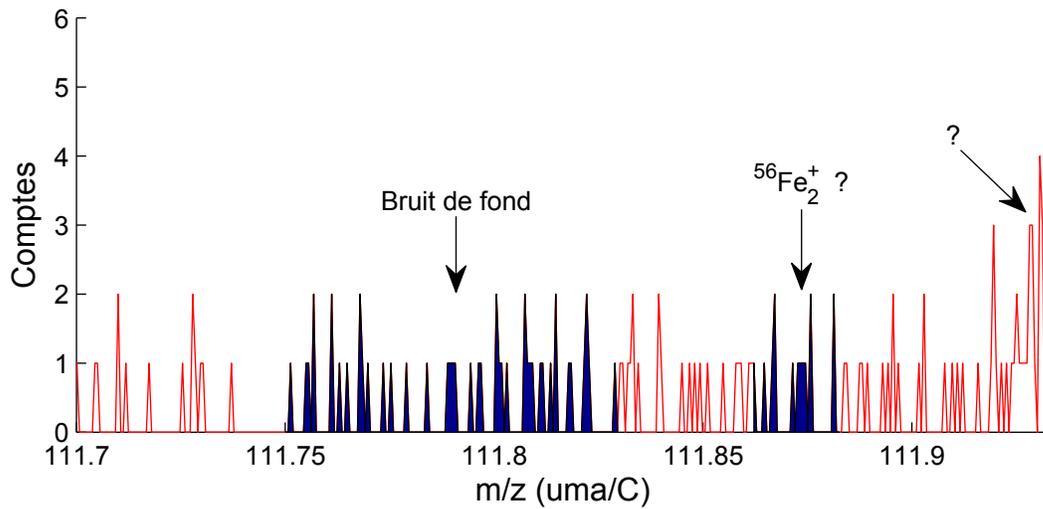


FIGURE 3.15 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}_2^+$. Des canaux de masses correspondant au bruit de fond ainsi qu'à l'ion $^{56}\text{Fe}_2^+$ sont **mis en évidence**. Ceux-ci comportent respectivement 46 comptes sur 130 canaux et 14 comptes sur 34 canaux.

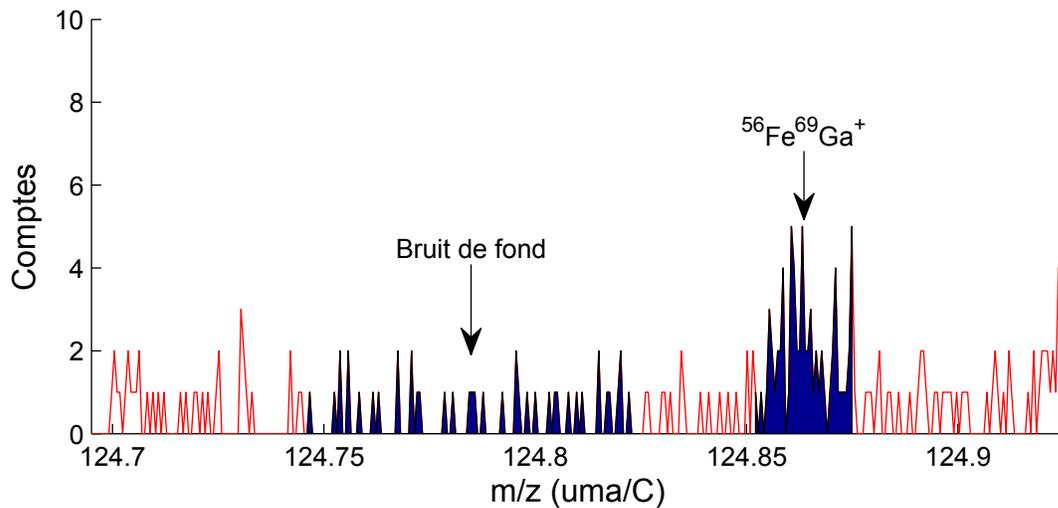


FIGURE 3.16 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$. Des canaux de masses correspondant au bruit de fond ainsi qu'à l'ion $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$ sont **mis en évidence**. Ceux-ci comportent respectivement 41 comptes sur 123 canaux et 68 comptes sur 36 canaux.

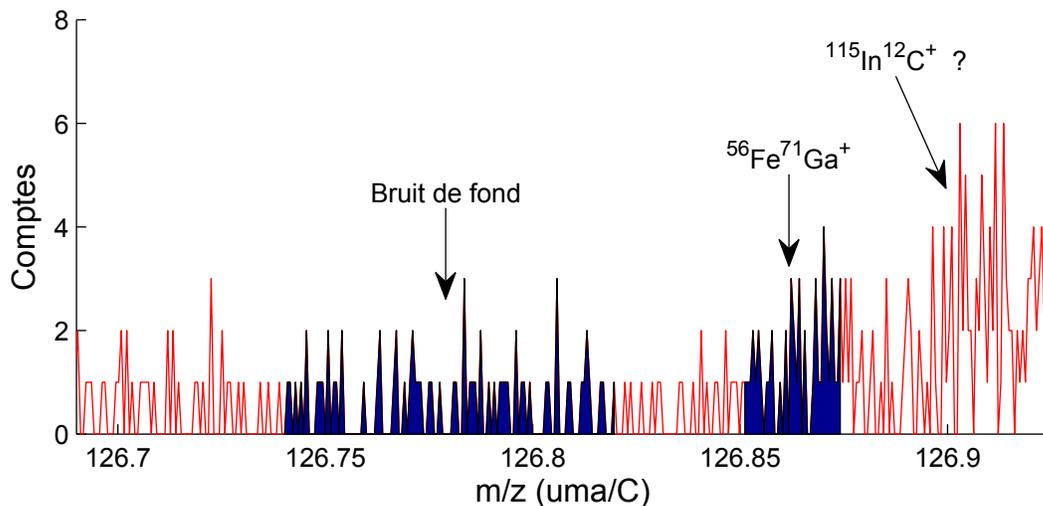


FIGURE 3.17 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$. Des canaux de masses correspondant au bruit de fond ainsi qu'à l'ion $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$ sont **mis en évidence**. Ceux-ci comportent respectivement 68 comptes sur 122 canaux et 48 comptes sur 36 canaux.

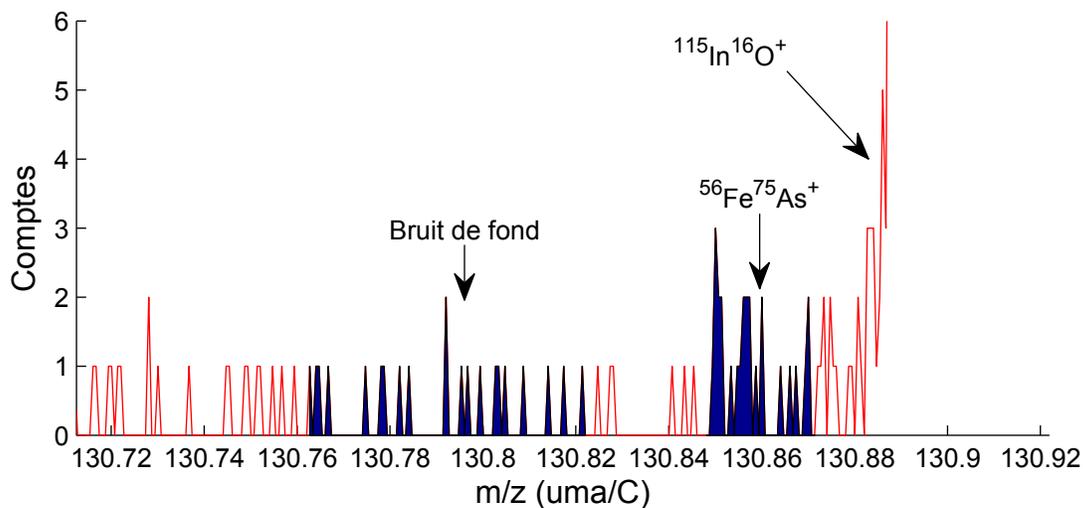


FIGURE 3.18 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$. Des canaux de masses correspondant au bruit de fond ainsi qu'à l'ion $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$ sont **mis en évidence**. Ceux-ci comportent respectivement 21 comptes sur 90 canaux et 26 comptes sur 36 canaux. La présence d'un pic $^{115}\text{In}^{16}\text{O}^+$ est confirmée en comparant le rapport isotopique de deux pics et l'abondance naturelle de l'In.

