



Compréhension des mécanismes de dopage arsenic de CdHgTe par implantation ionique

Clement Lobre

► **To cite this version:**

Clement Lobre. Compréhension des mécanismes de dopage arsenic de CdHgTe par implantation ionique. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI021>. <tel-01292092>

HAL Id: tel-01292092

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01292092>

Submitted on 22 Mar 2016

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Clément Lobre

Thèse dirigée par **Engin Molva**

préparée au sein **Laboratoire d'Electronique et de technologie de l'Information, Département d'Optronique, CEA-Grenoble**
et de l'**Ecole Doctorale I-MEP2**

**Compréhension des mécanismes
de dopage arsenic de CdHgTe par
implantation ionique**

Thèse soutenue publiquement le **4 juin 2014**,
devant le jury composé de :

Dr Daniel Mathiot

Professeur à l'Université de Strasbourg, Rapporteur

Dr Gilles Patriarche

Directeur de recherche au CNRS-LPN à Marcoussis, Rapporteur

Dr Henri Mariette

Directeur de recherche au CNRS-NPSC à Grenoble, Examineur

Dr Ian Vickridge

Directeur de recherche au CNRS-INSP à Paris, Examineur

Dr Jean-Michel Chauveau

Maître de conférences au CNRS-CRHEA à Valbonne, Examineur

Dr Philippe Ballet

Ingénieur-chercheur au CEA-Leti à Grenoble, Encadrant de thèse

Dr Pierre-Henri Jouneau

Ingénieur-chercheur au CEA-INAC à Grenoble, Encadrant de thèse

Dr Engin Molva

Directeur de recherche au CEA-DSM à Grenoble, Directeur de thèse

Dr Bruno Mortaigne

Ingénieur-chercheur au Ministère de la Défense, DGA à Bagnoux, Invité

M Laurent Mollard

Ingénieur-chercheur au CEA-Leti à Grenoble, Invité



Remerciements

J'ai beaucoup apprécié ces presque trois années passées, entre l'INAC et le DOPT, en tant que doctorant. Cette période a été très riche, aussi bien d'un point de vue scientifique qu'humain. Je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé depuis octobre 2011 et qui ont rendu cette expérience mémorable.

Je remercie la DGA, qui a cofinancé ce travail. Je remercie également Alain Million, chef du LMS, mon laboratoire d'accueil, Raymond Boch, chef du STM et Bernard André qui lui a succédé. Tous trois ont permis à ces travaux de se dérouler dans d'excellentes conditions.

L'organisation de cette thèse m'a permis d'intégrer trois laboratoires : le LMS et le LPFE côté DOPT, et le LEMMA côté INAC. Merci à Jean-Paul Chamonal puis Jacques Baylet ainsi que Pascale Bayle-Guillemaud, qui m'ont accueilli en toute simplicité dans leur laboratoire. Pouvoir côtoyer ces trois environnements a été très enrichissant. Un grand merci à l'ensemble des personnes que j'ai rencontrées au sein de ces laboratoires. Merci pour cette ambiance chaleureuse qui a fait passer cette période en un clin d'œil.

Je remercie Henri Mariette de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie Daniel Mathiot et Gilles Patriarche pour l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail et leur contribution en tant que rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également Jean-Michel Chauveau et Bruno Mortaigne d'avoir participé à mon jury.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Engin Molva, qui a pris le temps de suivre régulièrement l'avancée des travaux.

J'adresse mes plus sincères remerciements au trio de choc qui a assuré mon encadrement et ma formation au quotidien : Philippe, PH et Laurent. Trois personnalités complémentaires avec qui j'ai beaucoup apprécié travailler. Merci à Laurent, qui a pris le temps de m'expliquer la filière CdHgTe du labo et qui a su entretenir ma motivation en toutes circonstances. Merci à PH, qui m'a permis d'être autonome aussi bien sur un TEM que sur un FIB en assurant ma formation. Merci pour tes précieux conseils et tes relectures rigoureuses. Je tiens à remercier particulièrement Philippe pour la confiance qu'il m'a accordée, en me donnant beaucoup de libertés, tout en sachant gérer les risques et garder le cap de la thèse. Merci pour ta relecture efficace du manuscrit et merci d'avoir rendu possibles les expériences de RBS.

Je remercie d'ailleurs Denis Jalabert, qui m'a fait découvrir le monde des faisceaux d'ions et m'a guidé dans le traitement des données. J'ai apprécié les discussions, notamment scientifiques, que nous avons eues et qui m'ont souvent été très utiles. Un

grand merci à Ian Vickridge, avec qui ce fut un réel plaisir de réaliser ces expériences de RBS qui ont été un temps fort de la thèse. Je remercie chaleureusement Xavier Biquard, qui m'a permis de vivre deux campagnes à l'ESRF. Ces expériences très enrichissantes sont un très bon souvenir. Merci beaucoup d'avoir pris le temps de relire mon manuscrit.

Merci à Emmanuel Vilain pour toutes les implantations réalisées dans des conditions plus ou moins standards. Merci à Frédéric Milesi et Frédéric Mazen d'avoir pris le temps de répondre à toutes mes questions sur l'implantation ionique.

Merci à Jean-Paul Barnes et Marc Veillerot pour leurs explications concernant le SIMS et son application au CdHgTe.

Un grand merci à Guillaume Bourgeois, qui m'a appris à maîtriser de nombreuses étapes technologiques nécessaires à la réalisation de ce travail. Merci pour ta disponibilité, ton efficacité et pour le temps passé sur mes problématiques.

Je remercie Nicolas Mollard, et sa maîtrise impressionnante du FIB, pour avoir réalisé une partie des lames TEM de ce travail mais aussi des objets sur mesure, dédiés à nos expériences ESRF.

Merci à Dominique pour ses EPL « top ».

Je remercie très chaleureusement mes collègues de bureau, Xavier et Bernard, qui ont su me faire garder le sourire en toutes circonstances. Et merci à Bernard de m'avoir initié aux problématiques de l'EJM.

Je remercie Véro, qui m'a accueilli au laboratoire avec le sourire avant même que je ne décide de m'embarquer dans cette belle aventure. Merci pour ton aide précieuse.

Je remercie Eric et Sylvain pour ma formation en badminton.

Merci à Kevin, Samantha, Benoit et Lucile pour tous les bons moments passés ensemble et pour tous ceux à venir.

Je tiens à remercier Cécile qui a su m'apporter la stabilité nécessaire tout au long de ma période de rédaction intense. Merci pour ta compréhension, le temps passé à relire ce manuscrit mais aussi et surtout pour tous les petits moments du quotidien que je compte bien continuer à partager avec toi.

Enfin, j'adresse un grand merci à mes parents, ma famille, pour leur aide et leur soutien. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Table des matières

Introduction	1
1 Problématique du dopage du CdHgTe	5
1.1 Détection infrarouge refroidie par CdHgTe	5
1.2 Propriétés du CdHgTe	7
1.3 Techniques de croissance du CdHgTe	9
1.3.1 Epitaxie en phase liquide	9
1.3.2 Epitaxie par jets moléculaires	11
1.4 Propriétés électriques et dopage de CdHgTe	13
1.4.1 Dopage intrinsèque	13
1.4.2 Dopage extrinsèque	14
1.5 Le dopage de type p par As : revue de littérature	15
1.6 Conclusion	18
2 Techniques expérimentales	21
2.1 Implantation ionique	21
2.1.1 Modification du matériau	22
2.1.2 Distribution des ions implantés	22
2.1.3 Distribution des défauts	23
2.1.4 Equipement utilisé	23
2.1.5 Implantation ionique du CdHgTe	23
2.2 Recuits sous pression de mercure	24
2.2.1 Principe et spécificités du recuit	24
2.2.2 Procédure de recuit et domaine de stabilité de l'alliage	26
2.2.3 Caractérisation de la diffusion induite	27
2.3 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford	27
2.3.1 Principe	28
2.3.2 RBS en configuration canalisée	30
2.4 Mise en œuvre du calcul des profils de dommages	36
2.4.1 Equipements utilisés	38
2.5 Microscopie électronique en transmission	40
2.5.1 Méthode de préparation des échantillons	40
2.5.2 Modes d'imagerie utilisés	43
2.6 Mesures électriques	46
2.6.1 Principe	46
2.6.2 Echantillons étudiés	49

2.6.3	Mesures différentielles	49
2.7	Conclusion	50
3	Dopage du CdHgTe par implantation ionique d'arsenic	51
3.1	Dommages structuraux résultant de l'implantation ionique	51
3.1.1	Comportement électrique des dommages	52
3.1.2	Estimation par RBS-c de la densité de dommages	55
3.1.3	Étude des défauts étendus	58
3.1.4	Confrontation des différentes mesures	62
3.2	Correction des dommages par recuit	63
3.2.1	Evolution des profils de dommages avec le temps de recuit	63
3.2.2	Microstructure des échantillons recuits	65
3.3	Diffusion de l'arsenic lors du recuit d'activation	70
3.3.1	Revue de la littérature	70
3.3.2	Processus de diffusion en fonction de la composition de l'alliage	71
3.3.3	Influence des dommages d'implantation ionique	75
3.4	Mesures électriques	83
3.5	Conclusion	88
4	Dopage du CdHgTe par implantation des éléments du groupe 15	91
4.1	Dommages d'implantation ionique	91
4.1.1	Localisation des défauts étendus selon la masse du dopant	92
4.1.2	Estimation par RBS-c de la densité de dommages lors de l'implantation d'antimoine	94
4.2	Diffusion des dopants implantés lors des recuits	96
4.2.1	Revue de la littérature	97
4.2.2	Diffusion de l'azote et du phosphore	98
4.2.3	Diffusion de l'antimoine	99
4.3	Microstructure après recuit	103
4.3.1	Couche implantée azote	104
4.3.2	Couche implantée phosphore	108
4.3.3	Couche implantée arsenic	109
4.3.4	Couche implantée antimoine	113
4.4	Mesures électriques	117
4.5	Conclusion	119
	Conclusion	121
	Bibliographie	125
	Liste des symboles	135

Introduction

La détection dans le domaine spectral infrarouge trouve de nombreuses applications, aussi bien civiles que militaires, comme la vision nocturne, la thermographie ou encore l'imagerie spatiale. Les applications les plus exigeantes en terme de performances nécessitent des détecteurs refroidis, généralement basés sur les alliages semi-conducteurs InSb ou $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (CdHgTe). Leur principe de fonctionnement repose sur la conversion photovoltaïque. L'absorption de photons infrarouges par ces semi-conducteurs génère des paires électron-trou à l'origine d'un courant électrique. Ce photocourant est alors collecté à travers une photodiode et sera ensuite exploité par un circuit de lecture. La photodiode qui constitue le cœur du détecteur est formée d'une jonction p-n. Dans cette zone, le dopage du monocristal passe du type n au type p. La maîtrise du dopage est alors fondamentale pour obtenir des performances de détection optimales.

