Spectroscopies thermique et optique des niveaux profonds : Application à l'étude de leur relaxation de réseau

D. Bois, A. Chantre

► To cite this version:

D. Bois, A. Chantre. Spectroscopies thermique et optique des niveaux profonds : Application à l'étude de leur relaxation de réseau. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (3), pp.631-646. 10.1051/rphysap:01980001503063100 . jpa-00244769

HAL Id: jpa-00244769

<https://hal.science/jpa-00244769>

Submitted on 1 Jan 1980

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
71.55 — 78.50

Spectroscopies thermique et optique des niveaux profonds : Application à l'étude de leur relaxation de réseau (*) (**)

D. Bois et A. Chantre

C.N.E.T. Grenoble, BP 42, 38240 Meylan, France

Résumé. — Après avoir rappelé les principales caractéristiques des techniques de spectroscopie thermique des défauts profonds dans les semiconducteurs (DLTS), nous décrivons la technique de spectroscopie optique que nous avons développée (DLOS). Nous montrons comment la mesure des dérivées à l'origine des transitoires de photocapacité fournit directement et indépendamment les spectres des sections efficaces optiques des transitions entre chaque niveau et les bandes de conduction et de valence — $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ respectivement — et ceci depuis leur seuil jusqu'au seuil intrinsèque du matériau. Le couplage entre DLOS et DLTS permet d'associer ces spectres aux défauts identifiés par leur signature thermique, c'est-à-dire de rassembler les propriétés thermiques et optiques de chaque défaut. Nous illustrons les possibilités de cette méthode en présentant les spectres $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ que nous avons obtenus pour les principaux défauts rencontrés dans GaAs ; nous décrivons un modèle théorique simple permettant de rendre compte de ces résultats expérimentaux. Cette double spectroscopie thermique et optique constitue un outil de choix pour l'étude de la relaxation de réseau associée aux défauts profonds. Nous présentons les différents types de relaxation rencontrés dans GaAs — faible, forte et très forte — et leurs principales caractéristiques, en les illustrant par des exemples empruntés à notre analyse expérimentale.

Abstract. — After a review of the main features of deep level thermal spectroscopy in semiconductors (DLTS), we describe a new technique for deep level optical spectroscopy (DLOS). Measurement of the initial slopes of photocapacitance transients provides a straightforward independent determination of the optical cross sections for the transitions between each level and the conduction and valence bands — $\sigma_n^0(h\nu)$ and $\sigma_p^0(h\nu)$ respectively — from their threshold to the band gap energy. Coupling of DLOS with DLTS allows a clear identification of the optical spectra with known levels, and yields both thermal and optical properties for each defect. The $\sigma_n^0(h\nu)$ and $\sigma_p^0(h\nu)$ curves obtained for the main traps in GaAs are used as examples to illustrate this technique ; we propose a simple theoretical model to interpret these experimental results. This double thermal and optical spectroscopy is well suited to study lattice relaxation associated with deep levels. We describe the different types of relaxation found in GaAs — weak, strong and very strong — and their main features, with examples taken from our experimental investigation.

Introduction. — Pour décrire complètement les relations entre un niveau d'énergie, situé loin des bandes d'énergie permise du cristal parfait et ces bandes, il est nécessaire de connaître toute une série de caractéristiques de ce niveau (cf. Fig. 1) :

— les énergies d'ionisation thermique par rapport à la bande de conduction E_n ou de valence E_p qui dépendent en principe de la température T ,

— les sections efficaces de capture des porteurs $\sigma_n(T)$ et $\sigma_p(T)$ et leurs énergies d'activation thermique $(\Delta E_o)_n$ et $(\Delta E_o)_p$ dans le cas où la capture est activée thermiquement,

— les énergies d'ionisation optique par rapport à chaque bande E_n^0 et E_p^0 , qui dépendent en règle générale de T ,

— les sections efficaces des transitions optiques relatives à ce niveau : $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ en fonction de T également,

— les taux de recombinaison radiative et non radiative par rapport à chaque bande.

En principe, dans une approximation parabolique des bandes d'énergie, toutes ces caractéristiques expérimentales peuvent être reliées à seulement quatre quantités fondamentales :

— une énergie d'ionisation avec sa variation en température $E_n(T)$,

— les deux éléments de matrice correspondant respectivement aux transitions radiatives $\langle \psi_c | r | \psi_T \rangle$ et non radiatives $\langle \psi_c | \Delta V | \psi_T \rangle$ (ψ_c et ψ_T étant les fonctions d'onde respectivement de la bande de

(*) Conférence présentée au Congrès de la Société Française de Physique (Toulouse).

(**) L'essentiel du travail décrit ici a été réalisé dans le cadre des thèses de G. Vincent et A. Chantre.

Fig. 1. — Diagramme de configuration d'un piège profond avec ses principales énergies caractéristiques. Les courbes notées BC et BV correspondent à l'énergie totale du système : niveau vide + électron dans BC ou BV ; la courbe T correspond au cas du système avec l'électron sur le piège.

[Configuration coordinate diagram for a deep level, with its main characteristic energies. Curves BC and BV represent the total energy of the system : empty level + electron in CB or VB, curve T the system with an electron trapped on the level.]

conduction et du défaut, r le potentiel dipolaire et ΔV un potentiel de perturbation élastique [1]),

— enfin, une quantité décrivant la relaxation de réseau associée au défaut : le paramètre de Franck-Condon d_{fc} par exemple. Comme le montre la figure 1, ce paramètre permet de déduire E_n^0 et E_p^0 de E_n ; il fixe aussi les ΔE_σ , c'est-à-dire en fait l'importance de la capture non radiative des porteurs ; il permet enfin de calculer les variations de $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ en fonction de la température.

On voit toute l'importance qui s'attache à la détermination expérimentale de ce paramètre de relaxation de réseau.

Il est possible de déduire d_{fc} de mesures purement thermiques par l'intermédiaire de ΔE_σ que l'on détermine par les variations de la section efficace de capture des porteurs en fonction de la température [1]. Cette méthode est très imprécise parce qu'elle suppose que le couplage électron-réseau est purement harmonique, même pour de fortes déformations du réseau ; qu'il est indépendant de l'état de charge du défaut ; et que le seul terme activé thermiquement dans la section efficace de capture est le terme non radiatif dû au mécanisme d'émission multiphonon (MPE). La seule autre voie pour déterminer d_{fc} est d'effectuer des mesures optiques. On déduit alors d_{fc} soit de la comparaison des énergies d'ionisation optique E_n^0 et thermique E_n ($d_{fc} = E_n^0 - E_n$), soit des variations des $\sigma^0(h\nu)$ avec la température. Dans les deux cas il est nécessaire de disposer d'une méthode de mesure précise des sections efficaces $\sigma^0(h\nu)$, et d'avoir élaboré un modèle théorique permettant d'en extraire l'information physique.

Ces deux conditions peuvent être satisfaites, comme nous l'avons montré précédemment [2], ce qui ouvre des perspectives nouvelles pour l'étude des niveaux profonds dans les semiconducteurs ; en particulier parce que outre les cas de relaxation *normale*, il apparaît des systèmes à très fortes relaxations [3, 4].