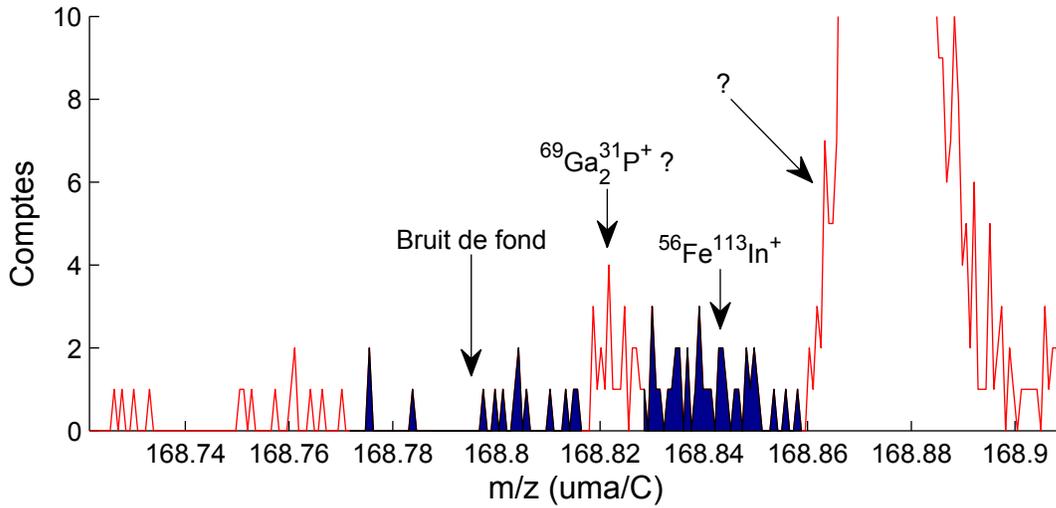


FIGURE 3.19 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$. Des canaux de masses correspondant au bruit de fond ainsi qu'à l'ion $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ sont **mis en évidence**. Ceux-ci comportent respectivement 14 comptes sur 60 canaux et 37 comptes sur 41 canaux.

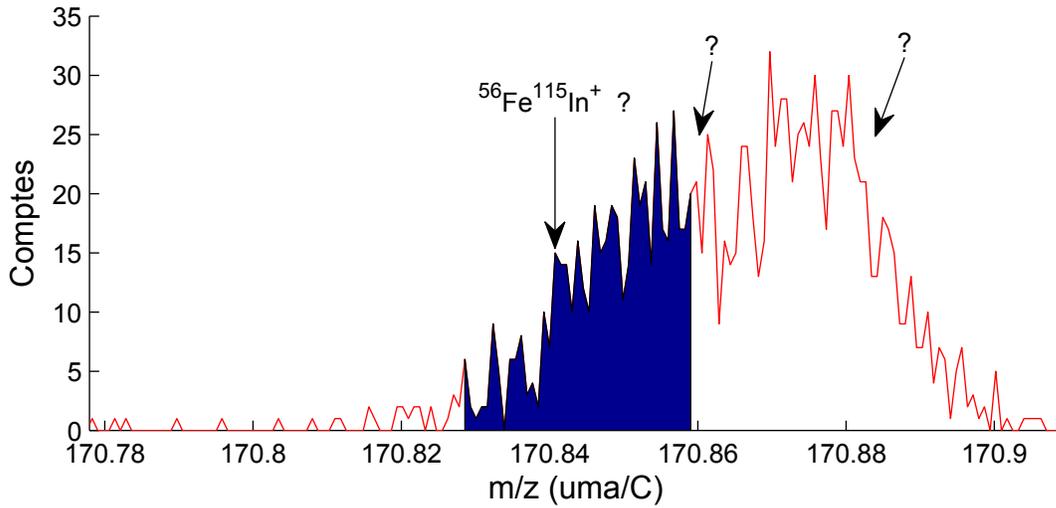


FIGURE 3.20 – Spectre ToF-SIMS de l'échantillon F698CiB implanté Fe – Alentours de la masse correspondant à l'ion $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$. On ne peut confirmer ou infirmer la présence d'un pic de $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$, car un pic adjacent non identifié domine le signal.

Il a été possible d'identifier certains des pics sur le spectre ToF-SIMS, notamment $^{71}\text{Ga}^{16}\text{O}^+$, $^{69}\text{Ga}^{1}\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ et $^{115}\text{In}^{16}\text{O}^+$. Notons qu'une source d' O_2^+ était utilisée lors de la pulvérisation, expliquant la présence d'oxydes sur le spectre de masse. De plus de l'H et du C ont probablement été introduit durant la croissance de l'échantillon par MOVPE, car ces deux éléments sont présent dans les molécules précurseurs.

3.3.2 Présence de pic

Le Tableau 3.I résume la comparaison signal-bruit pour les molécules présentées aux Figures 3.14 à 3.20. Ce tableau contient le nombre de comptes d'un pic associé une molécule d'intérêt (N_{pic}), ainsi que le nombre de comptes associé au bruit de fond (N_{bruit}). Le nombre de comptes N_{bruit} est ajusté afin de pouvoir comparer N_{pic} et N_{bruit} pour un même nombre de canaux de masses. On y retrouve aussi le calcul de $(N_{pic} - N_{bruit})/\sqrt{N_{bruit}}$, qui sert à évaluer si le pic se distingue significativement du bruit de fond ou non.

<i>Molécule</i>	N_{pic}	N_{bruit}	$(N_{pic} - N_{bruit})/\sqrt{N_{bruit}}$	<i>Conclusion</i>
$^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$		<i>Overlap</i> avec $^{71}\text{Ga}^{16}\text{O}^+$		Aucune
$^{56}\text{Fe}_2^+$	14	$12 \pm 3,5$	$\approx 0,6 \sigma$	$= \text{Bruit}$
$^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$	68	$12 \pm 3,5$	$\approx 16,2 \sigma$	$\neq \text{Bruit}$
$^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$	48	$20,1 \pm 4,5$	$\approx 6,2 \sigma$	$\neq \text{Bruit}$
$^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$	26	$8,4 \pm 2,9$	$\approx 6,1 \sigma$	$\neq \text{Bruit}$
$^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$	37	$9,6 \pm 3,1$	$\approx 8,9 \sigma$	$\neq \text{Bruit}$
$^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$		<i>Overlap</i> avec pic inconnu		Aucune

TABLE 3.I – Résumé de la comparaison entre de potentiels pics et le niveau du bruit du spectre ToF-SIMS. Le nombre de comptes d'un potentiel pic (N_{pic}) ainsi que celui du bruit de fond (N_{bruit}) pour un même nombre de canaux de masse sont utilisés afin d'estimer si un pic se distingue du bruit de fond. D'après le nombre de σ calculé par $(N_{pic} - N_{bruit})/\sqrt{N_{bruit}}$, il est possible de vérifier si le nombre de comptes N_{pic} est attribuable à un pic ou bien au bruit de fond.