Le composé ternaire CdHgTe est le semi-conducteur le plus utilisé pour la réalisation de photodétecteurs infrarouges refroidis. Ce succès est dû à l'ajustement possible des longueurs d'ondes détectées par variation de la composition de l'alliage. Cette propriété remarquable a entraîné de nombreux travaux qui ont permis la maîtrise du dopage intrinsèque de ce matériau, ainsi que de son dopage extrinsèque de type n par incorporation d'indium. Seul le dopage extrinsèque de type p demeure mal compris. Or ce type de dopage devient primordial pour adresser la prochaine génération de détecteurs infrarouges. Il devrait en particulier permettre d'augmenter les températures de fonctionnement pour des performances équivalentes. Pour un composant dont la température de fonctionnement est de 80 K, l'objectif est d'obtenir les mêmes performances de détection à plus de 150 K.

L'arsenic est aujourd'hui l'élément le plus utilisé pour réaliser le dopage extrinsèque de type p du CdHgTe. Il présente notamment l'avantage d'avoir un coefficient de diffusion compatible avec les recuits technologiques nécessaires à la réalisation des détecteurs. Malgré de nombreuses études, et son utilisation dans différents produits commerciaux, la qualité du matériau dopé n'est pas optimale et limite les performances des détecteurs. La compréhension des mécanismes du dopage par arsenic est donc une étape essentielle pour améliorer leurs performances.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du département optique et photonique du CEA-Leti (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives – Laboratoire d'électronique et des technologies de l'information) qui constitue un acteur majeur du domaine de la recherche sur la détection infrarouge refroidie, et qui développe de nouvelles générations de détecteurs infrarouges en collaboration avec le

partenaire industriel SOFRADIR. Ces travaux abordent l'ensemble de la problématique du dopage de type p du CdHgTe par implantation ionique d'arsenic, de l'incorporation jusqu'à l'activation en passant par la microstructure des échantillons dopés, avec comme motivation la compréhension des mécanismes de dopage. Ils s'inscrivent ainsi en amont des développements technologiques du laboratoire. Les études de microstructure ont été réalisées, avec les moyens uniques de la plateforme de nanocaractérisation de Minatec (PFNC), en collaboration avec le laboratoire LEMMA (Laboratoire d'Etude des Matériaux par Microscopie Avancée) du CEA-INAC (Institut Nanosciences et Cryogénie).

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres. Le premier présente le principe de la détection infrarouge basée sur le CdHgTe. Les principales propriétés du matériau sont décrites afin de mettre en évidence ses spécificités. Nous présentons ensuite les propriétés électriques de cet alliage en détaillant son dopage. L'état de l'art sur les mécanismes de dopage par arsenic sera également présenté et permettra de situer notre étude.

Le second chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour réaliser l'incorporation du dopant, puis l'étude de son influence sur le matériau sur le plan des propriétés structurales, chimiques et électriques. Notre travail est centrée sur l'incorporation du dopant par implantation ionique. Nous aborderons donc le principe de cette technique qui, comme nous le verrons, implique la création de défauts cristallins. Nous décrirons ensuite les spécificités du traitement thermique mis en œuvre pour réaliser l'activation électrique du dopant. Nous aborderons également le principe de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford, que nous avons mis en œuvre en configuration canalisée, afin d'étudier le désordre cristallin lié à l'implantation ionique. La microscopie électronique en transmission a été largement utilisée pour étudier la microstructure du CdHgTe dopé. Nous décrirons donc les différentes techniques utilisées au cours de ces travaux. Enfin, les caractérisations électriques mises en œuvre seront détaillées.

Le troisième chapitre aborde l'ensemble de la problématique du dopage du CdHgTe par implantation ionique d'arsenic. Nous montrerons l'influence de l'implantation ionique d'arsenic dans le CdHgTe au niveau de la structure et des propriétés électriques de ce dernier. Nous présenterons comment la correction des dommages cristallins évolue en fonction du temps de recuit. Nous détaillerons ensuite les mécanismes de diffusion de l'arsenic lors de ce recuit. Enfin nous aborderons le comportement électrique de l'arsenic après le recuit d'activation.

Le dernier chapitre rend compte des travaux plus prospectifs, réalisés sur les éléments azote, phosphore et antimoine. Ces derniers appartiennent tous à la même colonne du tableau périodique que l'arsenic, et sont donc potentiellement des dopants accepteurs. La création des défauts lors de leur implantation ionique, puis la diffusion lors du recuit d'activation seront comparées au comportement de l'arsenic. Nous détaillerons ensuite la microstructure après recuit dans chaque cas. Nous caractériserons enfin le comportement électrique de l'antimoine qui présente, parmi

les éléments étudiés, les caractéristiques les plus proche de celles de l'arsenic.

1 Problématique du dopage du CdHgTe

Dans ce chapitre, nous allons montrer l'importance de la maîtrise du dopage de type p extrinsèque pour la détection infrarouge actuelle. Les principales propriétés du matériau seront décrites, avec une attention particulière sur l'incorporation des atomes dopants selon les différents modes de croissance. Nous verrons finalement de façon détaillée les difficultés actuelles rencontrées pour l'activation de l'arsenic.

1.1 Détection infrarouge refroidie par CdHgTe

L'architecture classique des systèmes de détection infrarouges actuels à base de CdHgTe est appelée détecteur matriciel au plan focal ou FPA pour l'abréviation de *focal plane array*. Ce type de détecteur est en effet constitué d'une matrice de photodiodes positionnées dans le plan focal d'une lentille. C'est la partie active du détecteur qui va convertir les photons infrarouges en signal électrique. La lecture de ce signal est réalisée par un circuit dédié, réalisé en technologie silicium. Ces deux parties sont connectées via un réseau de microbilles d'indium qui assurent l'interconnexion électrique et mécanique de cette structure hybride. Cet ensemble, schématisé Figure 1.1, est généralement refroidi à 77 K afin d'éliminer tout bruit thermique.

Dans le cadre de ces travaux, c'est la partie active du détecteur qui nous intéresse. Elle est constituée de deux matériaux : un substrat de l'alliage $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ (CdZnTe), transparente au rayonnement infrarouge, et une couche de CdHgTe. L'absorption de photons d'énergie supérieure au gap de ce semi-conducteur provoque la création de paires électron-trou, appelées photo-porteurs. Ces dernières sont à l'origine d'un photocourant lorsqu'elles sont créées au voisinage d'une photodiode. En effet, comme une diode classique, elle est formée par une jonction p-n qui consiste en une variation du dopage du monocristal, qui passe du type n au type p. Cette transition entraîne une variation locale de champ électrique, provoquant la diffusion des porteurs minoritaires à travers la jonction.

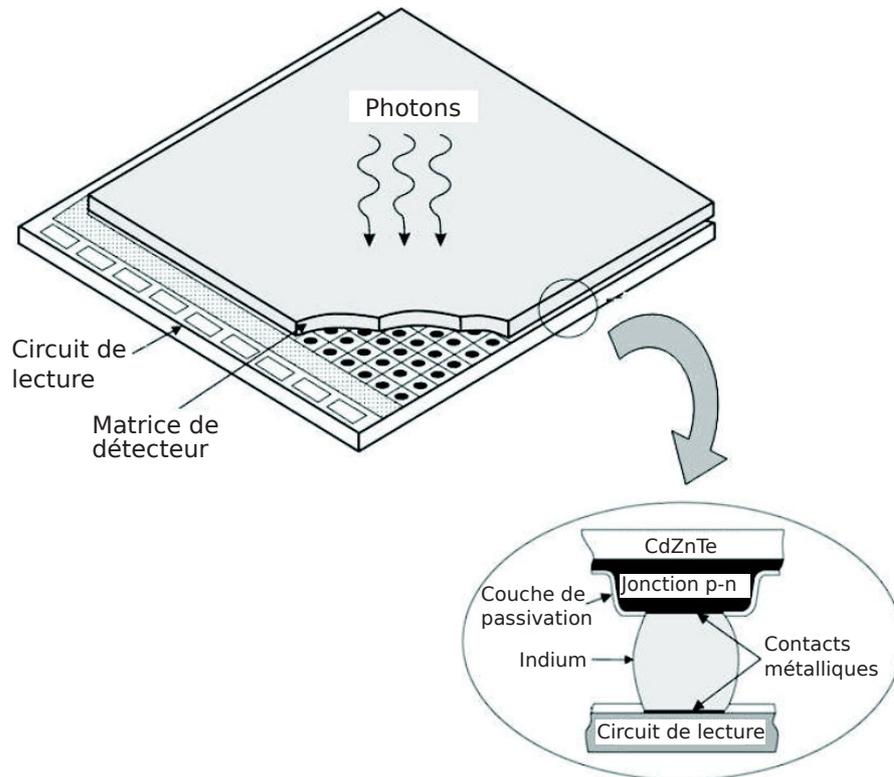


Figure 1.1 – Schéma d'un détecteur infrarouge selon la technologie FPA (adapté de [1]).