Après avoir rappelé les méthodes expérimentales de spectroscopie thermique et leurs principales caractéristiques, nous décrirons la méthode de spectroscopie optique que nous avons développée et les principaux résultats obtenus dans GaAs.

1. Méthodes expérimentales : spectroscopies thermique et optique des défauts. — 1.1 SPECTROSCOPIE THERMIQUE. — Les méthodes de spectroscopie thermique, c'est-à-dire celles qui permettent de séparer les défauts en fonction de leurs énergies d'ionisation thermique E_n ou E_p ont comme principe commun l'analyse de l'émission thermostimulée des porteurs par les défauts, considérés à basse température comme des pièges. Le taux d'émission thermique est donné par l'expression classique :

$$e_n(T) = \sigma_n(T) \langle v_n \rangle N_c \exp - \frac{E_n}{kT} \quad (1)$$

où $\langle v_n \rangle$ est la vitesse thermique des porteurs et N_c la densité équivalente d'états dans BC. Si σ_n est indépendant de la température, ou si sa variation avec T est connue, la relation (1) fournit un moyen simple de déterminer E_n . Il suffit d'analyser en fonction de la température les constantes de temps des régimes transitoires décrits par :

$$\frac{dn_T}{dt} = - e_n(T) n_T + e_p(T) p_T,$$

expression qui se réduit à :

$$\frac{dn_T}{dt} = - e_n(T) n_T \quad (2)$$

pour l'émission d'électrons par un piège à électron ($e_n \gg e_p$) ; ou

$$\frac{dp_T}{dt} = - e_p(T) p_T \quad (2bis)$$

pour l'émission de trous par un piège à trous ($e_p \gg e_n$). n_T et p_T sont respectivement les populations d'électrons et de trous sur le piège considéré. Ce principe a été mis à profit dès les premières études sur les pièges profonds [5] mais les méthodes expérimentales qui l'utilisent ont connu des développements importants ces dernières années grâce à l'introduction, pour faciliter l'exploitation des résultats, des techniques de corrélation ; cette amélioration a été proposée par Lang sous le nom de DLTS [6, 7] (Deep Level Transient Spectroscopy). Elle consiste essentiellement à ne plus étudier les transitoires eux-

Tableau I. — *Principales méthodes de spectroscopie thermique des défauts.*

[Main experimental techniques for deep level thermal spectroscopy.]

Mesure	Excitation Electrique	Excitation Optique	Excitation Cathodique
Capacité	Méthode de Lang [4] DLTS Pièges à majoritaires et à minoritaires dans fonction p-n Mesure de : $\sigma_n(T)$ et $\sigma_p(T)$	DLTS Optique [9] Pièges à majoritaires ou à minoritaires dans Schottky	
Courant de dépiégeage	DLTS de courant [10] et [11] Pièges peu profonds	OTCS [12, 13] Matériaux isolants	Scanning DLTS [14] Analyse ponctuelle des défauts
Courant dans un transistor à effet de champ	[15, 16] Défauts dans la région active d'un composant		
Potentiel appliqué à la diode	CCD LTS [17] Matériaux inhomogènes		
Potentiel de surface ψ_s	Etats de surface	Etats de surface	

mêmes mais leurs corrélations avec une fonction donnée (généralement deux portes situées à des temps t_1 et t_2 après le début du transitoire) ce qui revient à réaliser une fenêtre de constante de temps : un piège ne donne une réponse que si sa constante de temps tombe dans cette fenêtre (τ_0). Lorsque la température varie, chaque piège passe alors successivement devant cette fenêtre et donne d'après (1) un pic à une température T_m telle que :

$$kT_m = E_n[\ln(\tau_0 \sigma_n \langle v \rangle N_c)]^{-1}. \quad (3)$$

Ceci constitue donc une véritable spectroscopie thermique des défauts. La méthode développée par Lang utilisait comme signal de mesure de l'état d'ionisation des pièges la capacité d'une jonction. De nombreuses méthodes de spectroscopie thermique sont maintenant utilisées ; mais il s'agit toujours d'étudier des transitoires thermostimulés par des techniques de corrélation ; on peut les classer par rapport à deux critères (cf. Tableau I) :

a) Le moyen d'excitation du transitoire, c'est-à-dire comment on fixe la condition initiale du transitoire par injection de porteurs sur les pièges. Essentiellement trois voies sont possibles : l'excitation électrique, optique ou par faisceau d'électrons.

b) La grandeur utilisée pour suivre les variations d'état de charge des pièges qui peut être :

— La capacité C d'une diode, directement reliée

à la charge des pièges. Dans le cas d'une Schottky sur un matériau de type n par exemple, on a :

$$C^2 = \frac{qe(n + p_T)}{2(V_b + |V|)} \quad (4)$$

où n est la concentration de porteurs libres à l'équilibre et p_T le nombre de trous sur le niveau de concentration N_T ; V_b et V sont respectivement le potentiel de barrière et le potentiel inverse appliqué.

— Le courant transitoire

$$i = \frac{dn_T}{dt} = \frac{dp_T}{dt}$$

dû à l'émission des porteurs par les pièges.

— Le courant dans un transistor à effet de champ dont la largeur du canal est modulée par l'état de charges des pièges.

— Le potentiel inverse que l'on doit appliquer pour maintenir une zone désertée constante lorsque les pièges se vident.

— Le potentiel de surface ψ_s d'un échantillon sous vide ou d'une structure métal-isolant-semiconducteur.

Les diverses combinaisons possibles de ces éléments apparaissent dans le tableau I, avec les principaux avantages de chacune [8]. Il apparaît que certaines méthodes n'ont pas été exploitées ; elles devraient élargir encore le champ des possibilités de la spectroscopie thermique des défauts, en particulier, vers l'analyse des états de surface des matériaux.

Les premières applications de ces méthodes ont consisté à caractériser et à classer les défauts existant dans un matériau. Pour un tel objectif, il n'est pas nécessaire, en fait, de connaître exactement les énergies d'ionisation et les sections efficaces de capture $\sigma_n(T)$ et $\sigma_p(T)$ de chaque piège. La position des pics de DLTS, et leur variation avec la valeur de la *fenêtre* de constante de temps, c'est-à-dire les courbes $\ln e_n/T^2 = f(1/kT)$ (cf. relation (1)) suffisent à caractériser un défaut. La figure 2 donne les signatures des principaux pièges à électrons ainsi obtenues dans GaAs : chaque défaut se caractérise par un segment de droite qui en constitue la véritable *signature* [20]. Remarquons bien que la pente d'une telle droite ne donne pas E_n mais l'énergie d'activation expérimentale $E_n + (\Delta E_\sigma)_n$. Nous avons porté sur chaque segment les valeurs de cette caractéristique du niveau. Sur cette figure, nous avons omis tous les niveaux peu étudiés soit qu'ils aient été observés seulement dans des matériaux spéciaux (Molecular Beam Epitaxy, ou irradiés) ; soit qu'ils apparaissent d'une manière aléatoire en faible concentration. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes principalement intéressés aux niveaux présentés sur cette figure qui sont les plus intéressants pour GaAs.