On ne peut ni confirmer ni infirmer la présence de pics correspondant aux molécules $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$, puisque la présence d'un pic de faible amplitude est inévitablement enterrée sous le signal dominant des pics adjacents (*cf* Figures 3.14 et 3.20).

Pour la masse correspondant à la molécule $^{56}\text{Fe}_2^+$ (*cf* Figure 3.15), les quelques comptes présents sont attribuables au bruit. Ce résultat n'est pas trop surprenant si l'on s'ima-

gine que la distribution de Fe dans le quaternaire est restée uniforme depuis l'implantation ionique. Toutefois, rien ne garantit que la distribution de Fe soit restée uniforme suite au RTA. Rappelons qu'une grande quantité de Fe est introduite dans le quaternaire (10^{19} atomes \cdot cm $^{-3}$), une quantité qui se trouve au-dessus du seuil de solubilité du Fe dans l'InP ($10^{17} - 10^{18}$ atomes \cdot cm $^{-3}$) [15, p. 99]. Si le seuil de solubilité du Fe dans l'InGaAsP est similaire à celui de l'InP, un RTA aurait certainement été en mesure de favoriser la formation d'agrégats de Fe. Ceci aurait localement augmenté la concentration de Fe, favorisant ainsi la détection de molécules $^{56}\text{Fe}_2^+$. Par l'absence d'un pic associé au $^{56}\text{Fe}_2^+$, on peut conclure qu'il n'y a pas d'amas de Fe dans le matériau recristallisé.

Les Figures 3.16 et 3.17 montrent respectivement la présence de pics aux masses correspondantes aux molécules $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$ et de $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$. Ces deux pics se dégagent bien du bruit de fond. En examinant le nombre de comptes des deux pics associés au Ga, c'est-à-dire $N_{^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}} - N_{\text{bruit}} = 56 \pm 4$ et $N_{^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}} - N_{\text{bruit}} = 28 \pm 5$, on obtient un rapport isotopique de $56/28 = 2 \pm 0,4$. Par contre, on s'attend plutôt à un rapport de $\sim 1,5$ si l'on se fie à l'abondance naturelle des deux isotopes (60,1% ^{69}Ga et 39,9% ^{71}Ga). Ces deux rapports sont voisins, mais ne concordent pas tout à fait. Cependant, il a été vérifié que les 2 pics étudiés ne pouvaient pas correspondre à d'autres molécules. Il est donc conclu qu'ils correspondent aux molécules $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$.

Notons qu'un déplacement de la plage de masse sélectionnée pour la molécule $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$ (*cf* Figure 3.17) de 0,007 uma vers la droite est nécessaire afin d'englober le pic associé au ^{71}Ga . Un tel déplacement serait aussi en mesure de réduire le rapport isotopique, puisque le nombre de comptes N_{pic} de la molécule $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$ est présentement sous-évalué. Pour ce qui est du pic associé au ^{69}Ga , la plage de masse sélectionnée semble être bien positionnée (*cf* Figure 3.16). Aucune modification au positionnement ainsi qu'à la largeur de la plage de masse n'a été effectuée dans le but d'ajuster volontairement une plage de masse.

Pour les masses correspondant aux molécules de $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ (*cf* Figures 3.18 et 3.19), le signal se dégage aussi du bruit de fond sans avoir tout à fait l'allure de pics bien définis

Finalement, un pic relativement élevé se trouve à gauche du pic associé à la molécule

$^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ (*cf* Figure 3.19). Il s'agit possiblement de la molécule $^{69}\text{Ga}_2^{31}\text{P}^+$, car un pic du même ordre de grandeur se trouve à une masse correspondant à la molécule $^{71}\text{Ga}_2^{31}\text{P}^+$. Il n'a pas été confirmé que le pic correspond à la molécule $^{69}\text{Ga}_2^{31}\text{P}^+$, mais il est possible de prouver que ce pic inconnu ne correspond pas à la molécule $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$. S'il s'agissait de la molécule $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$, un décalage de la plage de masse de 0,020 uma vers la gauche serait nécessaire afin d'englober le pic. Toutefois, il est peu probable qu'un décalage d'une telle amplitude puisse être introduit lors de la calibration du spectre (*cf* annexe IV). On exclut donc l'hypothèse que ce pic correspond à la molécule $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$. Une analyse plus poussée est requise afin de tirer d'autres conclusions sur les mesures ToF-SIMS.

3.3.3 Estimation des pics artefacts

Le quaternaire InGaAsP est un semi-conducteur de type III-V. Sous sa forme cristalline, sa structure est le zinc-blende où la moitié des atomes sont de type III (In et Ga) et l'autre moitié est de type V (As et P). Supposant que le spectre ToF-SIMS soit indicateur des liaisons dans le solide, on pourrait s'attendre à voir principalement des molécules de type III-V (tel InP^+ , InAs^+ , GaAs^+ et GaP^+) sur le spectre de l'échantillon non implanté puisque celui-ci est monocristallin. Toutefois, des mélanges peuvent se produire lors de la pulvérisation et il n'est pas anormal d'observer en ToF-SIMS des molécules de type III-III (tel Ga_2^+ , InGa^+ et In_2^+) et de type V-V (tel P_2^+ , AsP^+ et As_2^+). Sur les spectres obtenus, le rendement des molécules de type III-III et V-V est comparable à celui de type III-V et ne semble pas être affecté par l'implantation ionique de Fe. Dans notre quête de trouver les liaisons formées entre le Fe et ses atomes voisins, les pics de type III-III et V-V peuvent être considérés comme des *artefacts*, car ceux-ci sont induits par la mesure.

Il est raisonnable d'envisager la possibilité que les pics identifiés à la section précédente soient le résultat de mélange lors de la pulvérisation. Un modèle simple est utilisé afin d'estimer le nombre de comptes que devraient comporter les pics identifiés à la section précédente s'ils étaient uniquement des *artefacts*.

On se base sur le nombre de comptes de pics connus de type III-V (ou III-III) afin d'estimer le nombre de comptes d'un pic dont la masse correspond à une molécule d'intérêt.

En supposant que les taux de pulvérisation et les taux d'ionisation sont les mêmes pour tous les éléments, on estime que :

$$N_{DE} \approx \frac{N_{AB}}{c_A \cdot c_B} \cdot c_D \cdot c_E , \quad (3.1)$$

où N_{DE} est le nombre de comptes du pic que l'on veut estimer (c.-à-d. la molécule DE), N_{AB} est le nombre de comptes du pic connu (c.-à-d. la molécule AB), c_X est la concentration de l'atome X dans l'échantillon et A, B, D et E sont les atomes composant les molécules d'intérêts. Le modèle présenté à l'équation (3.1) semble correct en première approximation, mais il ne faut pas oublier que la probabilité d'ionisation peut varier d'un ordre de grandeur selon la matrice.