Différentes architectures de photodiodes existent pour le CdHgTe. En France, la plus mature est la structure n sur p présentée Figure 1.2a. Dans cette architecture, le dopage p est réalisé de façon homogène sur l'ensemble de la couche par lacunes de mercure. Le dopage de type n est principalement créé au voisinage de la surface par le comportement donneur des défauts liés à l'implantation ionique de bore [2]. La majorité de l'épaisseur du matériau étant dopée de type p, la création de paires électron-trou est principalement réalisée dans cette zone. Ce sont donc les propriétés électriques de cette zone qui vont définir certaines propriétés de la diode et de façon plus générale du détecteur. Parmi les propriétés les plus importantes, la durée de vie des porteurs minoritaires de cette zone va impacter le courant d'obscurité de la diode et la mobilité des porteurs majoritaires va influencer la résistance série du détecteur. Comme la mobilité des électrons est généralement supérieure d'un facteur 100 à celle des trous [1], le matériau de type n est souvent favorisé pour réaliser la couche absorbante comme dans la structure p sur n, présentée Figure 1.2b. Dans ce cas, le dopage est réalisé par incorporation d'indium, lors de la croissance, pour la partie n et par implantation ionique d'arsenic pour la partie p. L'utilisation de dopants extrinsèques induit une durée de vie des porteurs minoritaires plus importante que dans le cas du dopage intrinsèque [1]. Ce gain est nécessaire pour réduire les courants

d'obscurité des détecteurs infrarouges et ainsi augmenter le rapport signal sur bruit afin de permettre l'augmentation de la température de fonctionnement du détecteur, sans dégrader ses performances.

Le dopage extrinsèque de bonne qualité est donc fondamental pour la réalisation de détecteurs de haute performance. Afin de bien comprendre les enjeux autour de la réalisation de ce dopage, nous allons tout d'abord nous intéresser aux propriétés de l'alliage CdHgTe.

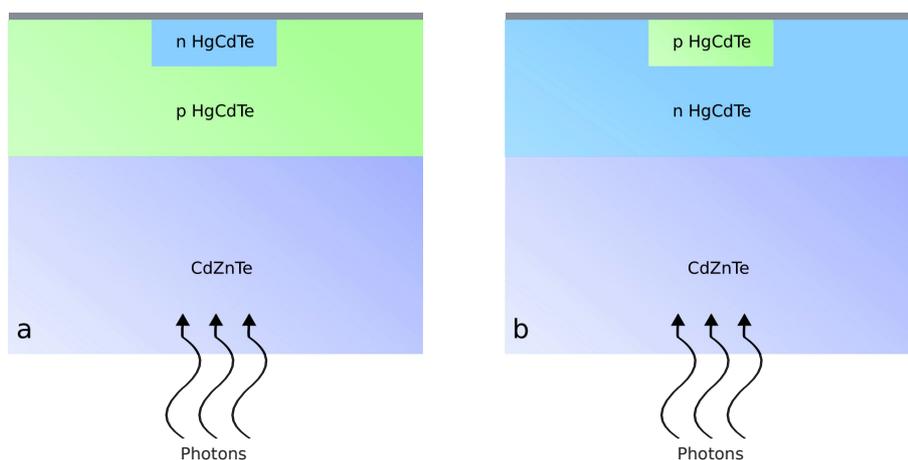


Figure 1.2 – Architecture de diode n sur p et p sur n.

1.2 Propriétés du CdHgTe

L'alliage ternaire $\text{Cd}_{x_{Cd}}\text{Hg}_{1-x_{Cd}}\text{Te}$ (CdHgTe) est le principal matériau utilisé pour la détection infrarouge. En variant la fraction molaire x_{Cd} de CdTe de 0 à 1, le gap varie entre -0.3 et 1.6 eV, ce qui permet de réaliser des détecteurs ayant une réponse spectrale ajustable sur une grande gamme de longueurs d'onde infrarouge.

Le tellure de mercure et de cadmium est un alliage des composés CdTe et HgTe qui se décrit selon la formule $\text{Cd}_{x_{Cd}}\text{Hg}_{1-x_{Cd}}\text{Te}$, où x_{Cd} représente la fraction molaire de CdTe. C'est un cristal de type blende qui appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Sa structure peut être décrite comme deux sous réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. L'un des sous réseaux est composé des anions tellure; l'autre est composé des cations mercure et cadmium, comme le présente la Figure 1.3. Il est important de noter que ce cristal appartient à une classe de symétrie non centrosymétrique autorisant la piezoélectricité. D'autre part, la présence de plusieurs types d'atomes implique différentes polarités des surfaces cristallines. Par convention, les faces terminées par les anions tellure sont indexées par un nombre impair d'indices de Miller négatifs souvent complétés par la lettre B comme la face $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ par exemple. Inversement,

les faces terminées par les cations mercure et cadmium sont indexées par un nombre pair d'indices de Miller négatifs ainsi que par A [3].

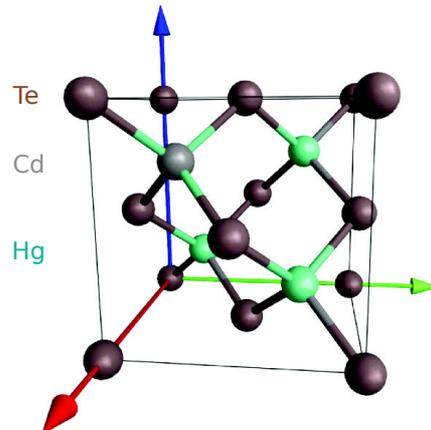


Figure 1.3 – Schéma de la structure blende du CdHgTe.

Le paramètre de maille a_{CMT} dépend directement de la composition en cadmium x_{Cd} en suivant la loi de Vegard. La variation avec x_{Cd} est cependant réduite puisque les paramètres de maille de CdTe et HgTe sont très proches : respectivement $a_{CdTe} = 0,648150$ nm et $a_{HgTe} = 0,646152$ nm [4].

Le CdHgTe possède un gap direct dont l'énergie E_g en eV évolue rapidement avec la composition en cadmium x_{Cd} , comme le montre l'équation 1.1 [5] :

$$E_g = -0,302 + 1,93x_{Cd} - 0,81x_{Cd}^2 + 0,832x_{Cd}^3 + 5,35 \times 10^{-4}(1-2x_{Cd})T \quad (1.1)$$

Avec T la température en Kelvin.

Cette propriété permet à cet alliage de couvrir toute la gamme spectrale infrarouge, comme le montre la Figure 1.4, et en particulier les trois principales bandes spectrales atmosphériques. Ces dernières correspondent aux principales fenêtres pour lesquelles l'absorption par l'atmosphère de la Terre est minimale. Elles sont situées dans l'infrarouge proche (entre 0.75 et 2.5 μm) l'infrarouge moyen (entre 3 et 5 μm), et le lointain infrarouge (8 à 14 μm). Elles sont communément appelées SWIR, MWIR et LWIR pour les termes *Short*, *Mid* et *Long Wavelength InfraRed*.

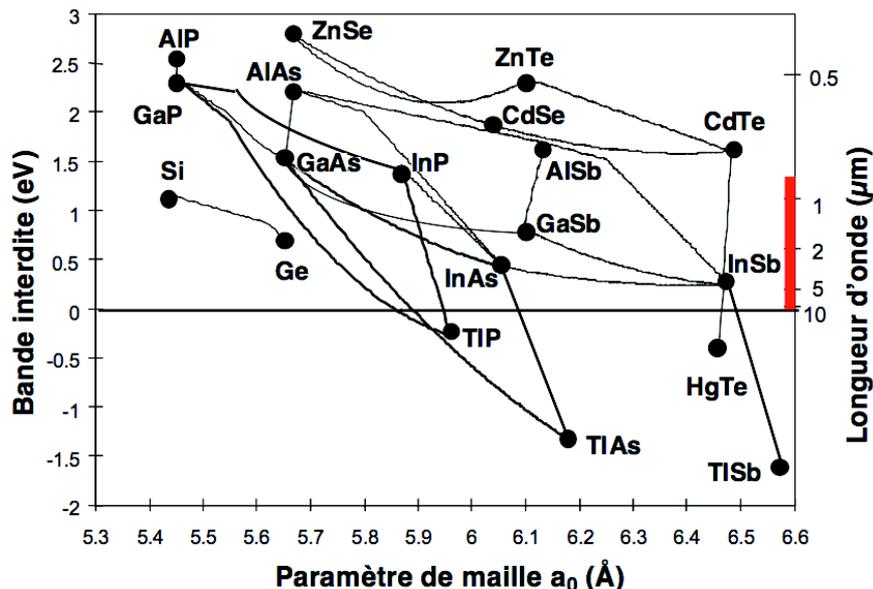


Figure 1.4 – Energie du gap et paramètre de maille de différents semi-conducteurs (adapté de [6]).

Pour ces travaux, des couches ont été réalisées selon les compositions permettant d’adresser ces trois fenêtres ; à savoir $x_{Cd} = 0,23$ pour le LWIR, $x_{Cd} = 0,3$ pour le MWIR et $x_{Cd} = 0,5$ pour le SWIR. Ces compositions correspondent en effet à la majorité des applications et donc également aux matériaux les plus étudiés.