Si on désire connaître E_n pour chaque défaut, il faut déterminer $(\Delta E_\sigma)_n$; ceci nécessite de mesurer les variations de σ_n en fonction de la température. Ces mesures peuvent être effectuées par injection élec-

Fig. 2. — Signatures [18, 20] des principaux pièges à électrons de GaAs, étudiés dans ce travail.

[Signatures [18, 20] of the main electron traps in GaAs, studied in this work.]

Fig. 3. — Variation théorique d'après [21] de la section efficace de capture non radiative par émission multiphonon (MPE) σ^{nr} d'un piège ($E_n = 0.75$) en fonction de la relaxation de réseau représentée par le paramètre $S = (E_n - d_{fc})^2/4 \hbar \omega_q$ (nombre de phonons nécessaire au franchissement de la barrière élastique ΔE_σ).

[Theoretical dependence, after [21], of the Multi-Phonon Emission (MPE) capture cross section σ^{nr} of a level ($E_n = 0.75$ eV) with lattice relaxation, represented by the parameter $S = (E_n - d_{fc})^2/4 \hbar \omega_q$ (number of phonons corresponding to the elastic barrier height ΔE_σ).]

trique en faisant varier la durée de l'impulsion d'injection et en étudiant le remplissage de chaque piège dans des conditions isothermes. Il s'agit de mesures beaucoup plus difficiles que les précédentes et qui n'ont jusqu'à maintenant été réalisées systématiquement que par une seule équipe [1].

Les résultats ont montré que dans beaucoup de cas, les sections efficaces de capture étaient activées thermiquement et pouvaient être interprétées par un mécanisme MPE. Nous avons tracé sur la figure 3 les variations théoriques de la section efficace due à un tel mécanisme en fonction de la température avec d_{fc} comme paramètre.

On observe que lorsque la relaxation d_{fc} augmente,

Tableau II. — Paramètres de Franck-Condon déduits des mesures de sections efficaces pour quelques défauts dans GaAs.

[Franck-Condon parameter deduced from capture cross sections measurements, for some levels in GaAs.]

Défauts	Signatures correspondantes	Energie d'ionisation E_n eV	$(\Delta E_\sigma)_n$ meV	d_{fc}
0	EL ₂	0,75	80	0,40 eV
C _r	EL ₁	0,61	250	0,18 eV
E ₃	E ₃	0,31	100	0,10 eV
(défaut d'irradiation)				

la partie thermiquement activée diminue. L'allure générale des courbes observées expérimentalement [1] indiquerait alors que beaucoup de pièges sont à forte relaxation.

On peut déduire des valeurs de ΔE_{σ} , celles du paramètre d_{tc} . Le tableau II regroupe les valeurs ainsi calculées à partir des résultats de Henry *et al.* [1].

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, ces valeurs peuvent être entachées d'erreurs importantes provenant des hypothèses simplificatrices nécessaires. En outre, les résultats expérimentaux eux-mêmes sont discutables par suite du profil de concentration des porteurs injectés au cours des impulsions [23].

1.2 SPECTROSCOPIE OPTIQUE. — 1.2.1 Principe. —

Trois méthodes expérimentales permettent, à priori, une telle spectroscopie : la luminescence, l'absorption optique, la photoconductivité. Cependant, si on désire étudier la relaxation de réseau, il est indispensable d'effectuer simultanément la mesure de E_n et E_p^0 (ou E_p et E_p^0) ; ou tout au moins de pouvoir sans ambiguïté associer les spectres optiques à des défauts caractérisés par leur signature thermique. Cela implique que la méthode soit sélective, pour séparer les contributions des différents défauts présents dans un matériau.

Aucune des trois méthodes précédentes ne remplit cette condition. De plus, elles ne permettent généralement pas de séparer les termes $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$: les mesures font intervenir les deux termes simultanément. En fin de compte, il est toujours nécessaire, que ce soit en photoconductivité ou en absorption optique, de décomposer, par des soustractions et des extrapolations hasardeuses, les courbes expérimentales en leurs composantes élémentaires ; il faut ensuite plus ou moins *deviner* à quel défaut, identifié thermiquement, chacune de ces composantes correspond.

Dans son principe, la photocalapacité [5, 24-27] apparaît beaucoup plus prometteuse. Elle est sensible comme toutes les méthodes utilisant des jonctions ; elle est techniquement compatible avec la DLTS ; elle sépare directement par le signe des variations de capacité les transitions vers chaque bande $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$; elle fournit des valeurs absolues aussi bien pour les concentrations de défauts que pour les sections efficaces. Cependant, son utilisation est restée limitée par des difficultés de mise en œuvre (longues constantes de temps) et de traitement de l'information (dépouillement des transitoires).

Ces raisons nous ont conduits à apporter [2] à l'analyse des transitoires photostimulés une amélioration du même ordre que celle ayant donné naissance à la DLTS, c'est-à-dire au niveau du traitement du signal.

Les techniques de corrélation sont impossibles dans le cas de la spectroscopie optique parce que les termes d'émission optiques $\sigma^0(h\nu) \varphi(h\nu)$ où Φ est

le flux lumineux ne varient pas aussi simplement avec $h\nu$ que les termes d'émission thermiques $e(T)$ (cf. relation (1)) pour lesquels deux paramètres seulement doivent être déterminés. Pour la spectroscopie optique, il faut restituer toute la courbe $\sigma^0(h\nu)$.

A basse température, un transitoire photostimulé est décrit par l'équation classique :

$$\frac{dn_T}{dt} = -\sigma_n^0 \varphi n_T + \sigma_p^0 \varphi p_T. \quad (5)$$

Si la condition initiale du début de l'illumination est telle que :

$$n_T = N_T, p_T = 0 \quad (\text{centres pleins d'électrons})$$

(5) devient :

$$\left[\frac{dn_T}{dt} \right] = -\sigma_n^0(h\nu) \varphi(h\nu) N_T \quad (6)$$

de même si on réalise la condition inverse :

$$p_T = N_T, n_T = 0 \quad (\text{centres vides}),$$

on aura

$$\left[\frac{dn_T}{dt} \right]_{t=0} = \sigma_p^0(h\nu) \varphi(h\nu) N_T. \quad (5bis)$$

On constate que la mesure des dérivées à l'origine des transitoires permet de séparer simplement σ_n^0 de σ_p^0 . Les conditions initiales requises peuvent être obtenues par injection électrique de porteurs dans une diode ; mais aussi par injection optique en utilisant un faisceau de longueur d'onde différente de celui servant à la stimulation. On peut encore utiliser une situation d'équilibre thermique dans l'obscurité comme condition initiale du transitoire photostimulé ; ceci constitue une excitation thermique.

Ces différentes excitations conduisent à plusieurs modes de spectroscopie optique, de la même manière que pour la spectroscopie thermique (cf. Tableau I).

Le tableau III donne pour chacune des excitations possibles la condition initiale obtenue selon la nature du matériau et la position du niveau étudié dans la bande interdite.

Par analogie avec la DLTS que l'on peut comprendre comme *Deep Level Thermal Spectroscopy* nous avons utilisé dans ce tableau, pour désigner les méthodes optiques, l'abréviation : DLOS (Deep Level Optical Spectroscopy).