Les 9 pics suivants de type III-V (ou III-III) ont été utilisés à des fins d'estimation : $^{69}\text{Ga}^{31}\text{P}^+$, $^{71}\text{Ga}^{31}\text{P}^+$, $^{69}\text{Ga}_2^+$, $^{71}\text{Ga}^{69}\text{Ga}^+$, $^{71}\text{Ga}_2^+$, $^{69}\text{Ga}^{75}\text{As}^+$, $^{71}\text{Ga}^{75}\text{As}^+$, $^{113}\text{In}^{69}\text{Ga}^+$ et $^{115}\text{In}^{71}\text{Ga}^+$. Pour chaque molécule présentée au Tableau 3.I, on utilise la formule (3.1) avec quelques-uns des 9 pics. Les pics utilisés parmi ces 9 sont ceux dont la masse s'avoisine le mieux avec la masse pour laquelle on effectue l'estimation. Par exemple, les molécules $^{69}\text{Ga}_2^+$, $^{71}\text{Ga}^{69}\text{Ga}^+$ et $^{71}\text{Ga}_2^+$, sont utilisées afin d'estimer le nombre de comptes pour la molécule $^{56}\text{Fe}_2^+$.

La concentration des atomes de type III et V du quaternaire est nécessaire pour l'estimation présentée à l'équation (3.1). Connaissant l'énergie de bande interdite E_g par *photoluminescence* (PL) et le paramètre de maille a_0 par *diffraction de rayon X à haute résolution* (HRXRD), il a été possible d'estimer la composition de la couche quaternaire (*cf* annexe II). La composition utilisée pour l'analyse présentée ci-dessous est de $x=0,39\pm 0,01$ et $y=0,87\pm 0,01$ pour la couche quaternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$.

Les valeurs obtenues pour le nombre de comptes des pics (minimale, moyenne et maximale) se trouvent au Tableau 3.II. On remarque que pour la majorité des molécules présentées au Tableau 3.II, l'estimation du nombre de comptes ($N_{\text{artefact}} + N_{\text{bruit}}$) est en mesure d'expliquer le nombre total de comptes présent dans le pic, c'est-à-dire $N_{\text{artefact}} + N_{\text{bruit}} > N_{\text{pic}}$. La seule exception est la molécule $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$, dont le nombre de comptes N_{pic} dépasse tout juste la limite supérieure de l'estimation ($37 > 32 \pm 4$).

<i>Molécule</i>	N_{pic}	N_{bruit}	$N_{artefact}$			<i>Pic ?</i>	<i>Artefact ?</i>	<i>Conclusion</i>
			Min	Moy	Max			
$^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$	Overlap		1,7	1,8	1,8	–	–	Aucune
$^{56}\text{Fe}_2^+$	14	12 ± 4	0,2	0,3	0,4	Non	–	Bruit
$^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$	68	12 ± 4	75	105	161	Oui	Oui	Artefact
$^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$	48	20 ± 5	50	70	107	Oui	Oui	Artefact
$^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$	26	8 ± 3	21	21	22	Oui	Oui	Artefact
$^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$	37	10 ± 3	21	22	23	Oui	Non	Pic
$^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$	Overlap		465	483	502	–	–	Aucune

TABLE 3.II – Estimation du nombre de comptes de pics associés au Fe sur le spectre ToF-SIMS. Le nombre de comptes du pic N_{pic} est comparé à l’addition de l’estimation $N_{artefact}$ et du bruit N_{bruit} . Si le nombre de comptes $N_{artefact} + N_{bruit}$ est en mesure d’expliquer le nombre de comptes N_{pic} , c’est-à-dire si $N_{pic} < N_{artefact} + N_{bruit}$, alors le pic est identifié comme étant un *artefact*.

Puisque N_{pic} se trouve très près de la limite supérieure de l’estimation, la conclusion tirée va dépendre fortement du choix de la plage de masse associée au bruit de fond N_{bruit} . Il n’est donc pas possible de confirmer hors de tout doute que des liens Fe–In existent dans le matériau recristallisé.

3.3.4 Conclusions - Mesures ToF-SIMS

Plus d’un pic associé au Fe a été identifié sur le spectre ToF-SIMS en ions positifs effectué dans la couche quaternaire implantée Fe. Les canaux de masse associés aux molécules $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$ sont dominés par des pics avoisinants, rendant impossible de confirmer ou d’infirmer la présence de tels pics. De plus, aucun pic n’est observé pour la molécule $^{56}\text{Fe}_2^+$. Ceci peut sembler logique vu la faible concentration de ^{56}Fe dans le quaternaire (10^{19} atomes $\cdot \text{cm}^{-3}$). Par contre, une telle concentration de Fe est plus élevée que le seuil de solubilité du Fe dans l’InP. Si le seuil de solubilité du Fe dans l’InGaAsP est similaire à celui de l’InP, on s’attend à observer des amas de Fe suite au RTA plutôt qu’une distribution uniforme de Fe sur toute la couche quaternaire. Par l’absence de pic pour la molécule $^{56}\text{Fe}_2^+$, il semble peu probable que le Fe forme des agrégats dans le matériau recristallisé. La présence d’agrégats aurait localement augmenté la concentration de Fe, favorisant ainsi la détection de molécules $^{56}\text{Fe}_2^+$.

Dans les limites du modèle présenté à l'équation (3.1), seul le signal observé pour la molécule $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ ne peut pas être uniquement expliqué par un mélange d'atomes lors de la pulvérisation. Par contre, ce signal ne se distingue pas de façon significative et il n'est pas possible de confirmer hors de tout doute qu'une partie du signal provient de liaisons Fe-In présentes dans l'échantillon.

À la lumière des mesures ToF-SIMS, il ne semble pas y avoir de regroupements locaux de Fe dans la couche quaternaire suite à un RTA. De plus, dans les limites du modèle utilisé à l'équation (3.1), il n'est pas exclu que le Fe puisse se lier préférentiellement à des atomes d'In. Toutefois, aucune liaison avec le *Ga* ou encore avec les atomes de type V (As et P) n'est détectable.

CONCLUSION

Une étude du matériau semi-conducteur utilisé lors de la fabrication d'antennes térahertz a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Sherbrooke et l'École Polytechnique de Montréal. Suite à sa croissance, une couche du composé quaternaire InGaAsP subit une implantation ionique de $^{56}\text{Fe}^+$ suivi d'un *recuit thermique rapide* (RTA) dans le but d'améliorer ses propriétés d'émission. Ce recuit permet de recristalliser la couche semi-conductrice de type III-V qui a été amorphisée lors de l'implantation ionique, donnant lieu à un matériau polycristallin rempli de défauts de recristallisation.

Cherchant à départager le rôle des impuretés de Fe de celui des défauts dans le matériau recristallisé, j'ai effectué des mesures DLTS et I-DLTS sur des échantillons implantés ^{69}Ga ou ^{56}Fe , ainsi que sur d'autres non implantés. En parallèle, j'ai analysé les résultats de mesures ToF-SIMS – effectuées par le personnel du *Laboratoire pour l'Analyse de la Surface des Matériaux* de l'École Polytechnique de Montréal – dans le but d'étudier le voisinage des atomes de Fe dans le matériau recristallisé.