Afin de garantir un désaccord de maille minimal entre le substrat et la couche, nous avons utilisé des substrats de $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ pour les compositions LWIR et MWIR et un taux de zinc légèrement inférieur pour les compositions SWIR. En effet, le $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ est très utilisé comme substrat de croissance du CdHgTe car il permet l’accord de maille parfait entre ces deux alliages pour les applications LWIR tout en présentant un faible désaccord de maille pour les applications MWIR.

Les propriétés remarquables de ce semi-conducteur ont conduit au développement de différentes techniques de croissance comme l’épitaxie en phase liquide et l’épitaxie par jets moléculaires. Nous allons maintenant décrire ces deux modes de croissance afin d’appréhender leurs spécificités, notamment vis-à-vis de l’incorporation de dopants.

1.3 Techniques de croissance du CdHgTe

1.3.1 Epitaxie en phase liquide

L’épitaxie en phase liquide (EPL) est une des méthodes les plus utilisées pour la croissance de couches de CdHgTe destinées à la détection infrarouge. Différents

procédés robustes permettant d'obtenir des couches de bonne qualité sont en effet largement utilisés dans l'industrie.

Le principe général de cette technique est de mettre en contact le substrat de CdZnTe avec une solution de mercure, cadmium et tellure afin de la faire cristalliser. Le solvant de cette solution peut être le mercure ou le tellure. La méthode du tiroir horizontal présentée Figure 1.5 est la plus largement utilisée. Un substrat poli de CdZnTe orienté $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ est logé dans un tiroir en graphite qui coulisse sous une nacelle également en graphite. La solution de mercure, cadmium et tellure est placée dans un puits de la nacelle et un second puits contient une charge de HgTe qui va fournir la pression de mercure nécessaire lors de la croissance. L'ensemble est disposé dans un tube en quartz puis soumis à une montée en température afin de dépasser la température de fusion de la solution de mercure, cadmium et tellure. Dans le cas d'une solution en solvant tellure cette température est de l'ordre de 500 °C. La température exacte dépend de la composition de la solution. Une descente en température est ensuite initiée afin d'approcher le solidus de quelques degrés. C'est alors que le substrat est placé sous la solution et que la croissance commence. Les vitesses de croissance sont typiquement comprises entre 0,6 et 1,0 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

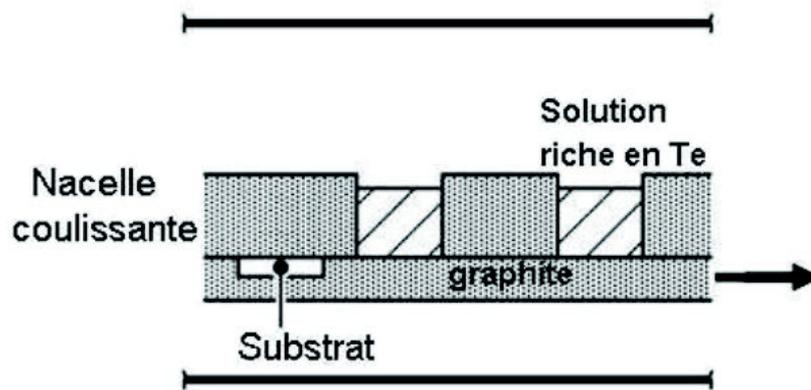


Figure 1.5 – Schéma de la croissance EPL selon la méthode du tiroir horizontal (adapté de Capper [7]).

Une connaissance précise du diagramme de phase de CdHgTe est nécessaire afin de maîtriser cette technique de croissance. Il est en particulier indispensable de connaître les conditions de température et de pression de mercure dans lesquelles se trouve le domaine de stabilité du matériau. Ce domaine est présenté hachuré sur la Figure 1.6. La frontière basse de cette zone correspond au côté riche tellure du diagramme ; pour des pressions en mercure inférieures, le matériau n'est plus stable et se décompose. À l'inverse, la frontière haute correspond au côté riche mercure. Les pressions supérieures ne sont pas accessibles car on atteint ici la pression saturante du mercure matérialisée par la droite rouge.

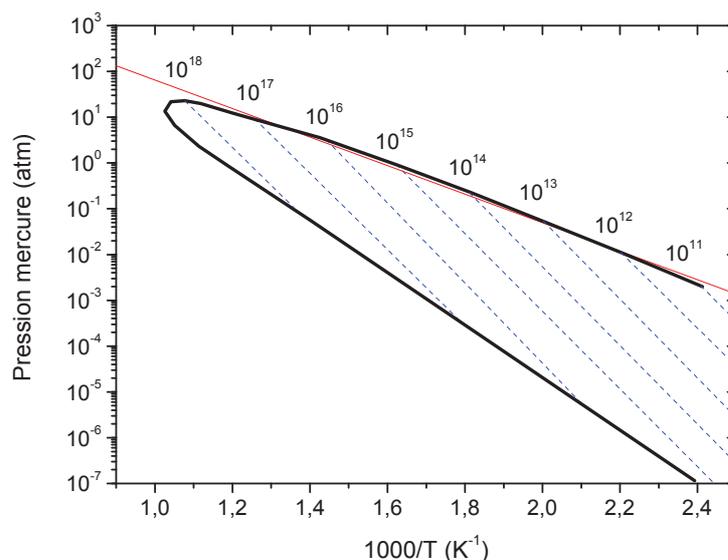


Figure 1.6 – Diagramme de stabilité du $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ en atmosphère mercure avec les iso-concentrations de trous (cm^{-3}) (adapté de Neubert [8] et Vydyanath [9]) et la pression saturante du mercure matérialisée en rouge.

Dans notre cas, la croissance est réalisée du côté riche tellure afin de limiter la pression de mercure nécessaire au cours de la croissance. Les températures classiques de croissance sont de l'ordre de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une pression de mercure de $0,1\text{ atm}$.

La croissance par EPL de CdHgTe permet d'obtenir des couches de très bonne qualité cristalline avec une densité de dislocations émergeantes de l'ordre de quelques 10^4 cm^{-2} . Cette technique de croissance présente également l'avantage de nécessiter de faibles volumes de solution, elle permet des vitesses de croissance élevées mais aussi d'incorporer le dopant de type n indium directement dans la solution.

Les limites de cette technique concernent la réalisation d'empilements multicouches. En effet, les variations abruptes de composition ou de dopage lors de la croissance ne sont pas réalisables en EPL. Ainsi, la réalisation d'empilements complexes nécessaires à certaines applications, comme la détection bispectrale, est réservée à d'autres techniques comme l'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

1.3.2 Epitaxie par jets moléculaires

La technique de croissance par EJM, ou MBE pour *molecular beam epitaxy*, est une technique d'épitaxie sous ultra haut vide : environ 10^{-10} mbar . La croissance est réalisée par des flux, moléculaires ou atomiques, provenant des constituants élémentaires du CdHgTe, dirigés vers un substrat monocristallin porté à une température

favorisant la croissance. Le niveau de vide garantit un régime balistique où les molécules vont atteindre le substrat quasiment sans collisions. Ce régime permet d'éviter toutes réactions entre les différents éléments avant qu'ils n'atteignent le substrat. Une fois à la surface de ce dernier, les atomes sont adsorbés et vont diffuser grâce à leur énergie thermique, jusqu'à nucléer sur un site cristallin favorable, amorçant ainsi la croissance.

La croissance de CdHgTe est rendue difficile par un taux de désorption important du mercure qui impose une température de substrat faible (entre 160 et 200 °C) et une fenêtre favorable à une croissance très réduite (quelques degrés). Il en résulte une faible mobilité de surface rendant la croissance délicate. Elle est donc réalisée, comme pour le cas de la croissance EPL, du côté riche tellure du diagramme de phase. Les substrats utilisés sont également en CdZnTe mais sont en revanche orientés $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})B$ et la vitesse de croissance est d'environ $3 \mu\text{m.h}^{-1}$.

La Figure 1.7 présente un schéma de principe de la croissance par EJM. On remarquera la présence de caches individuels permettant d'écranter indépendamment les flux atomiques. Cette spécificité est un des grands avantages de cette technique de croissance puisqu'elle autorise des changements de composition brusques et des zones d'incorporation de dopants localisées. Cette souplesse permet la réalisation d'architectures complexes nécessaires pour certaines applications comme la détection bi-spectrale.

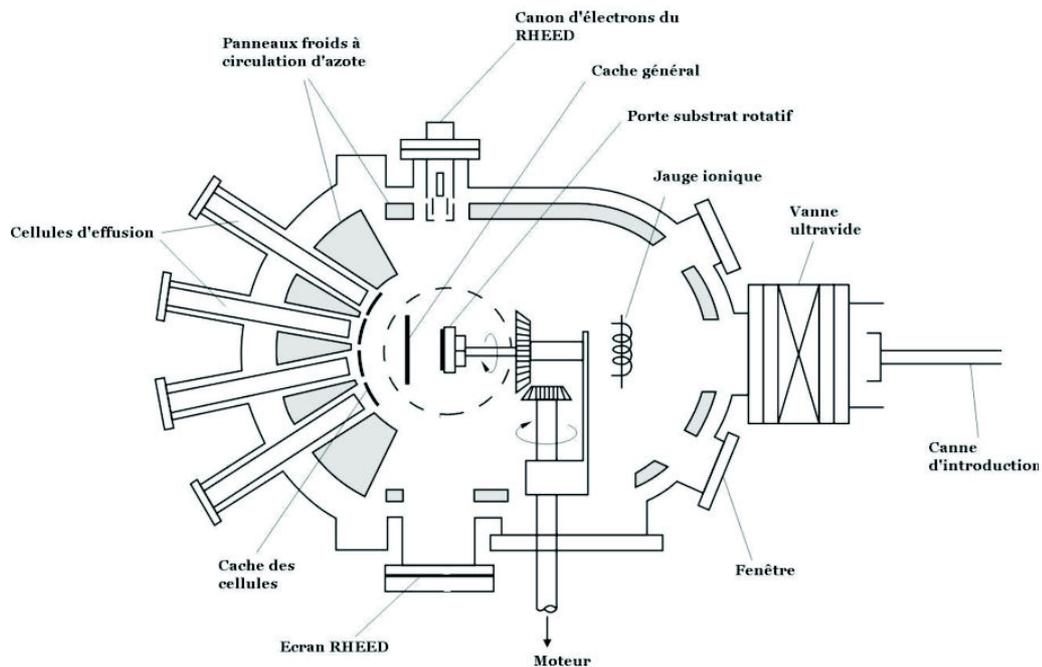


Figure 1.7 – Schéma général d'un bâti de croissance d'épitaxie par jets moléculaires (adapté de Ibach et Lüth [10]).