1.2.2 Mise en œuvre. — Pratiquement, la dérivée initiale $[dn_T/dt]_{t=0}$ est mesurée par la variation de capacité correspondante

$$\left[\frac{d\Delta C}{dt} \right]_{t=0} \propto \left[\frac{dn_T}{dt} \right]_{t=0} \quad \text{pour } dn_T \ll n.$$

Pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant, cette mesure est réalisée par un double échantillon-

Tableau IV. — Séquences expérimentales utilisées pour la spectroscopie optique des défauts (DLOS).

[Experimental sequences used for Deep Level Optical Spectroscopy (DLOS).]

Tableau V. — Séquences expérimentales utilisées pour la spectroscopie thermique des défauts (DLTS).
[Experimental sequences used for Deep Level Thermal Spectroscopy (DLTS).]

DLTS électrique	DLTS optique
$\theta = f_{lente}(t)$	$\theta = f_{lente}(t)$
	$h\nu = Cte$
Echantillonnage	
$S = C(t_1) - C(t_2)$, moyennage 1 pic par niveau	1 pic par niveau $h\nu$ paramètre

ficiel noté (EL3). Le seuil de 0,45 eV correspond bien à l'énergie d'ionisation thermique trouvée pour ce niveau, soit $E_n = 0,44$ eV. Ceci montre qu'en dehors

Fig. 4. — Spectre $\sigma_n^0(h\nu)$ obtenu à 85 K par DLOS électrique sur une Schottky Au-GaAs : n (VPE).
[$\sigma_n^0(h\nu)$ spectrum obtained at 85 K through electrical DLOS, on a Au-GaAs n (VPE) Schottky barrier.]

Fig. 5. — Spectre $\sigma_p^0(h\nu)$ obtenu à 305 K par DLOS thermique (même échantillon que figure 4).
[$\sigma_p^0(h\nu)$ spectrum obtained at 305 K through thermal DLOS (same sample as figure 4).]

de ce petit effet au-dessous de 200 K, la courbe $\sigma_n^0(h\nu)$ de la figure 4 peut être assimilée au seul niveau 0. La réponse du niveau noté Cu qui devrait disparaître autour de 150 K n'a pu être observée, la concentration de ce niveau étant probablement trop faible. Dans le cas général, où plusieurs niveaux sont en concentration comparables dans un matériau, il suffit pour obtenir la contribution de chaque piège d'enregistrer les différences des réponses de DLOS à chaque énergie $h\nu$ pour deux températures choisies de part et d'autre de chaque pic de DLTS. Ceci permet l'identification dans tous les cas de chaque contribution optique à un pic de DLTS. Dans le cas particulier de l'échantillon utilisé pour tracer les figures 4, 5, 6, nous l'avons indiqué plus haut, l'un des niveaux étant nettement majoritaire, il n'a pas été nécessaire de faire ce travail. Toutes les structures apparaissant sur la figure 4 (au-delà

Fig. 6. — Spectres de DLTS optique à $h\nu = 1,30$ eV de l'échantillon utilisé pour les figures 4 et 5.
[Optical DLTS spectrum ($h\nu = 1,30$ eV) of the sample used for figures 4 and 5.]

de 0,75 eV) sont attribuables au niveau 0. Nous verrons plus loin qu'elles traduisent les transitions vers les divers minima de la bande de conduction de GaAs.

2. Application à l'analyse de la relaxation de réseau des défauts dans GaAs. — 2.1 ANALYSE DES SPECTRES DE SECTIONS EFFICACES OPTIQUES. — Une première estimation du paramètre de Franck-Condon pourrait être obtenue en comparant les seuils optiques aux énergies d'ionisation thermique mais elle serait imprécise dans les cas de petits d_{fc} .

Pour déterminer avec précision à partir des courbes du type de celles représentées sur les figures 4 et 5, les énergies d'ionisation optiques E_n^0 et E_p^0 , il est nécessaire de disposer d'un modèle théorique reliant $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ aux paramètres du niveau. Aucun modèle existant ne s'appliquait au fittage simultané de $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ depuis leurs seuils jusqu'au seuil d'absorption intrinsèque du semiconducteur, donc dans un large domaine d'énergie (ceci parce qu'aucune expérience ne donnait ces informations).

Nous avons donc élaboré un tel modèle en restant cependant sur des bases très simples c'est-à-dire sans tenter d'utiliser des fonctions d'onde complexes. Les hypothèses sont les suivantes :

- le piège est représenté par un puits du type Dirac,
- sa fonction d'onde est obtenue dans l'approximation de la masse effective $(\exp - \alpha r)/r$ mais en considérant son étendue $1/\alpha$ comme un paramètre ajustable ce qui revient du point de vue physique à

Fig. 7. — Schéma de bande de GaAs d'après [29]. Dans le calcul des $\sigma^0(h\nu)$ nous avons utilisé les valeurs suivantes, pour BV :

$$\begin{aligned} \tilde{m}_p^* &= 0,54 m_e ; \text{ pour BC : } (m_n^*)_L = 0,067 m_e \\ (m_n^*)_L &= 0,22 m_e \quad \Delta_{LR} = 0,29 \text{ eV} \\ (m_n^*)_X &= 0,41 m_e \quad \Delta_{XR} = 0,46 \text{ eV [30]}. \end{aligned}$$

[GaAs band structure, after [29]. For the $\sigma^0(h\nu)$ calculation, we have used the following values [30] :

$$\begin{aligned} \text{for VB} \quad \tilde{m}_p^* &= 0.54 m_e \\ \text{for CB} \quad (m_n^*)_L &= 0.067 m_e \\ (m_n^*)_L &= 0.22 m_e \quad \Delta_{LR} = 0.29 \text{ eV} \\ (m_n^*)_X &= 0.41 m_e \quad \Delta_{XR} = 0.46 \text{ eV. [30]} \end{aligned}$$

supposer une *masse effective* de l'électron piégé ajustable pour rendre compte globalement des contributions des diverses bandes dans la fonction d'onde de cet électron,

- ces bandes sont approximées par une série de paraboles localisées sur leurs divers extrema, avec les masses effectives appropriées (cf. Fig. 7),

- les éléments de matrice de transition sont supposés constants sur toute la largeur des spectres ; deux cas limites sont considérés : celui des transitions interdites et celui des transitions permises qui correspondent respectivement à

$$\langle k | p | k \rangle \propto k \quad \text{et} \quad \langle k | p | k \rangle = \text{Cte},$$

- pour rendre compte de l'importance respective des contributions de chaque point singulier Γ , X , L , dans la fonction d'onde du piège, nous introduisons un *poids* spécifique pour chacun.

Dans ces hypothèses, nous avons abouti à l'expression générale suivante [21, 31] :

$$\begin{aligned} \sigma^0(y) &= \frac{1}{y\theta^{1/2}} \sum_{i=L,X,L} P_i c_i^{2b-a-3/2} M_i \times \\ &\times \int_{1+\Delta_i/E^0}^{\infty} \frac{(x-1-\Delta_i/E^0)^{a+1/2}}{(x-1-\Delta_i/E^0+mc_i)^{2b}} \exp - [(y-x)^2/\theta] \end{aligned} \quad (7)$$

y représente ici l'énergie des photons normalisée à l'énergie d'ionisation optique : $y = h\nu/E^0$. Les quantités suivantes sont données :

- $b = 1$ pour un puits de Dirac (il serait égal à 2 pour un puits coulombien).