La préparation des échantillons a uniquement été réalisée en vue d'effectuer des mesures DLTS, les mesures I-DLTS n'étant initialement pas prévues. C'est pourquoi j'avais choisi une géométrie d'échantillon visant à minimiser l'effet de résistance en série qui détériore les mesures de capacité électrique. Les mesures DLTS sur échantillons non implantés ne semblent pas affectées par l'effet de résistance en série, mais l'analyse de celles-ci n'a pas été très concluante. L'analyse a permis d'identifier quelques pièges, par contre ceux-ci possèdent des énergies d'activation anormalement élevées, ainsi que des sections efficaces de capture irréalistes. Après avoir exploré plusieurs avenues, je n'ai pas réussi à identifier de sources d'erreur pouvant expliquer de telles valeurs. Pour ce qui est des échantillons implantés, leur haute résistivité fausse fortement la mesure de capacité et une correction est nécessaire avant d'analyser celles-ci. Bien que des précautions aient été prises lors du choix de la géométrie des échantillons, elles n'ont pas été suffisantes pour éviter l'effet de résistance en série pour les échantillons implantés. Pour cette raison, j'ai choisi d'effectuer des mesures I-DLTS plutôt que d'essayer de corriger partiellement l'effet de résistance en

série.

Lors de mon analyse, aucun piège n'a été identifié à partir des mesures I-DLTS sur les échantillons non implantés. Cependant, cette analyse semble indiquer la présence d'un piège, mais un élargissement de la plage de températures sondée est requis pour confirmer ceci. Pour les échantillons implantés, une grande variété de pièges a été identifiée. Peu de mesures possèdent les mêmes valeurs d'énergie d'activation tout en ayant les mêmes valeurs de section efficace de capture. L'échantillon implanté ^{69}Ga possède principalement des pièges dont l'énergie d'activation est plus petite que 0,25 eV, tandis que l'échantillon implanté ^{56}Fe possède majoritairement des pièges d'énergie d'activation entre 0,25 et 0,40 eV. Cette tendance indique que la présence des niveaux les plus profonds dans la couche quaternaire de InGaAsP est reliée aux impuretés de Fe et non aux défauts de recristallisation. La présence de tels niveaux est en mesure d'expliquer une réduction de la durée de vie des photoporteurs.

Effectuées en parallèle, les mesures ToF-SIMS sur échantillon implanté Fe ne présentent aucun pic aux canaux de masse correspondant à la molécule $^{56}\text{Fe}_2^+$. Ceci permet d'affirmer qu'aucun agrégat de Fe ne s'est formé dans le matériau recristallisé, malgré la sursaturation de Fe. Il n'a pas été possible de tirer de conclusions pour les masses correspondant aux molécules $^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$, car les signaux de celles-ci sont dominés par des pics voisins. J'ai développé un modèle simple afin d'évaluer si le nombre de comptes des 4 autres molécules à l'étude est attribuable à un mélange lors de la pulvérisation ou encore est significativement élevé pour expliquer l'existence de telles liaisons dans le solide. À partir de ce modèle, on conclut que le nombre de comptes pour les pics $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$ peut être expliqué par un mélange lors de la pulvérisation. En d'autres termes, il n'est donc pas évident que le Fe forme des liens avec le Ga ou avec l'As dans le matériau recristallisé. Seul le nombre de comptes associé à la molécule $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ dépasse l'estimation du modèle, mais pas de façon significative. Il n'est donc ni exclu ni confirmé que le Fe forme préférentiellement des liens Fe–In dans le matériau recristallisé.

Afin de vérifier les résultats des analyses I-DLTS, des mesures avec une électrode en surface et une seconde sous le substrat pourraient être tentées. Il serait aussi important

de vérifier que l'utilisation de *wire bonding* pour les mesures DLTS/I-DLTS ne modifie pas la surface des échantillons, car c'est justement celle-ci qui est sondée lors des mesures électriques. Du côté de l'analyse des données, un paramètre important qui manque aux mesures effectuées dans le cadre de ce mémoire est la concentration des pièges sondés N_T . Sans elle, il est difficile d'évaluer l'impact de la présence de chaque niveau profond sur les propriétés de transport et d'émission du matériau. De plus, il serait pertinent de développer une méthode d'analyse qui tient compte du chevauchement des pics sur les spectres DLTS. Finalement, l'utilisation de plus d'une routine d'inversion permettrait d'assurer une meilleure validation des résultats obtenus par cette méthode d'analyse. La routine *CONTIN* pourrait notamment être jumelée avec la routine *FTIKREG* (**F**ast **T**ikhonov **R**egularization) afin d'arriver à ce but.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Tani, M. Herrmann, and K. Sakai. *Generation and detection of terahertz pulsed radiation with photoconductive antennas and its application to imaging. Meas. Sci. Technol.*, 13 :1739–1745, 2002.
- [2] D. Dragoman and M. Dragoman. *Terahertz fields and applications. Prog. Quant. Electron.*, 28 :1–66, 2004.
- [3] Y.-K. Kuo, J.-R. Chen, M.-L. Chen, and B.-T. Liou. *Wideband terahertz spectroscopy of explosives. Chem. Phys. Lett.*, 434 :227 – 230, 2007.
- [4] P.H. Siegel. *Terahertz technology in biology and medicine. Microwave Symposium Digest, 2004 IEEE MTT-S International*, 3 :1575–1578, 2004.
- [5] S. Sy, S. Huang, Y.-X.J. Wang, J. Yu, A.T. Ahuja, Y.-T. Zhang, and E. Pickwell-MacPherson. *Terahertz spectroscopy of liver cirrhosis : investigating the origin of contrast. Phys. Med. Biol.*, 55 :7587–7596, 2010.
- [6] G.L. Carr, M.C. Martin, W.R. McKinney, K. Jordan, G.R. Neil, and G.P. Williams. *High-power terahertz radiation from relativistic electrons. Nature*, 420 :153–156, 2002.
- [7] A.G. Davies, E.H. Linfield, and M.B. Johnston. *The development of terahertz sources and their applications. Phys. Med. Biol.*, 47 :3679–3689, 2002.
- [8] R.A. Lewis. *A review of terahertz sources. J. Phys. D : Appl. Phys.*, 47 :374001, 2014.
- [9] C.A. Schmuttenmaer. *Exploring Dynamics in the Far-Infrared with Terahertz Spectroscopy. Chem. Rev.*, 104 :1759–1779, 2004.
- [10] M. Tani, O. Morikawa, S. Matsuura, and M. Hangyo. *Generation of terahertz radiation by photomixing with dual- and multiple-mode lasers. Semicond. Sci. Technol.*, 20 :S151–S163, 2005.

- [11] M. Martin, E.R. Brown, J. Mangeney, A. Fekecs, R. Arès, and D. Morris. *Critical Comparison of Carrier Lifetime at 1.55 um of Ion-Irradiated InGaAs, Cold-Implanted InGaAsP, and ErAs :GaAs. 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012.
- [12] A. Fekecs, M. Bernier, D. Morris, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P.G. Charette, and R. Arès. *Fabrication of high resistivity cold-implanted InGaAsP photoconductors for efficient pulsed terahertz devices. Opt. Mater. Express*, 1 :1165–1177, 2011.
- [13] A. Fekecs, M. Chicoine, B. Ilahi, F. Schiettekatte, P.G. Charette, and R. Arès. *Towards semi-insulating InGaAsP/InP layers by post-growth processing using Fe ion implantation and rapid thermal annealing. J. Phys. D : Appl. Phys.*, 46 :165106, 2013.
- [14] A. Fekecs, M. Chicoine, B. Ilahi, A.J. SpringThorpe, F. Schiettekatte, D. Morris, P.G. Charette, and R. Arès. *Critical process temperatures for resistive InGaAsP/InP heterostructures heavily implanted by Fe or Ga ions. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 359 :99–106, 2015.
- [15] A. Fekecs. *Élaboration de photoconducteurs d’InGaAsP par implantation d’ions de fer pour des applications en imagerie proche-infrarouge et spectroscopie térahertz*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 2015.
- [16] J.P. Donnelly and C.E. Hurwitz. *High-resistivity layers in n-InP produced by Fe ion implantation. Solid-State Electron.*, 21 :475–478, 1978.
- [17] J. Cheng, S.R. Forrest, B. Tell, D. Wilt, B. Schwartz, and P.D. Wright. *Semi-insulating properties of Fe-implanted InP. I. Current-limiting properties of n+-semi-insulating-n+ structures. J. Appl. Phys.*, 58 :1780–1786, 1985.
- [18] W.D. Johnston, R.F. Karlicek, J.A. Long, and D.P. Wilt. *Method of controlling dopant incorporation in high resistivity In-based compound Group III-V epitaxial layers*, March 12 1991. US Patent 4,999,315.