Malgré une croissance délicate et la nécessité d'un appareillage lourd pour atteindre

et maintenir l'ultra haut vide, l'EJM permet donc d'obtenir des structures complexes et des couches de CdHgTe avec une très bonne uniformité et une densité de dislocations émergentes, de l'ordre de quelques 10^5 cm^{-2} .

1.4 Propriétés électriques et dopage de CdHgTe

Le contrôle des défauts ponctuels, qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques, constitue la base du dopage de CdHgTe. Les défauts ponctuels, présents naturellement dans le matériau après croissance, ainsi que les impuretés chimiques résiduelles sont référencés comme dopants intrinsèques. De plus, l'utilisation courante du comportement donneur des défauts liés à l'implantation ionique conduit communément à les référencer comme dopants intrinsèques. Par contre, lorsque l'incorporation de dopant est intentionnelle et contrôlée, on parle de dopage extrinsèque.

1.4.1 Dopage intrinsèque

La maîtrise des deux types de dopage, n et p, est nécessaire à la réalisation de jonction p-n. Une des spécificités du CdHgTe est de permettre le contrôle des deux types de dopage intrinsèque. Le type p est fixé par la densité de lacunes de mercure. Le type n est fixé par le niveau d'impuretés résiduelles et la densité de défauts provoqués par implantation ionique.

La lacune de mercure doublement ionisée est un défaut intrinsèque de type double accepteur. En effet, la double ionisation de la lacune entraîne la création de deux trous dans le réseau cristallin. Le dopage de type p peut donc être réalisé par lacunes de mercure, à condition de maîtriser leur densité. Les travaux de Vydyanath ont permis de déterminer le lien entre la concentration de lacunes actives électriquement et le couple température, pression de mercure subi par l'alliage [9, 11]. Il est ainsi possible de tracer les courbes d'isoconcentration de trous sur le diagramme de stabilité du matériau (Figure 1.6). Ces résultats nous montrent que nos conditions de croissance induisent une concentration de trous de l'ordre de quelques 10^{17} porteurs. cm^{-3} pour l'EPL et de l'ordre de 5.10^{15} porteurs. cm^{-3} pour l'EJM.

Destefanis a montré qu'il est possible de contrôler la concentration de lacunes par recuits sous vide dynamique [2]. Ce contrôle précis du dopage intrinsèque constitue la base de la technologie n sur p, commercialisée encore aujourd'hui par Sofradir.

Le dopage de type n intrinsèque peut être atteint par recuit sous pression de mercure à basse température. Ce type de recuit permet d'abaisser la concentration de lacunes de mercure en dessous du niveau d'impuretés résiduelles. Ces impuretés sont en effet électriquement actives et de type n. En pratique, ce type de dopage est généralement révélé par implantation ionique. En effet, cette technique permet de combler localement les lacunes de mercure et ainsi de révéler le dopage n intrinsèque liée aux impuretés résiduelles [2, 12]. De plus, le terme dopage intrinsèque de

type n réfère communément au comportement n des défauts créés par implantation ionique. En effet, quelque soit la nature chimique de l'élément implanté, les défauts générés se comportent comme des donneurs et créent une zone fortement dopée de type n [2, 12]. L'origine de ce comportement n'est pas clairement établi, mais permet la réalisation de jonctions n sur p.

Les performances des photodiodes basées sur un dopage intrinsèque sont impactées par les propriétés électriques de la zone dopée par lacunes de mercure. En particulier, les processus de recombinaisons propres à ce type de dopage limitent la durée de vie des porteurs minoritaires, ce qui réduit le rapport signal sur bruit du détecteur [1]. Dans l'optique actuelle d'augmenter la température de fonctionnement des détecteurs sans dégrader leurs performances, et donc d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, la durée de vie des porteurs minoritaires devient un enjeu important. Comme cette propriété est généralement améliorée dans le cas d'un dopage extrinsèque, la maîtrise de ce type de dopage est actuellement primordiale pour la réalisation de photo-détecteurs de nouvelle génération.

1.4.2 Dopage extrinsèque

Le dopage extrinsèque consiste à incorporer de façon contrôlée un élément chimique électriquement actif lorsqu'il occupe un site interstitiel ou substitutionnel du cristal de CdHgTe. Les paramètres clés dans le choix d'un dopant sont la facilité de son incorporation, son activation totale ainsi qu'une faible diffusivité, assurant la stabilité spatiale du dopage.

Pour le dopage extrinsèque de type n, l'indium a été identifié comme le donneur idéal du CdHgTe. Cet élément de la colonne IIIB du tableau périodique (formellement le groupe 13) se substitue en site métal (In_{Hg} selon la notation de Kröger et Vink [13] où « . » indique une charge positive) créant ainsi un matériau dopé de type n. Une activité totale de ce dopant est couramment reportée pour des compositions d'alliage de type LWIR et MWIR et des concentrations d'indium entre 3.10^{14} et 1.10^{18} at.cm^{-3} [14, 15]. Enfin, ses propriétés de diffusion sont compatibles avec la réalisation de photodétecteurs.

Le dopage extrinsèque de type p est moins unanime. Les éléments de la colonne IA (H, Li, Na, Rb) et IB (Cu, Ag, Au), formellement les groupes 1 et 11, sont susceptibles de se comporter comme accepteurs lorsqu'ils sont substitués en site métal. Mais de façon générale, la mobilité de ces espèces dans le cristal est trop élevée pour être compatible avec la réalisation de détecteurs [16].

Les éléments de la colonne V (N, P, As, Sb et Bi), formellement groupe 15, ont été identifiés comme les plus avantageux pour le dopage extrinsèque de type p. Ils présentent en effet des coefficients de diffusion plus faibles et sont attendus comme accepteurs lorsqu'ils sont substitués en site tellure. En pratique, le bismuth n'a, pour le moment, jamais montré de comportement accepteur. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine présentent quant à eux un comportement amphotère dans le CdHgTe

[17, 18, 19]. Il semble en effet que ces éléments soit accepteurs en site Te mais également donneurs en site Hg ou Cd [20]. La croissance des couches de CdHgTe étant réalisée du côté riche Te, des lacunes de mercure sont créées et l'incorporation du dopant lors de la croissance est alors préférentiellement réalisée en sites mercure vacants. Une étape de recuit d'activation à température supérieure à 400 °C sous pression de mercure est alors communément utilisée pour obtenir un dopage de type p. Cette étape impliquant la diffusion des structures dopées, c'est l'arsenic qui est le dopant le plus étudié et utilisé en raison de son faible coefficient de diffusion. Nous allons nous intéresser plus en détails à ce dopant dans le paragraphe suivant.

1.5 Le dopage de type p par As : revue de littérature

L'arsenic se révèle être le dopant de type p de choix pour CdHgTe puisqu'il présente un coefficient de diffusion faible et que son activation à près de 100 % a été rapportée pour différentes méthodes de croissance comme l'épitaxie en phase vapeur organo-métalliques (MOVPE) [21], l'EJM [22] et l'EPL [23]. Cependant, le comportement amphotère de ce dopant contraint son activation en tant qu'accepteur. Deux recuits successifs sous pression saturante de mercure sont en effet généralement utilisés pour y parvenir. Les processus mis en jeu lors de ces recuits sont encore mal compris, malgré leur importance technologique. Nous allons passer en revue les différents modèles existants afin de bien cerner les problématiques rencontrées.

Les difficultés rencontrées pour obtenir l'activation de l'accepteur arsenic dans CdHgTe sont largement attribuées au comportement amphotère de ce dopant. Ainsi, selon ce modèle, le site d'incorporation de l'arsenic conditionne son comportement électrique. En site tellure (As_{Te}' selon la notation de Kröger et Vink [13] où « ' » indique une charge négative), l'arsenic se comporte comme accepteur. En site mercure As_{Hg} , il se comporte comme donneur [17, 18]. Les conditions de croissance, et en particulier les défauts ponctuels intrinsèquement présents, vont donc conditionner les sites d'incorporation du dopant et finalement impacter le comportement électrique du matériau. Lorsque la croissance est réalisée côté riche mercure du domaine de stabilité du CdHgTe, l'arsenic va être préférentiellement incorporé en site tellure. Par contre, si la croissance est réalisée côté riche tellure, l'arsenic va préférentiellement être incorporé en site mercure As_{Hg} . La méthode de croissance est donc un point important à prendre en considération.