- $a = 0$ pour une transition permise et $a = 1$ pour une transition interdite. En pratique, si on considère que pour des pièges profonds on se trouve le plus souvent dans des situations intermédiaires, les sections efficaces peuvent être considérées comme des sommes dans lesquelles les termes permis sont toujours prépondérants : on peut donc prendre $a = 0$ pour tous les ajustements expérimentaux.

- Δ_i représente les séparations Δ_{XR} et Δ_{LR} ; et c_i les rapports m_F^*/m_X^* ou m_F^*/m_L^* .

Les paramètres ajustables sont :

- l'étendue $1/\alpha$ de la fonction d'onde sur le piège $\left(\frac{\exp - \alpha r}{r} \right)$ qui dans (7) intervient par le paramètre $m = \hbar^2 \alpha^2 / 2 m_F^* E^0$. Physiquement, pour une profondeur de piège donnée, α dépend uniquement de la *masse effective* de l'électron sur le niveau ; l'ajustement de m revient donc à une détermination de cette masse, a priori inconnue pour chaque défaut,

- les poids relatifs P_i des transitions vers L et X par rapport à celles vers Γ ,

- le paramètre de Franck-Condon d_{fc} qui intervient dans $\theta = 4 k T d_{fc} / E^{02}$.

L'énergie d'ionisation E^0 n'est pas un paramètre libre puisqu'elle se calcule simplement à partir de

Fig. 8. — Influence du paramètre de couplage avec le réseau d_{fc} (Fig. 8a) et de $m = \hbar^2 \alpha^2 / 2 m^* E^0$ (Fig. 8b) sur la forme des courbes théoriques $\sigma^0(h\nu)$ et calculées d'après (7), supposant $T = 77$ K, et $P_X = P_L = 0$ pour piège avec $E_n = 0.69$ eV.

[Influence of the lattice coupling parameter d_{fc} (Fig. 8a) and of $m = \hbar^2 \alpha^2 / 2 m^* E^0$ (Fig. 8b) on the shape of the theoretical $\sigma^0(h\nu)$ curves, as given by (7), with $T = 77$ K and $P_X = P_L = 0$ for a level with $E_n = 0.69$ eV.]

l'énergie thermique (E_n) et de d_{fc} . Il pourrait sembler que dans ces conditions la mesure de d_{fc} sera très imprécise. En fait, comme le montrent les figures 8a et b, ce paramètre est le seul à jouer un rôle près des seuils de chaque transition. En outre les poids relatifs P_L et P_X se déterminent facilement sur les courbes

expérimentales par l'importance des contributions respectives correspondantes, bien séparées à basse température sur les courbes expérimentales.

2.2 RÉSULTATS. — Nous avons porté sur les figures 4 et 5 les courbes théoriques ajustées sur les résultats expérimentaux pour le piège 0. Les paramètres utilisés, et obtenus sont regroupés dans le tableau VI.

L'accord est excellent dans un très large domaine d'énergie ($h\nu$), aussi bien pour $\sigma_n^0(h\nu)$ que pour $\sigma_p^0(h\nu)$ qui sont évidemment ajustés simultanément avec les mêmes paramètres physiques du défaut. Ceci laisse très peu de marge au choix des paramètres ajustables.

La figure 9 montre le résultat d'une analyse équivalente pour le piège noté E_3 (défaut créé par irradiation dans GaAs : n [20, 32, 33]), la figure 10 pour $\sigma_p^0(h\nu)$ du piège associé au chrome dans GaAs. Les paramètres d'ajustement des courbes théoriques correspondantes sont également regroupés dans le tableau VI.

Fig. 9. — Spectre de DLOS électrique $\sigma_n^0(h\nu)$ du défaut d'irradiation E_3 obtenu entre $T = 110$ K et $T = 190$ K (cf. spectre de DLTS présenté dans l'encart).

[Electrical DLOS spectrum $\sigma_n^0(h\nu)$ associated with the E_3 radiation damage level, as obtained between $T = 110$ K and $T = 190$ K (DLTS spectrum in the insert).]

Tableau VI. — Paramètres physiques de quelques centres profonds dans GaAs obtenus par DLTS et DLOS.
[Physical parameters obtained with DLTS and DLOS for some deep levels in GaAs.]

Piège	Energie d'activation expérimentale	$1/\alpha$ Å	P_L	P_X	d_{fc} eV	Energie de liaison eV
0 (EL ₂) (VPE)	0,80	5 Å	0,25	0,1	0,12	$E_c - 0,75$
E_3 (irradié)	0,35	8 Å	~ 0	0,15	0,2	$E_c - 0,3$
C_r (bulk)	0,82	5,5 Å	—	—	0,1	—
Cu (VPE)	0,40	—	—	—	~ 0	$E_v + 0,40$
EL ₃ (VPE)	0,45	—	—	—	~ 0,05	$E_c - 0,40$
EL6 (bulk)	0,31	5 Å	~ 0,25	~ 0,25	~ 0,6	$E_c - 0,31$

Fig. 10. — Spectre de DLOS optique $\sigma_p^0(h\nu)$ obtenu sur GaAs : Cr à $T = 84$ K [21, 31].

[Optical DLOS spectrum $\sigma_n^0(h\nu)$ obtained on GaAs : Cr at $T = 84$ K [21, 31].]

Pour les deux pièges visibles en faible concentration sur la figure 6 : piège à électron (0,45 eV EL3) et piège à trous (0,40, Cu), nous ne donnons sur le tableau VI que la valeur du d_{fc} déterminée d'une manière moins rigoureuse, à partir des énergies d'ionisation optique prises aux points d'inflexion des courbes $\sigma^0(h\nu)$.

3. Etude des niveaux à très forte relaxation. — 3.1 PIÈGE À ÉLECTRONS (0,31 eV, EL6) DES MATÉRIAUX MASSIFS. — La figure 11 montre les spectres de DLTS et de DLOS électrique d'un échantillon de GaAs : n massif. Le pic de DLTS autour de 150 K correspond à une signature très voisine de (EL6) sur la figure 2; son énergie d'activation est d'environ 0,31 eV. En l'absence d'informations sur la valeur de ΔE_s , il n'est pas possible de préciser sa position par rapport à BC. Cependant, le spectre de DLOS de cet échantillon ne présente aucune réponse au-dessous de $h\nu = 0,75$ eV; ceci indique que le seuil de vidage optique vers la bande de conduction de ce niveau se situe au-dessus de cette valeur. D'autre part, en DLOS thermique, c'est-à-dire lorsque le niveau s'est vidé thermiquement, il n'est pas possible de le remplir optiquement : $\sigma_p^0(h\nu)$ est toujours nul ou négligeable au-dessous du gap du matériau.