- [19] C. Frigeri, A. Carnera, B. Fraboni, A. Gasparotto, A. Cassa, F. Priolo, A. Camporese, and G. Rossetto. *Defect characterization in InP substrates implanted with 2 MeV Fe ions. Mater. Sci. Eng. B*, 44 :193–197, 1997.
- [20] D.D. Nolte. *Semi-insulating semiconductor heterostructures : Optoelectronic properties and applications. J. Appl. Phys.*, 85 :6259–6289, 1999.
- [21] O. Mizuno and H. Watanabe. *Semi-insulating properties of Fe-doped InP. Electron. Lett.*, 11 :118–119, 1975.
- [22] A. Hennel. *Semi-Insulating Transition Metal-Doped III-V Materials. Acta. Phys. Pol. A*, 79 :15–29, 1991.
- [23] D.V. Lang. *Deep-level transient spectroscopy : A new method to characterize traps in semiconductors. J. Appl. Phys.*, 45 :3023–3032, 1974.
- [24] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, New York, cinquième édition, 2010.
- [25] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New Jersey, huitième édition, 2005.
- [26] C.C. Hu. *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*. Prentice Hall, New Jersey, première édition, 2009.
- [27] D.K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, New Jersey, troisième édition, 2006.
- [28] R.F. Pierret. *Modular Series on Solid State Devices Volume VI : Advanced Semiconductor Fundamentals*. Prentice Hall, New Jersey, deuxième édition, 2002.
- [29] W. Shockley and W.T. Read Jr. *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. Phys. Rev.*, 87 :835–842, 1952.
- [30] R.N. Hall. *Electron-Hole Recombination in Germanium. Phys. Rev.*, 87 :387, 1952.

- [31] M.P. Marder. *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, New Jersey, deuxième édition, 2010.
- [32] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, New York, première édition, 1976.
- [33] O. Engström and A. Alm. *Thermodynamical Analysis of Optimal Recombination Centers in Thyristors*. *Solid-State Electron.*, 21 :1571–1576, 1978.
- [34] L. Dobaczewski, A.R. Peaker, and K. Bonde Nielsen. *Laplace-transform deep-level spectroscopy : The technique and its applications to the study of point defects in semiconductors*. *J. Appl. Phys.*, 96 :4689–4728, 2004.
- [35] S.W. Provencher. *A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations*. *Comput. Phys. Commun.*, 27 :213–227, 1982.
- [36] S.W. Provencher. *CONTIN : A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations*. *Comput. Phys. Commun.*, 27 :229–242, 1982.
- [37] S.W. Provencher. *CONTIN (Version 2) Users Manual, Technical Report EMBL-DA07 (March 1984)*. *European Molecular Biology Laboratory*, 1984.
- [38] J.D. Wiley. *C-V profiling of GaAs FET films*. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 25 : 1317–1324, 1978.
- [39] A. Broniatowski. *Transient capacitance measurements on resistive samples*. *J. Appl. Phys.*, 54 :2907–2910, 1983.
- [40] J.C. Vickerman and D. Briggs. *ToF-SIMS : Materials analysis by mass spectrometry*. IM Publications LLP, Royaume-Uni, deuxième édition, 2013.
- [41] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, première édition, 1985.

- [42] J.R. Taylor. *An Introduction to Error Analysis : The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, Californie, deuxième édition, 1997.
- [43] K. Iniewski, A. Balasiński, B. Majkusiak, R.B. Beck, and A. Jakubowski. *Series resistance in a MOS capacitor with a thin gate oxide*. *Solid-State Electron.*, 32 : 137–140, 1989.
- [44] V.T. Rangel-Kuoppa and M. Pessa. *Inductance deep-level transient spectroscopy for determining temperature-dependent resistance and capacitance of Schottky diodes*. *Phys. Scripta*, Volume 2004, T114 :16–17, 2004.
- [45] T. Kiuru, J. Mallat, A.V. Raisanen, and T. Narhi. *Schottky Diode Series Resistance and Thermal Resistance Extraction From S-Parameter and Temperature Controlled I-V Measurements*. *IEEE Trans. Microw. Theory Techn.*, 59 :2108–2116, 2011.
- [46] F.E. Doany, D. Grischkowsky, and C.-C. Chi. *Carrier lifetime versus ion-implantation dose in silicon on sapphire*. *Appl. Phys. Lett.*, 50 :460–462, 1987.
- [47] H. Stehfest. *Algorithm 368 : Numerical Inversion of Laplace Transforms*. *Commun. ACM*, 13 :47–49, 1970.
- [48] H. Stehfest. *Remark On Algorithm 368 : Numerical Inversion of Laplace Transforms*. *Commun. ACM*, 13 :624, 1970.
- [49] R.E. Nahory, M.A. Pollack, W.D. Johnston, and R.L. Barns. *Band gap versus composition and demonstration of Vegard’s law for $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ lattice matched to InP*. *Appl. Phys. Lett.*, 33 :659–661, 1978.
- [50] O. Madelung, W. von der Osten, and U. Rössler. *Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds*. Springer-Verlag, Berlin, première édition, 1986.
- [51] E. Kuphal and A. Pöcker. *Phase Diagram for Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of Strained and Unstrained InGaAsP/InP*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 :632–637, 1998.

- [52] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan. *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*. *J. Appl. Phys.*, 89 :5815–5875, 2001.
- [53] H.K. Choi. *Long-Wavelength Infrared Semiconductor Lasers*. John Wiley & Sons, New Jersey, première édition, 2004.
- [54] Y.-K. Kuo, J.-R. Chen, M.-L. Chen, and B.-T. Liou. *Numerical study on strained InGaAsP/InGaP quantum wells for 850-nm vertical-cavity surface-emitting lasers*. *Appl. Phys. B*, 86 :623–631, 2007.
- [55] N. Carr, A.K. Wood, J. Thompson, N. Maung, R.M. Ash, and A.J. Moseley. *The metal-organic vapour phase epitaxy growth of GaInAsP and GaAlInAs based graded refractive index separate confinement heterostructure multiple quantum well lasers incorporating linearly graded confinement layers*. *Mater. Sci. Eng. B*, B9 :355–360, 1991.
- [56] S. Adachi. *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds : InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP*. John Wiley & Sons, New York, première édition, 1992.

Annexe I

Algorithme de Gaver-Stehfest

L'algorithme de *Gaver-Stehfest (1970)* [47] permet d'approximer la transformée inverse de Laplace. Il est à noter que des *errata* se trouvent dans l'article original, par conséquent il faut plutôt utiliser les équations présentées dans un second article [48].