La MOVPE permet d'obtenir un comportement de type p pour près de 100 % des atomes d'arsenic incorporés dès la sortie de croissance [21]. La technique de croissance de multicouches interdiffusées est utilisée ici. Cette technique consiste à réaliser une succession de couches de CdTe et de HgTe, qui sont ensuite interdiffusées par traitement thermique afin d'obtenir l'alliage CdHgTe. L'arsenic est incorporé sous forme de tétramères, dans des conditions riches métal, lors de la phase de croissance de CdTe. Il est également important de noter que l'étape d'interdiffusion implique une étape de diffusion du dopant qui peut favoriser le processus d'activation.

Lorsque la croissance EPL est réalisée en conditions riches mercure, l'incorporation du dopant arsenic serait donc préférentiellement réalisée en sites tellure. De façon cohérente, un taux d'activation en site accepteur de près de 100 % est obtenu pour des concentrations d'arsenic allant jusqu'à 10^{17} cm^{-3} [24]. Au contraire, lorsque la croissance EPL est réalisée en conditions riches tellure, l'incorporation devrait être favorisée en sites mercure. Cet effet a été observé expérimentalement par mesures électriques à 77 K, sur des couches ayant subi un recuit à basse température (200 °C) afin d'abaisser la concentration de lacunes mercure présentes dans le matériau en sortie de croissance. En effet, ces mesures électriques montrent un comportement électrique de type n compensé [25].

Un comportement similaire est observé lorsque la croissance des couches est réalisée par EJM [22]. Dans ce cas, la croissance est également réalisée en condition riche tellure afin de garantir une bonne qualité cristalline. Le comportement électrique de type n n'est cependant pas clairement identifié comme étant dû à l'arsenic puisque la concentration de porteur n est de l'ordre de 1 % de la concentration d'arsenic incorporé. De plus, l'arsenic n'est pas incorporé de façon atomique mais plutôt sous forme de dimères ou de tétramères. Ces derniers, voire la formation d'agrégats des différentes formes d'arsenic, pourraient expliquer le comportement électrique de type n compensé [26].

Comme les principales méthodes de croissance sont réalisées côté riche tellure, la réaction de base de la plupart des modèles d'activation repose sur le modèle amphotère. Elle consiste en un transfert de site $\text{As}_{\text{Hg}}^{\cdot}$ vers $\text{As}_{\text{Te}}^{\prime}$. Expérimentalement, ce transfert requiert un recuit haute température (> à 300 °C) sous pression saturante de mercure. Différents modèles ont été avancés pour, sans pour autant comprendre les mécanismes, déterminer les conditions optimales de recuit, dans l'espoir de diminuer le budget thermique et ainsi la diffusion des empilements qui peuvent être complexes dans le cas de l'EJM.

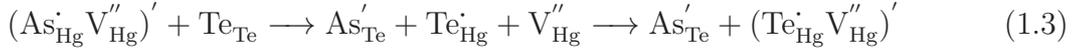
Premièrement, Zandian *et al.* proposent un mécanisme de transfert selon la réaction 1.2 [22] :



Ce mécanisme est proposé pour un recuit d'activation en deux étapes, la première à 436 ou 300 °C et la seconde à 250 °C, dans tous les cas sous pression saturante de mercure. Le même mécanisme est avancé pour deux recuits successifs à 250 °C, le premier étant réalisé sous vide et le second sous pression saturante de mercure. Cette réaction nécessite l'intervention de lacunes de tellure, qui sont créées selon la réaction $\text{Te}_{\text{Te}} + \text{V}_{\text{Hg}}^{\prime\prime} \longrightarrow \text{Te}_{\text{Hg}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Te}}^{\cdot}$. On remarquera que cette réaction est favorisée lorsque les conditions de recuit favorisent une importante concentration de lacunes de mercure. Le défaut $\text{Te}_{\text{Hg}}^{\cdot}$ est alors facilement complexé avec les lacunes de mercure et va, selon les auteurs, rapidement diffuser vers la surface où il sera éliminé. Ce

processus est cependant en compétition avec la diffusion du mercure dans la couche, lorsque le recuit est réalisé sous pression saturante de mercure. Ce processus étant très rapide [27], ce mécanisme d'activation ne semble pas réaliste.

Berding *et al.* se basent sur des calculs *ab initio* pour proposer la réaction 1.3 [18] :



Ce modèle fait également intervenir le complexe $(\text{Te}_{\text{Hg}}^{\cdot} \text{V}_{\text{Hg}}'')'$ et implique le même problème de compétition avec la diffusion de mercure provenant de l'atmosphère du recuit. Des conditions contrôlées de pression de mercure lors de la montée en température sont alors proposées pour pallier à ce problème.

Cet effet est éliminé par le mécanisme proposé par Schaake [28, 29] :



Où l'indice *i* indique que l'atome est en site interstitiel.

Dans ce cas, en supposant notamment que la vitesse de la réaction est déterminée par l'exodiffusion du Te_i^{\cdot} , le traitement quantitatif de l'équation de la réaction est réalisé. Les résultats semblent en accord avec certains résultats expérimentaux. Il est intéressant de noter que ce traitement implique qu'une activation uniforme sur l'ensemble de la couche dopée n'est pas possible expérimentalement mais peut uniquement être approchée pour un temps de recuit infiniment long. Cette équation a été testée par Chandra *et al.* [23] pour différents temps de recuit. Il est à noter que les résultats obtenus montrent l'irréversibilité de transfert de site $\text{As}_{\text{Hg}}^{\cdot} \longrightarrow \text{As}_{\text{Te}}'$, ce qui contredit explicitement le modèle amphotère.

Une alternative au modèle amphotère est apportée par Hails *et al.*, expliquant la nécessité d'un recuit haute température par le fait que l'arsenic incorporé est lié à un atome d'hydrogène [30]. Cette liaison rend l'arsenic inactif électriquement et le recuit haute température permet simplement de briser cette liaison.

Un autre scénario d'incorporation et d'activation est proposé par Biquard *et al.* à partir de mesures de spectroscopie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) [31]. Ces mesures ont permis l'identification des distances ainsi que de la nature chimique des voisins de l'arsenic, incorporé en sortie de croissance ou après un recuit d'activation. L'activation est réalisée classiquement en deux étapes successives, respectivement à 400 et 200 °C, en pression de vapeur saturante de mercure. Ainsi, en sortie de croissance, l'arsenic est incorporé pour moitié dans la structure non cristalline du verre As_2Te_3 . L'autre partie est impliquée dans la structure compacte AsHg_8 . Après activation, le verre n'est plus présent et près de 70 % de l'arsenic se retrouve dans la structure AsHg_8 , qui semble se comporter comme un accepteur.

Cette multitude de mécanismes envisagés montre bien l'incertitude entourant ce processus de transfert de site, qui accompagne l'activation de l'arsenic. Le modèle amphotère semble montrer quelques limites face à certains résultats expérimentaux. Ce modèle est pourtant largement accepté, en partie grâce à sa capacité à rendre compte des caractéristiques de la diffusion de l'arsenic [32].

Enfin, l'implantation ionique permet d'incorporer l'arsenic dans l'alliage CdHgTe après la croissance. Dans ce cas, l'incorporation de l'arsenic implique la création de nombreux défauts structuraux, ce qui complique l'élaboration de modèles simples pour expliquer l'activation de l'arsenic. Il faut noter que dans ce cas, certains défauts créés sont actifs électriquement en tant que donneur. L'activation de l'arsenic comme accepteur implique la correction de ces défauts. En pratique, différentes équipes reportent l'activation de l'accepteur arsenic, incorporé par implantation ionique [33, 34]. Les recuits utilisés sont proches de ceux employés pour activer l'arsenic incorporé à la croissance, c'est-à-dire un recuit à température élevée (environ 400 °C) suivi par un recuit à température plus basse (200 °C), tous deux réalisés sous pression saturante de mercure. Concernant l'activation de l'arsenic, une différence importante dans le cas de l'implantation provient du gradient de concentration de l'arsenic. Lorsque le dopant est incorporé à la croissance, le dopant est le plus souvent incorporé à une concentration constante sur l'ensemble de la couche. Par implantation, un gradient de concentration très fort est créé, ce qui implique un processus de diffusion qui peut influencer l'activation de l'arsenic.

1.6 Conclusion

Les propriétés remarquables de l'alliage CdHgTe le rendent incontournable dans le domaine de la détection infrarouge. Ainsi, différentes techniques d'épitaxie ont été développées afin d'obtenir des couches de très bonne qualité qui permettent la réalisation de photodétecteurs infrarouges. L'élaboration de ces derniers est basée sur la création de photodiodes, c'est à dire de jonctions p-n, au sein de l'alliage. La maîtrise du dopage, aussi bien de type n que de type p, est donc fondamentale. En particulier le dopage extrinsèque, promettant les meilleures performances, doit être parfaitement maîtrisé. En effet, dans l'optique actuelle d'augmenter la température de fonctionnement des détecteurs sans dégrader leurs performances, la qualité du matériau dopé devient primordiale puisqu'elle va impacter les performances finales du détecteur.

Le dopage extrinsèque de type n est réalisé par incorporation d'indium lors de la croissance. Ce dopage est considéré comme maîtrisé puisqu'une activation totale du dopant est communément obtenue en sortie de croissance.