Ces deux observations expérimentales sont absolument inexplicables par des considérations de probabilité de transitions : il faudrait que pour ce niveau, les termes σ_n^0 et σ_p^0 relatifs aux points F de la bande de conduction et de valence soient identiquement nuls; donc que ces deux transitions soient simultanément rigoureusement interdites. En revanche, si on se reporte au diagramme de configuration de la figure 1, c'est-à-dire si on tient compte de la relaxation de réseau, on peut facilement interpréter ces résultats expérimentaux en considérant que le niveau en question est fortement relaxé : sa position d'équilibre étant très différente de celle du système ionisé (avec l'électron dans BC ou BV).

Fig. 11. — a) Spectres de DLTS électrique et b) de DLOS électrique entre $T = 110$ K et $T = 170$ K d'un échantillon de GaAs : n massif.

[Electrical DLTS spectrum (a), and electrical DLOS spectra between $T = 110$ K and $T = 170$ K (b) of a bulk n type GaAs sample.]

Nous avons tracé sur la figure 12 le diagramme de configuration auquel nous sommes conduits à partir des valeurs E_n et E_n^0 . Ce diagramme explique simplement pourquoi $\sigma_p^0 \equiv 0$ puisqu'on observe que le seuil de cette transition serait au-dessus du seuil intrinsèque du matériau.

3.2 NIVEAU EXCITÉ DU CENTRE « 0 » (EL2) DU GaAs VPE. — Nous avons étudié au paragraphe 2.2

Fig. 12. — Diagramme de configuration du piège à électron à 0,31 eV (EL6) de GaAs massif.

[Configuration coordinate diagram for the 0.31 eV electron trap (EL6) in bulk GaAs.]

les propriétés optiques du niveau fondamental associé à ce centre. En plus de ce niveau dont les propriétés sont classiques, nous avons mis en évidence l'existence d'un niveau excité métastable de ce centre, que nous notons « 0* » [3, 34, 2]; cet état a depuis lors également été étudié par d'autres auteurs [35].

En photopacité, il se traduit par un phénomène de *quenching*. A 77 K, après que le centre 0 ait été rempli par injection électrique, il est possible de le vider optiquement (cf. DLOS électrique); mais si, pour une énergie des photons comprise entre 1 eV et 1,4 eV on prolonge l'illumination après que le vidage ait eu lieu, on observe que le centre se remplit de nouveau : après avoir augmenté rapidement la capacité de la jonction diminue lentement et atteint une valeur asymptotique C_{∞} comme le montre la figure 13. Dans cet état, lorsqu'on arrête l'éclairement l'état de charge des pièges reste inchangé, et il est sensiblement identique à ce qu'il était à $t = 0$, c'est-à-dire que les pièges concernés sont pleins. Cependant, bien qu'on soit revenu dans ce même état de charge, le comportement des pièges a considérablement changé puisqu'ils sont maintenant insensibles à la lumière comme le prouve la figure 13.

Cette expérience montre que le centre 0 lorsqu'il possède son électron peut se mettre dans deux états. Le premier (0) obtenu par injection électrique est optiquement actif; le second (0*) obtenu par excitation optique seulement est optiquement inactif. Ceci explique l'effet de *quenching* mentionné plus haut, ainsi que des effets du même ordre rapportés en photoconductivité dans GaAs [36].

Dans un modèle négligeant la relaxation de réseau, il est encore une fois impossible de décrire cette

Fig. 13. — Transitoire complet de photopacité associé au centre 0 à 77 K pour une excitation à $h\nu$ fixe : 1,17 eV, montrant le phénomène de *quenching* de photopacité.

[Complete photocapacitance transient associated with the 0 level at $T = 77$ K for a fixed $h\nu$ -optical excitation (1.17 eV), showing the photocapacitance *quenching* phenomenon.]

observation expérimentale. Par contre, sur un diagramme de configuration il est facile de trouver une situation pour laquelle un niveau excité tel que 0* soit optiquement inactif; il suffit que son minimum passe dans la bande de valence ce qui rejette les transitions vers BC au-dessus du gap du semiconducteur.

La figure 14 montre le diagramme de configuration auquel on aboutit pour le centre 0. Sur cette figure le niveau normal 0 a été positionné en utilisant la valeur de d_{fc} trouvée au paragraphe 2.2 (cf. Tableau IV).

Le passage du centre de l'état stable 0 vers l'état 0* ne peut se faire que par des transitions optiques entre 0 et 0*. En analysant la section efficace σ^* de cette transition en fonction de $h\nu$, il est alors possible de préciser mieux la position de la courbe 0* par rapport à 0. $\sigma^*(h\nu)$ (cf. Fig. 15) a été obtenue en traçant des cinétiques du type de celle représentée sur la figure 13 à plusieurs longueurs d'onde. Cette courbe a une forme très différente de celles des sections efficaces d'ionisation σ_n^0 ou σ_p^0 , ce qui confirme bien que le passage de 0 vers 0* s'effectue par des transitions internes au centre plutôt que par des transitions passant par l'une des deux bandes de valence ou de conduction. La forme sensiblement gaussienne de cette courbe $\sigma^*(h\nu)$ correspond d'ailleurs à ce que prévoient les diagrammes de configuration pour une transition entre

Fig. 14. — Diagramme de configuration du centre 0 dans GaAs : la courbe notée 0 correspond à l'état fondamental du piège et 0* à l'état excité métastable.

[Configuration coordinate diagram for the 0 level in GaAs : curve 0 represents the ground state of the system, 0* the excited metastable state.]

deux états localisés d'un même centre : son maximum se produit pour $h\nu = E_i^0$ (avec les notations de la figure 1).

Le diagramme ainsi tracé sur la figure 14 montre que le niveau 0* est métastable. A basse température, la transition de retour 0* $\rightarrow$ 0 est interdite par une barrière de potentiel élastique ce qui explique que la durée de vie de 0* soit très grande : de l'ordre de l'heure à 100 K, et non mesurable au-dessous. La hauteur de cette barrière de potentiel peut être déduite des vitesses de régénération thermique par recuits isothermes en fonction de la température ; nous avons obtenu des valeurs voisines de 0,2 eV [28].

4. Discussion. — 4.1 PRINCIPAUX CAS DE RELAXATION DE RÉSEAU. — Les résultats que nous venons de décrire font apparaître pour les niveaux profonds dans GaAs trois types de relaxation que l'on peut qualifier comme :

- normale, pour : 0, Cr, E_3 ,
- forte pour (EL6),
- très forte pour 0*.

On doit évidemment ajouter à ces trois cas, celui des niveaux très délocalisés (hydrogénoïdes) pour lesquels on suppose généralement que la relaxation est négligeable.

Fig. 15. — Section efficace de la transition interne 0 $\rightarrow$ 0* déterminée à partir de la pente des transitoires dans leur partie décroissante [28].

[Internal transition 0 $\rightarrow$ 0* optical cross section, as obtained from the slope of the decreasing part of the transients [28].]

Si on désire classer ces valeurs de relaxation et celles rapportées dans la littérature d'une manière plus quantitative, il est nécessaire d'effectuer cette classification sur les valeurs du paramètre de Franck-Condon d_{fc} en la comparant aux énergies d'ionisation thermique E_n et E_p . Nous avons regroupé dans le tableau VII les quatre cas qui doivent être considérés avec les diagrammes de configuration correspondants sur lesquels nous avons schématisé les transitions possibles avec respectivement les bandes de conduction et de valence. Ce tableau fait bien apparaître que les caractéristiques tant optiques que thermiques d'un piège dépendent considérablement de la valeur du paramètre d_{fc} ; certaines transitions disparaissent même totalement aux forts d_{fc} .