Cet algorithme a été testé sur des transitoires fabriqués comportant deux composantes exponentielles de même amplitude. Tel que vu à la Figure I.1, cet algorithme est en mesure d'identifier grossièrement les deux composantes lorsqu'aucun bruit n'est présent sur le transitoire. Toutefois, par sa faible performance en présence de bruit, cette routine ne peut pas être utilisée pour l'analyse de transitoires en DLTS.

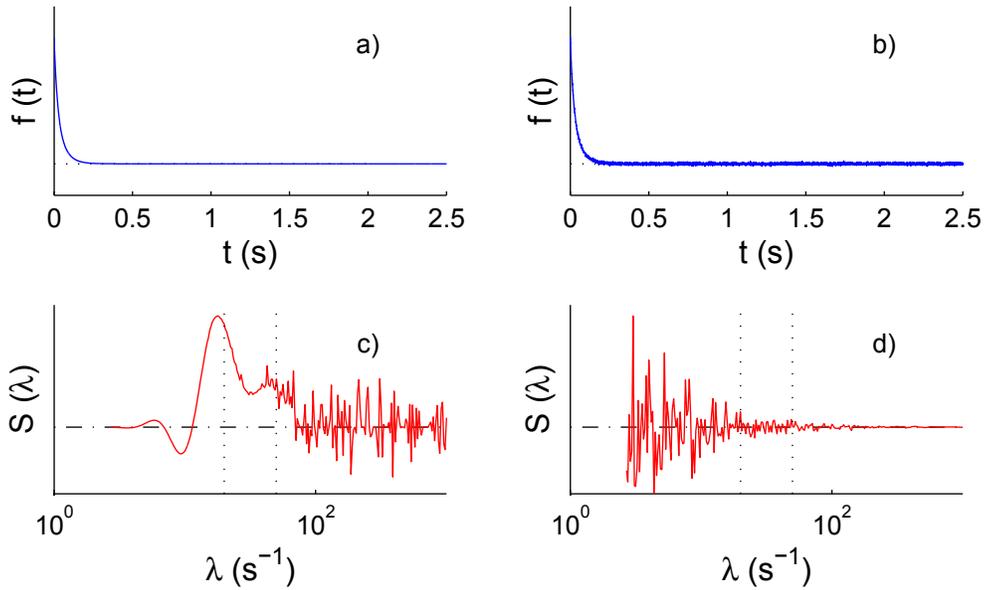


FIGURE I.1 – Application de l'algorithme de Gaver-Stehfest sur un transitoire fabriqué. **a)** Transitoire comportant deux composantes exponentielles $\lambda_1 = 20 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_2 = 50 \text{ s}^{-1}$ de même amplitude. **b)** Transitoire présenté en **a)** après ajout de bruit aléatoire. **c)** Spectre $S(\lambda)$ du transitoire présenté en **a)** obtenu par l'algorithme de Gaver-Stehfest. **d)** Spectre $S(\lambda)$ du transitoire présenté en **b)** obtenu par l'algorithme de Gaver-Stehfest. Les traits pointillés en **c)** et en **d)** indiquent les taux de décroissances utilisés pour fabriquer le transitoire ($\lambda_1 = 20 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_2 = 50 \text{ s}^{-1}$). Un nombre de Gaver-Stehfest $N = 10$ est utilisé.

Annexe II

Estimation de la composition de la couche quaternaire

La composition du quaternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ n'a pas été mesurée, elle a plutôt été estimée. L'estimation se base sur deux paramètres dépendant de la composition : l'**énergie de bande interdite** $E_g(x, y)$ ainsi que le **paramètre de maille** $a_0(x, y)$. Ceux-ci ont respectivement été obtenus par *photoluminescence* (PL) et par *diffraction de rayon X à haute résolution* (HRXRD¹).

Dans le but d'obtenir la composition, on utilise une interpolation linéaire à partir des valeurs E_g et a_0 des binaires (InP, GaAs, InAs et GaP). Une telle interpolation pour a_0 porte le nom de loi de Vegard et concorde bien avec les données expérimentales. Cependant, une simple interpolation linéaire pour E_g n'est pas suffisante, des corrections doivent être effectuées afin de concorder avec les données expérimentales.

Bref, la loi de Vegard a été utilisée avec des valeurs de a_0 de binaires obtenues dans plusieurs sources [49–54]. Pour E_g , les équations corrigées d'interpolation sont tirées de quelques sources [51, 53, 55]. La composition a été déterminée en prenant la moyenne des valeurs obtenues par toutes les méthodes utilisées [49–55], tandis que l'étalement des valeurs obtenues par ces méthodes est utilisé en guise de barre d'erreur. Les résultats de l'estimation de la composition des gaufres F697 et F698 sont présentés au Tableau II.I.

1. HRXRD \equiv High Resolution X-Ray Diffraction.

	F697	F698
λ_{PL}	1575 nm	1554 nm
E_g	0,79 eV	0,80 eV
<i>Mismatch</i> par rapport au pic (004) du substrat de InP	-380''	-218''
a_0	5,878 Å	5,874 Å
$(a_0 - a_{InP})/a_{InP}$	0,15%	0,08%
x	0,39±0,01	0,39±0,01
y	0,88±0,01	0,87±0,01

TABLE II.I – Résumé des propriétés nécessaires à l'estimation de la composition des gaufres F697 et F698. La longueur d'onde λ_{PL} obtenue par PL permet de trouver l'énergie de bande interdite E_g . Le *mismatch* par rapport au pic (004) du substrat d'InP en HRXRD est donné en secondes d'arc (") et permet d'obtenir le paramètre de maille a_0 via la loi de Bragg. La longueur d'onde λ utilisée en HRXRD correspond à la raie K_α du Cu ($\lambda = 1,54$ Å). Finalement, le Tableau présente aussi la composition (x,y) obtenue pour les gaufres F697 et F698.

Annexe III

Estimation de la masse effective électronique de la couche quaternaire

Il est nécessaire de connaître la masse effective électronique si l'on veut tirer la section efficace de capture $\sigma_n \cdot X_n$ à partir de l'ordonnée à l'origine b d'un graphique d'Arrhénius (*cf* équation (1.29)). Se basant sur les données expérimentales de 6 articles, *Adachi* suggère une interpolation linéaire entre la masse effective de l'InP et celle de l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ [56, p. 87-91]. Cette méthode ne dépend que du paramètre y , car le paramètre x est relié au paramètre y tel que $x \equiv 0,47y^1$. Les masses effectives de ces deux composés ont été tirées de 2 sources [52, 56]. Les résultats de l'estimation de la masse effective électronique pour les gaufres F697 et F698 sont présentés au Tableau III.I. Les barres d'erreur présentées correspondent à l'écart entre les résultats obtenus.

	F697	F698
y	0,88±0,01	0,87±0,01
$\left(\frac{m^*}{m_0}\right)$	0,0465±0,0013	0,0468±0,0013

TABLE III.I – Résultat de l'estimation de la masse effective électronique des gaufres F697 et F698. La composition y ainsi que le rapport de la masse effective m^* à la masse de l'électron m_0 sont présentés.