Le dopage de type p reste quant à lui plus difficile. Comme nous l'avons vu, l'arsenic fait l'objet de nombreux travaux, d'une part parce qu'il possède toutes les caractéristiques d'un excellent dopant de type p, mais aussi parce qu'en pratique,

son activation se révèle délicate. Bien que différents groupes reportent des activations proches de 100 %, une double étape de recuit est nécessaire afin d'obtenir le comportement électrique de type p recherché. Le schéma d'activation généralement utilisé consiste en un recuit à une température supérieure à 300 °C suivi d'un second recuit vers 200 °C. Tous deux sont réalisés sous atmosphère saturante de mercure. Le second recuit est nécessaire pour abaisser le niveau de lacunes de mercure et donc révéler le dopage lié à l'arsenic. Le premier recuit est, quant à lui, dédié à l'activation de l'arsenic. La nécessité de passer par ces étapes de recuit est généralement expliquée par le comportement amphotère de l'arsenic. Son incorporation dans le matériau pourra donc être réalisée aussi bien en site mercure qu'en site tellure. Le recuit d'activation vise donc à réaliser un transfert de site de l'arsenic. Différents mécanismes ont été proposés afin d'expliquer les comportements observés et de déterminer le schéma de recuit optimal. Au total, aucun modèle ne fait l'unanimité et les mécanismes mis en jeu restent mal compris.

Lorsque l'incorporation du dopant arsenic est réalisée par implantation ionique, l'activation du dopant est compliquée par la présence des défauts cristallins créés par le processus d'implantation. Dans ce cas, le recuit dédié à l'activation de l'arsenic doit également permettre de corriger ces défauts. Cette étape de recuit va donc provoquer simultanément de nombreux processus. L'interaction des défauts cristallins avec l'arsenic et leur influence sur les processus de diffusion et d'activation restent incertaines et peu étudiées malgré leurs importances technologiques.

2 Techniques expérimentales

Après avoir rappelé les propriétés remarquables de l'alliage CdHgTe, nous allons maintenant nous intéresser aux techniques expérimentales mises en œuvre lors de ces travaux pour caractériser les propriétés structurales, chimiques et électriques des couches dopées.

Parmi les différentes voies possibles d'incorporation du dopant arsenic, nous nous sommes focalisés sur l'implantation ionique. Cette technique, très utilisée dans l'industrie micro- et nano-électronique, permet une incorporation contrôlée du dopant et présente donc un grand intérêt technologique. Cette technique induit cependant de nombreux défauts cristallins, qui vont devoir être corrigés afin de révéler le dopage de type p de l'arsenic implanté.

Cette étape de correction des défauts cristallins et d'activation du dopant est réalisée par un recuit spécifique à ce matériau puisqu'il est réalisé sous pression saturante de mercure. Comme les défauts jouent un rôle important dans notre problématique, nous avons utilisé la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford en configuration canalisée afin d'obtenir la répartition en profondeur des défauts présents dans CdHgTe.

La microscopie électronique à transmission a également été utilisée pour l'étude des défauts d'implantation. Un mode d'imagerie spécifique a été utilisé afin de permettre une visualisation générale des défauts cristallins. Les dernières avancées dans le domaine ont été mises à contribution afin d'étudier la répartition, à l'échelle nanométrique, du dopant dans le CdHgTe.

Enfin, les propriétés électriques des couches dopées ont été étudiées par effet Hall selon la méthode de l'analyse du spectre de mobilité, qui permet de traiter un système où plusieurs types de porteurs de charges sont mis en jeu.

2.1 Implantation ionique

L'implantation ionique a été utilisée lors de ces travaux comme voie d'incorporation du dopant arsenic. Nous présenterons ici brièvement le principe de cette technique ainsi que les éléments essentiels à la compréhension des études réalisées. Le lecteur intéressé par plus de détails sur cette technique pourra se reporter aux références [35] et [36].

L'implantation ionique consiste à envoyer un faisceau d'ions accélérés à la surface d'un matériau, ce qui permet d'y introduire un élément dans la zone superficielle.

Elle présente l'avantage d'introduire une quantité contrôlée de dopant avec une distribution en profondeur précise, ce qui permet une excellente reproductibilité. Le nombre d'ions implantés par unité de surface est appelé dose ou fluence.

2.1.1 Modification du matériau

L'incorporation du dopant par ce biais induit la création de défauts cristallins [37]. En effet, chaque ion incident possède une énergie cinétique qui diminue lors des interactions ion-matière. Ces dernières vont le freiner jusqu'à son arrêt total. Dans la gamme d'énergie concernée par l'implantation ionique, c'est-à-dire entre 10 et 500 keV, deux types d'interactions sont à l'origine de ce ralentissement. Ce sont d'une part l'interaction avec le nuage électronique et d'autre part l'interaction avec les noyaux des atomes de la cible.

Le ralentissement électronique est dû aux collisions de l'ion incident avec les électrons du matériau. Ces interactions ne dévient pas la particule incidente de sa trajectoire. En effet, l'énergie transférée aux électrons est faible par rapport à l'énergie cinétique de l'ion. Ce phénomène inélastique est cependant responsable de l'excitation des atomes de la cible.

L'ion pénétrant la cible perd également une partie de son énergie dans les collisions avec les noyaux des atomes de la matrice cristalline. Lors de ce processus, dominant dans le domaine des faibles énergies (< 100 keV), l'ion incident frappe successivement les atomes de la cible en leur conférant à chacun de l'énergie. Si cette énergie est supérieure à l'énergie seuil caractéristique du matériau, l'atome est éjecté de son site. Dans le cas où l'énergie transférée à cet atome est suffisante, il va, à son tour, percuter d'autres atomes de la matrice. Comme l'énergie minimale nécessaire au déplacement d'un atome dans la matrice cristalline est de l'ordre de la dizaine d'électronvolts, un grand nombre d'atomes sont déplacés de leur site cristallin. On parle ainsi de cascades de déplacement [37].

2.1.2 Distribution des ions implantés

La distribution finale des ions dans le matériau dépend des collisions aléatoires réalisées par les ions incidents. Leur position finale est donnée par une distribution de probabilité de type Gaussien. Le centre de cette distribution correspond à la profondeur pour laquelle la concentration de l'ion implanté est maximale. Ce point, appelé R_p pour *projected range*, représente le parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau incident.

La distribution des ions implantés peut être calculée par le logiciel SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) qui utilise la méthode Monte-Carlo pour prévoir la trajectoire d'un ion incident durant son parcours dans le matériau cible [38].

2.1.3 Distribution des défauts

Les interactions nucléaires sont responsables de la création des défauts ponctuels dans les semi-conducteurs [37]. En effet, la cascade de déplacements implique des perturbations localisées au niveau atomique. La majorité des défauts créés sont des paires interstitiels-lacunes. Une partie de ces paires est rapidement annihilée, pendant l'étape d'implantation, par diffusion-recombinaison des défauts. La quantité de défauts présents en fin d'implantation va dépendre des conditions d'implantation et de la compétition entre les mécanismes de création et d'annihilation des défauts. La distribution des défauts présents après implantation est différente de celle des ions. Généralement, les défauts sont créés à des profondeurs moins importantes avec un maximum de défauts localisé entre la surface et le R_p de l'ion implanté. Cette zone correspond à l'endroit où le maximum d'énergie est déposé par collisions nucléaires.

2.1.4 Equipement utilisé

Toutes les implantations ioniques ont été réalisées par l'équipe SSURF du CEA Grenoble sur l'implanteur Axcelis NV-8200P. Cet équipement est capable d'implanter la plupart des éléments des trois premières lignes du tableau périodique mais également l'arsenic et l'antimoine. L'énergie d'implantation peut être réglée entre 3 et 250 keV pour les ions simplement chargés et va donc pouvoir être doublée pour des ions doublement chargés.

Au cours de ces travaux, nous avons implanté des ions azote, phosphore, arsenic et antimoine à une énergie de 360 keV. L'ionisation de ces espèces est réalisée par une source de type Bernas à partir de précurseurs gazeux, sauf dans le cas de l'antimoine. Pour ce dernier, une source solide d'oxyde d'antimoine est sublimée avant l'étape d'ionisation. En pratique, toutes les implantations de phosphore, d'arsenic et d'antimoine ont été réalisées pour une intensité de courant ionique d'environ 100 μA , ce qui correspond à un flux d'environ 3.10^{11} $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Dans le cas de l'azote, l'intensité est limitée à 15 μA .

2.1.5 Implantation ionique du CdHgTe

L'implantation ionique appliquée au CdHgTe présente certaines spécificités. Premièrement, contrairement au cas classique du silicium, les défauts d'implantation sont généralement observés au-delà de la zone où sont stoppés les ions implantés. Ce phénomène est expliqué par le caractère fortement ionique des liaisons du CdHgTe. Les énergies de liaison sont donc plus faibles que dans le cas classique des cristaux covalents comme le silicium. Elles sont plus facilement brisées mais aussi plus facilement reformées. Cette propriété autorise la migration rapide des défauts ponctuels, permettant la création de défauts étendus, communément observés dans le CdHgTe [39, 40].

Deuxièmement, la nature ionique du cristal explique également l'impossibilité d'obtenir l'amorphisation du cristal. En effet, lorsqu'une certaine dose critique de défauts est dépassée, une amorphisation du cristal est communément observée pour le silicium [41]. Dans le cas de CdHgTe, au contraire, la quantité de défauts créée atteint un régime de saturation [42].

Enfin, il faut également noter que les défauts d'implantation induisent un fort dopage de type n, quelque soit la nature chimique de l'élément implanté [2]. Cette propriété est expliquée par le faible gap du composé. Ainsi, il y a une forte probabilité que les niveaux énergétiques associés aux défauts soient dans la bande de conduction et non dans le gap. La nature exacte du défaut ponctuel à l'origine de ce comportement donneur n'a cependant pas été déterminée à ce jour, mais cette propriété est utilisée pour réaliser des jonctions n sur p, comme nous l'avons vu section 1.4.1.