Pour un niveau profond, le cas n° 2 est probablement le plus fréquent. Toutes les transitions optiques (d'absorption ou de luminescence), et les processus de capture non radiative par émission multiphonon (MPE) sont possibles.

Le tableau VII montre que le cas des fortes relaxations (n° 3) est également relativement fréquent. Sa particularité essentielle est de conduire à un phénomène surprenant : la photoconductivité persistante [11, 37-39]. Pour cela, il faut que le centre mis en jeu soit majoritaire dans le cristal, c'est-à-dire que ce soit par exemple le dopant du matériau lui-même. Dans ces conditions les électrons émis optiquement dans la bande de conduction ne peuvent être recapturés à basse température par le niveau dont ils sont issus. Ils se comportent alors comme des électrons libres avec une durée de vie pratiquement infinie, pourvu

Tableau VII. — Principaux cas de relaxation de réseau pour un niveau avec $E_n < E_p$.

[Main lattice relaxation types for a level with $E_n < E_p$.]

Relaxation négligeable	Relaxation normale	Relaxation forte	Relaxation très forte
$d_{fc} \simeq 0$	$d_{fc} < E_n$	$E_n < d_{fc} < E_p$	$E_p < d_{fc}$

Capture MPE inexistante	Toutes transitions possibles	– Capture des e^- par MPE seulement, Photoconductivité persistante – $\sigma_p^0 \equiv 0$	– Niveau optiquement inactif quenching – $\sigma_n^0 \equiv \sigma_p^0 \equiv 0$
Niveaux délocalisés hydrogénéoïdes	0 dans GaAs C_r dans GaAs E_3 dans GaAs 0_1 dans GaP [1]	EL6 dans GaAs Cl dans CdTe [37] D dans GaAlAs [38] I_n^{2+} dans CdF ₂ [39]	0^* dans GaAs [34]
	O_2 dans GaP (¹)		

que la température soit assez basse (typiquement inférieure à 77 K). Le centre (EL6) que nous avons étudié dans GaAs massif rentre dans la même catégorie. Pour lui, cependant, nous n'avons pas observé la photoconductivité persistante. Cela impliquerait que l'intersection entre la courbe de configuration de BC et celle du piège se coupe très près du bas de la première ; c'est bien ce qui apparaît sur la figure 12. De toute manière, si ce centre donnait de la photoconductivité persistante elle serait masquée par la conductivité due aux donneurs hydrogénéoïdes de GaAs qui sont plus superficiels que lui. Quoi qu'il en soit, il doit être classé parmi les centres à forte relaxation à cause de l'autre caractéristique spécifique de cette catégorie : la disparition des transitions $BV \rightarrow$ niveau (pour un piège à e^-). Le niveau 2 de l'oxygène dans GaP [1] se trouve être tout proche de cette situation ; son seuil de vidage optique est égal à 1,81 eV alors que $E_g = 2,3$ eV. En outre, le minimum de la courbe de configuration de 0_2 se trouve très proche de la bande de valence ce qui rend la capture MPE des trous très efficace pour ce niveau.

Nous n'avons qu'un seul exemple du dernier cas (0^* dans GaAs) dont la caractéristique primordiale

est d'être optiquement inactif. En règle générale, la mise en évidence d'un tel défaut est délicate puisque les mesures optiques sont impossibles. Dans le cas particulier de 0^* , elle a été rendue possible parce que ce niveau est l'état excité du défaut 0 ; le peuplement optique de 0^* est assuré par les transitions internes $0 \rightarrow 0^*$. De ce fait, si d'autres défauts correspondent à ce cas, il est hautement probable qu'ils ont échappé à l'analyse expérimentale jusqu'à maintenant. Du point de vue des mesures thermiques en revanche, un défaut rentrant dans cette catégorie a des caractéristiques *normales*, donc il peut capturer soit des électrons, soit des trous par des processus MPE.

4.2 REMARQUES COMPLÉMENTAIRES. — Dans tout ce qui précède, nous avons admis que les diverses courbes de configurations étaient des paraboles de même paramètre. Une telle approximation est nécessaire en l'absence d'informations expérimentales suffisantes pour déterminer les forces de couplage du système dans ses divers états de charge, et les formes précises des courbes loin de leur minimum. L'abandon de cette approximation conduirait à compliquer un peu la classification schématique que nous donnons dans

le tableau VII, les principaux traits dégagés restant cependant valables.

Dans cette approximation parabolique, et en supposant que le mode de vibration dominant est toujours celui des phonons optiques w_q du cristal, il est possible d'estimer très simplement l'amplitude de la relaxation ($Q_0 - Q_r$) (cf. Fig. 1) en fonction de d_{fc} par l'intermédiaire de :

$$(Q_0 - Q_r)^2 = \frac{2 d_{fc}}{M w_q^2} \quad (8)$$

où M est la masse du système vibrant. Numériquement on obtient de l'ordre de $0,4 \text{ \AA}$ pour 1 eV de relaxation. Il apparaît que même les cas de très forte relaxation ne nécessitent pas des déformations de réseau irréalistes.

Les divers diagrammes du tableau VII permettent en outre de prévoir quelques caractéristiques intéressantes :

— Dès que la relaxation augmente les transitions luminescentes deviennent moins probables puis disparaissent totalement même aux très basses températures pour lesquelles on s'attend d'ordinaire à les trouver.

— Dans les cas 3 et 4 on peut envisager l'existence de transitions de BC vers le niveau par absorption de photons. Une telle absorption conduirait à faire disparaître le phénomène de photoconductivité persistante puisqu'elle permettrait aux électrons de redescendre sur leur piège. Elle aurait la particularité d'être une capture d'électrons, avec comme toujours dans ce cas une diminution de l'énergie totale du système, mais activée optiquement. En fait, nous pensons que ce processus n'est pas très probable parce que l'électron ainsi excité se trouve longtemps en résonance avec la bande de conduction pendant qu'il relaxe le long de la courbe de configuration du piège. Quantitativement, il s'agit de comparer les temps de relaxation par émission de phonons, et de délocalisation dans une bande. Quelle que soit la probabilité résultante, ce phénomène doit se produire mais avec une constante de temps longue (c'est bien le cas pour le passage de $0 \rightarrow 0^*$ qui est partiellement résonnant avec BC).

— Pour le cas 4, une transition du même type : du piège vers BV, est envisageable. Cette fois la résonance est en faveur du passage vers BV. Il devrait donc s'agir d'une transition globalement très probable. Cependant, elle ne peut être observée qu'en présence de trous dans BV et d'électrons sur le piège ; situation que l'on pourrait créer par injection d'électrons (minoritaires) dans la zone p d'une jonction.

— Les pièges du type 3 et 4 constituent tous des centres de recombinaison non radiative : les plus efficaces étant ceux situés près du milieu de la bande

interdite ($E_n \simeq E_p$). Pour ceux-là, les hauteurs de barrière élastique limitant la capture MPE des électrons et des trous sont en effet simultanément petites (nulles pour $d_{fc} \simeq E_n \simeq E_p$).