1. $(\text{InP})_{1-y}(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_y \equiv \text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ où $x \equiv 0,47y$

Annexe IV

Estimation de la position et de la largeur de pics en ToF-SIMS

La position d'un pic connu sur les spectres ToF-SIMS ne concorde pas toujours avec la valeur théorique de sa masse. La Figure IV.1 présente l'écart de masse Δm entre la position de pics connus et leurs masses attendues. Les pics présentés sont : ^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{31}P , ^{56}Fe , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{75}As , $^{69}\text{Ga}^{16}\text{O}$, $^{69}\text{Ga}^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$, $^{69}\text{Ga}^{31}\text{P}$, $^{71}\text{Ga}^{31}\text{P}$, ^{113}In , ^{115}In , $^{115}\text{In}^{16}\text{O}$, ^{133}Cs , $^{69}\text{Ga}_2$, $^{71}\text{Ga}^{69}\text{Ga}$, $^{71}\text{Ga}_2$, $^{69}\text{Ga}^{75}\text{As}$, $^{71}\text{Ga}^{75}\text{As}$, $^{75}\text{As}_2$, $^{113}\text{In}^{69}\text{Ga}$, $^{115}\text{In}^{71}\text{Ga}$, $^{115}\text{In}^{75}\text{As}$, $^{113}\text{In}_2$, $^{115}\text{In}^{113}\text{In}$ et $^{115}\text{In}_2$. La dépendance quasi linéaire présentée à la Figure IV.1 suggère que Δm est introduit lors de la calibration des spectres ToF-SIMS. Une interpolation linéaire donne une estimation pour les 7 molécules d'intérêt à l'analyse de la section 3.3 ($^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$, $^{56}\text{Fe}_2^+$, $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$, $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$).

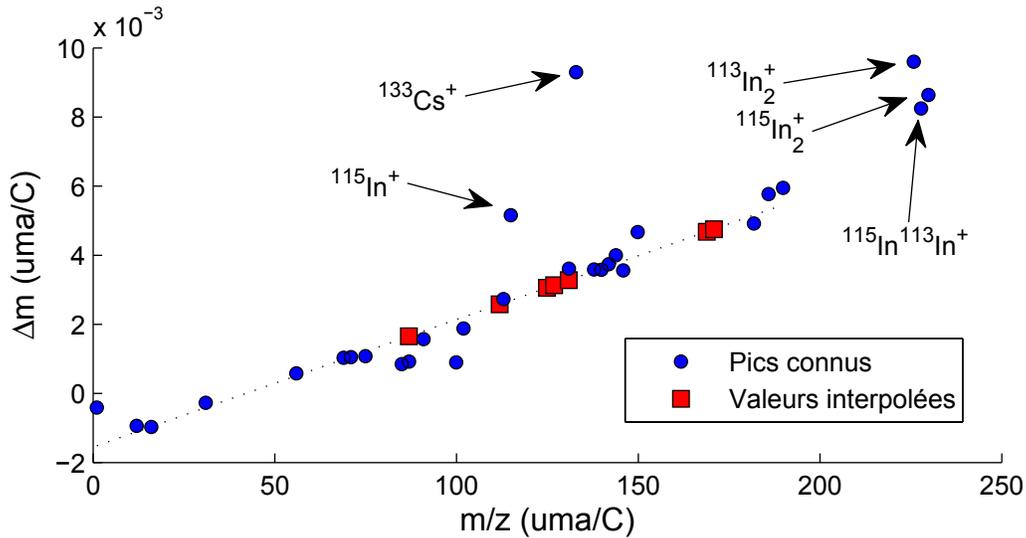


FIGURE IV.1 – Écart de masse entre la position de pics connus et leur masse attendue. Les données proviennent du spectre en ion positif de l'échantillon F698CiB implanté Fe. L'écart de masse Δm est tracé en fonction de la masse de chaque pic, mettant ainsi en évidence une dépendance quasi linéaire. Les données représentées par le symbole \square ont été obtenues par interpolation linéaire et correspondent aux 7 molécules d'intérêt ($^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$, $^{56}\text{Fe}_2^+$, $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$, $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$). Quelques molécules identifiées sur la Figure possèdent un écart de masse plus grand que ce qui aurait été estimé par une interpolation linéaire.

La largeur de plusieurs pics connus en fonction de leurs masses est présentée à la Figure IV.2. Il s'agit des mêmes pics qui sont présentés à la Figure IV.1. Les pics de faible intensité ne sont pas toujours bien définis sur les spectres ToF-SIMS, ce qui rend difficile de leur attribuer une largeur. Une estimation de la largeur des 7 pics d'intérêts a été obtenue en se basant sur la largeur à mi-hauteur (FWHM¹) de plusieurs pics connus. En supposant que les pics du spectre ToF-SIMS prennent la forme de distributions gaussiennes, il est possible d'exprimer l'écart type en termes de largeur à mi-hauteur :

$$\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln(2)}},$$

où σ est l'écart type et $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur pour une distribution gaussienne. Les plages de canaux de masses utilisées aux Figures 3.14 à 3.20 correspondent à une largeur de $\pm 2\sigma$.

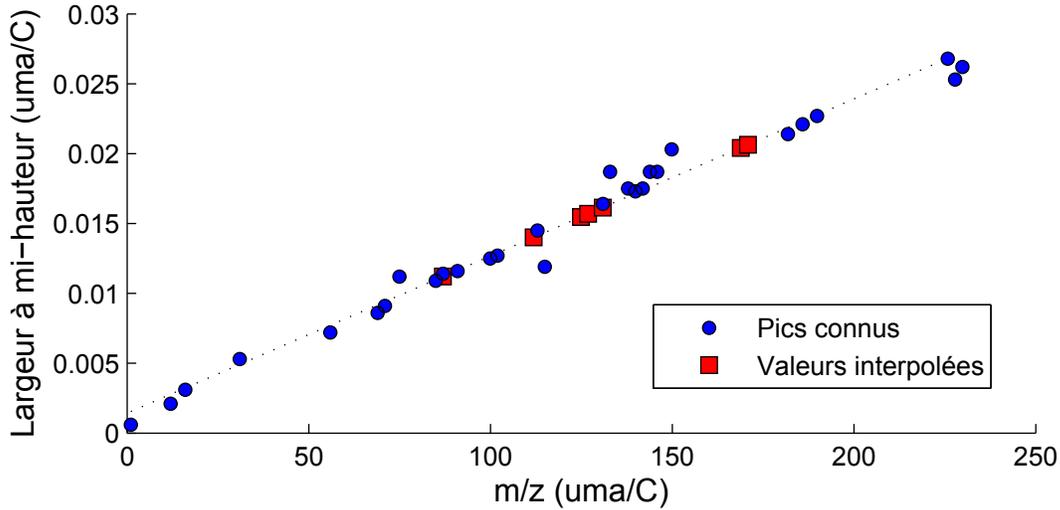


FIGURE IV.2 – Largeur à mi-hauteur de plusieurs pics en ToF-SIMS. Les données proviennent du spectre en ion positif de l'échantillon F698CiB implanté Fe. La largeur à mi-hauteur est tracée en fonction de la masse de chaque pic, mettant ainsi en évidence une dépendance quasi linéaire. Les données représentées par le symbole \square ont été obtenues par interpolation linéaire et correspondent aux 7 molécules d'intérêt ($^{56}\text{Fe}^{31}\text{P}^+$, $^{56}\text{Fe}_2^+$, $^{56}\text{Fe}^{69}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{71}\text{Ga}^+$, $^{56}\text{Fe}^{75}\text{As}^+$, $^{56}\text{Fe}^{113}\text{In}^+$ et $^{56}\text{Fe}^{115}\text{In}^+$).

1. FWHM \equiv *Full Width at Half Maximum*.