5. Conclusion. — Le paramètre de relaxation de réseau d_{fc} apparaît bien comme une caractéristique fondamentale d'un centre profond, au même titre que son énergie d'ionisation thermique (E_n ou E_p), ou que ses états de charge. La plupart des propriétés mesurables d'un centre y sont reliées :

— les sections efficaces optiques en dépendent pour leur forme, mais aussi pour leur seuil et ceci d'une manière considérable puisque nous avons vu que ce seuil peut être rejeté au-delà du seuil d'absorption bande à bande du semi-conducteur rendant ainsi la transition correspondante impossible ;

— les sections efficaces de capture radiative, ou par émission multiphonon, de chaque type de porteurs, sont affectées de la même manière : elles peuvent à la limite être interdites pour certaines valeurs de d_{fc} .

De plus, il ressort des résultats expérimentaux décrits ici et de ceux rapportés dans la littérature que les cas de forte relaxation, voire de très forte relaxation, au sens où nous les avons définies ici sont fréquents, dans GaAs et ses dérivés en tout cas. Il serait intéressant de rechercher systématiquement des défauts similaires dans d'autres semiconducteurs. Ces cas se traduisent par des phénomènes expérimentaux très particuliers tels que la photoconductivité persistante ou le *quenching* de photocapacité (et de photoconductivité).

De telles études ne peuvent être réalisées que par l'utilisation simultanée des méthodes de spectroscopies thermiques et optiques des niveaux profonds (DLTS et DLOS). Nous avons montré comment l'utilisation de la méthode de DLOS que nous avons mise au point permettait :

— l'étude des défauts avec une sensibilité équivalente à celle des méthodes thermiques,

— le tracé indépendant des courbes $\sigma_n^0(h\nu)$ et $\sigma_p^0(h\nu)$ pour chaque niveau,

— l'exploration d'un très large domaine d'énergie, le plus souvent depuis le seuil d'absorption du niveau jusqu'à celui des transitions bande à bande,

— l'identification non ambiguë de chaque spectre optique à un défaut isolé par ses caractéristiques thermiques (signature) et réciproquement.

Notons enfin, qu'outre la détermination de l'amplitude de la relaxation de réseau à laquelle nous nous sommes plus particulièrement intéressé ici, la DLOS, ainsi que nous l'avons démontré, permet de mesurer les contributions respectives des divers extrema des bandes de conduction et de valence à la fonction d'onde du défaut. Toutes ces informations devraient être précieuses pour la physique des défauts profonds dans les semiconducteurs.

Bibliographie

- [1] HENRY, C. H., LANG, D. V., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2, 989.
- [2] BOIS, D., CHANTRE, A., VINCENT, G., NOUAILHAT, A., 14th Int. Conf. Phys. Semiconductors, Edinburgh (Sept. 1978), *Inst. Phys. Conf. Ser.* n° **43** (1979) p. 295.
- [3] VINCENT, G., BOIS, D., *Solid State Commun.* **27** (1978) 431.
- [4] LANG, D. V., LOGAN, R. A., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 10, 635.
- [5] SAH, C. T., FORBES, L., ROSIER, L. L., TASCH, A. F., *Solid State Electron.* **13** (1970) 759.
- [6] LANG, D. V., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 7, 3023.
- [7] MILLER, G. L., LANG, D. V., KIMERLING, L. C., *Ann. Rev. Mat. Sci.* **377** (1977).
- [8] Pour une analyse plus détaillée de toutes ces méthodes, voir : BOIS, D., Conf. GFCC, Bordeaux, novembre 1978, à paraître dans *Rev. Phys. Appl.*
- [9] MITONNEAU, A., MARTIN, G. M., MIRCEA, A., *Int. Symp. on GaAs and rel. comp.*, Edimburgh (1976).
- [10] VOILLOT, F., BRABANT, J. C., BROUSSEAU, M., *Electro. Chem. Soc. Conf.* **78** (1978) 3, 212.
- [11] BALLAND, B., VINCENT, G., BOIS, D., *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 108.
- [12] HURTES, C., BOULOU, M., MITONNEAU, A., BOIS, D., *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 12, 821.
- [13] MARTIN, G. M., BOIS, D., *Topic. Conf. on Characterization Techniques for Semicond. Mat. and Devices* (Seattle) 1977.
- [14] PETROFF, P. M., LANG, D. V., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 60.
- [15] ZYLBERSZTEJN, A., BERT, G., MUZILLAT, G., *Inst. Phys. Conf. Ser.* **5** (1978) 315.
- [16] HOUNG, Y. M., PEARSON, G. L., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3348.
- [17] LEFEVRE, H., SCHULZ, M., *Appl. Phys.* **12** (1977) 45.
- [18] MARTIN, G. M., MITONNEAU, A., MIRCEA, A., *Electron. Lett.* **13** (1977) 66.
- [19] VINCENT, G., CHANTRE, A., BOIS, D., à paraître dans *J. Appl. Phys.*
- [20] MIRCEA, A., BOIS, D., *Int. Conf. on Rad. Eff. in Semicond.* (Nice) 1978.
- [21] CHANTRE, A., Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble, juillet 1979.
- [22] LANG, D. V., LOGAN, R. A., *J. Electron. Mater.* **45** (1975) 1053.
- [23] ZYLBERSZTEJN, A., *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 200.
- [24] FURUKAWA, Y., ISHIBASHI, Y., *Japan J. Appl. Phys.* **6** (1967) 503.
- [25] GUTKIN, A. A. *et al.*, *Sov. Phys. Semicond.* **5** (1971) 1006.
- [26] KUKIMOTO, H., HENRY, C. H., MERRITT, F. R., *Phys. Rev. B*, **76** (1973) 2486.
- [27] BOIS, D., PINARD, P., *Phys. Rev.* **168** (1968) 3, 922.
- [28] VINCENT, G., Thèse d'Etat, Lyon, Sept. 1978.
- [29] Voir par exemple PHILLIPS, J. C., *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York and London) 1973, p. 118.
- [30] ASPNES, D. E., *Phys. Rev. B* **14** (1976) 5331.
- [31] CHANTRE, A., BOIS, D., à paraître.
- [32] LANG, D. V., KIMMERLING, L. C., Lattice Defects in Semiconductors, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **23** (1975) 581.
- [33] LANG, D. V., Lattice Defects in Semiconductors, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **31** (1977) 70.
- [34] BOIS, D., VINCENT, G., *J. Phys. (F)* **38** (1977) L-351.
- [35] MITONNEAU, A., MIRCEA, A., *Int. Conf. Radiat. Recomb. Semicond.* (Southampton) 1978.
- [36] LIN, A. L., OMEL'YANOVSKII, E., BUBE, R. H., *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 1852.
- [37] LEGROS, R., MARFAING, Y., TRIBOULET, R., *J. Phys. Chem. Solids* **39** (1978) 179.
- [38] LANG, D. V., LOGAN, R. A., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 635.
- [39] PIEKARA, U., LANGER, J. M., KRUKOWSKA, B., *Solid State Commun.* **23** (1977) 583.