En résumé, l'implantation ionique est une voie d'incorporation couramment utilisée dans l'industrie de la micro- et nano-électronique. Elle permet une incorporation précise et localisée du dopant, mais implique cependant la création de nombreux défauts cristallins. Ces derniers, actifs électriquement dans le cas du CdHgTe, doivent être corrigés afin de retrouver une bonne qualité cristalline, nécessaire au bon fonctionnement des dispositifs.

2.2 Recuits sous pression de mercure

La correction des défauts d'implantation nécessite une étape de traitement thermique. Cette étape, classique après l'implantation ionique, permettra également d'activer l'arsenic. Les spécificités de l'alliage CdHgTe impliquent cependant certaines précautions. La grande mobilité du mercure et l'importance de sa pression de vapeur aux températures de recuit entraînent la nécessité de réaliser les recuits sous atmosphère de mercure. Cette condition est importante afin d'éviter la dégradation de l'alliage par exo-diffusion du mercure.

2.2.1 Principe et spécificités du recuit

Le laboratoire dispose d'un four mono-zone dédié aux recuits sous pression de mercure. Les recuits peuvent ainsi être réalisés sous pression saturante de mercure. Pour ce faire, les échantillons, ainsi qu'une goutte de mercure, sont disposés dans une ampoule en quartz scellée sous vide. La masse de mercure est calculée selon la loi des gaz parfaits à partir du volume de l'ampoule, de la température maximale du recuit et de la pression de vapeur saturante de mercure selon Huber et al. [43]. Le but est d'introduire une quantité suffisante de mercure afin de garantir qu'une partie restera liquide lors du palier de température, assurant ainsi que la pression de vapeur saturante est bien atteinte.

La méthode de recuit en place au laboratoire permet de s'affranchir de l'inertie thermique du four par une procédure d'entrée de l'ampoule dans le four chaud. De même, pour le refroidissement, l'ampoule est retirée du four. Il faut alors prendre certaines précautions, liées à la nature des substrats utilisés lors de la croissance cristalline. Les couches de CdHgTe de quelques microns sont en effet réalisées sur des substrats de CdZnTe de $750 \mu\text{m}$. Ces derniers vont fortement influencer le comportement thermique du CdHgTe. Il faut donc prendre en compte la faible conductivité thermique de ces substrats dans le processus de recuit. Il est nécessaire de maîtriser un point froid durant les phases de montée et de descente en température, afin d'éviter que les couches ne deviennent le point froid, ce qui aurait pour conséquence de condenser le mercure sur ces dernières, dégradant ainsi leur état de surface. Il faut également veiller à ce que les échantillons ne soient à aucun moment à une température trop élevée par rapport à la pression de mercure, ce qui provoquerait une décomposition de la couche de CdHgTe en surface. Cet effet est illustré sur la Figure 2.1 (a), présentant une image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon de CdHgTe ayant subi un recuit de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide durant 5 minutes afin de simuler une sortie du diagramme de stabilité de l'alliage. L'échantillon présente alors une surface nanostructurée d'environ 100 nm d'épaisseur liée à l'évaporation du mercure. Une image d'un échantillon non dégradé après la procédure de recuit sous pression saturante de mercure est présentée à titre de comparaison Figure 2.1 (b). Dans ce cas, les défauts visibles sont uniquement liés à l'opération de clivage réalisée pour cette observation.

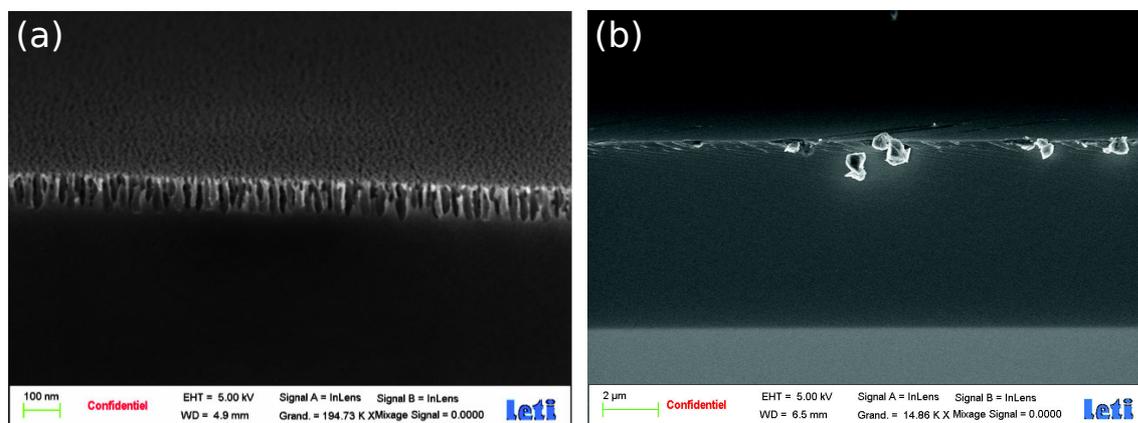


Figure 2.1 – Images MEB de la surface d'échantillons de CdHgTe recuits : (a) recuit sous vide 5 minutes à $300 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) recuit sous pression saturante de mercure selon notre procédure.

La maîtrise du recuit sous pression saturante de mercure passe par une bonne connaissance du gradient de température et du point froid créé lors de ces étapes. Nous avons donc entrepris de les caractériser précisément.

2.2.2 Procédure de recuit et domaine de stabilité de l'alliage

Une ampoule dédiée, permettant de placer un thermocouple au plus près des échantillons et du point froid, a été utilisée pour caractériser cette étape de recuit.

La mesure simultanée de la température vue par les échantillons, ainsi que celle du point froid, nous permet de déterminer la pression de vapeur de mercure au-dessus des échantillons à tout moment du recuit. En effet, la température du point froid conditionne l'évaporation du mercure. La pression de mercure dans l'ampoule sera donc donnée par sa formule de pression de vapeur saturante grâce à la connaissance de la température du point froid. Il est ainsi possible de représenter toutes les étapes du recuit sur le diagramme de stabilité du CdHgTe en atmosphère de mercure, présenté Figure 2.2.

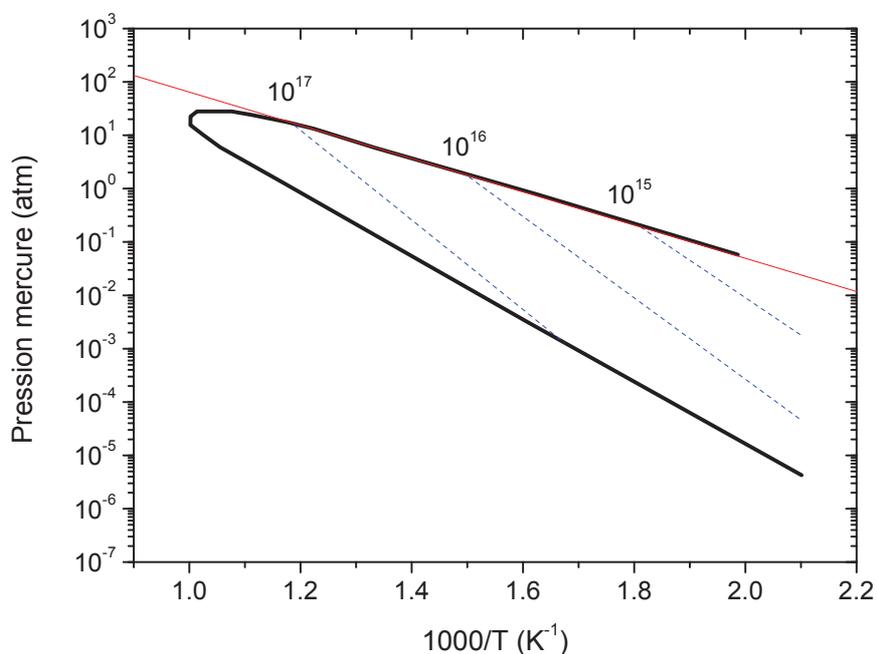


Figure 2.2 – Diagramme de stabilité du $\text{Hg}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Te}$ avec les iso-concentrations de trous (cm^{-3}) tirée de Vydyanath [9] et la pression saturante du mercure matérialisée en rouge.

Cette représentation nous permet de vérifier que les conditions de pression et de température de la procédure sont à tout moment dans le domaine de stabilité de notre alliage. Nous avons ainsi pu optimiser la procédure de recuit et assurer la reproductibilité de la procédure de recuit. Les différents recuits réalisés lors de ces travaux pourront donc être considérés comme identiques.

Enfin, les iso-concentrations de trous, représentées sur le diagramme de stabilité, correspondent à un fit de données expérimentales de concentration de trous mesuré à 77 K par Vydyanat [9] et repris par Neubert [8]. Ces concentrations sont valables pour un matériau non dopé. La concentration en trous mesurée à 77 K $[h^+]_{77\text{ K}}$ est définie comme égale à la concentration de lacunes de mercure $[V'']$ présentes au sein du matériau à la température de recuit. Il est donc communément admis que le refroidissement rapide utilisé lors de ces mesures permet de figer la concentration de lacunes de mercure. Selon les auteurs, c'est un effet mal compris de compensation par des impuretés donneuses qui détermine la relation $[h^+]_{77\text{ K}} = [V'']$. Ces données nous permettent d'avoir une estimation de la concentration de lacunes de mercure présentes dans le matériau lors des différentes étapes du recuit.

2.2.3 Caractérisation de la diffusion induite

L'étape de recuit décrite ici est dédiée à la correction des défauts d'implantation ainsi qu'à l'activation électrique de l'arsenic. Suite à cette étape, la diffusion du dopant a été caractérisée par SIMS (*secondary ion mass spectrometry*). Ces analyses ont été réalisées soit par l'équipe du centre de compétence « Faisceaux d'Ions » du CEA Grenoble, soit par Procion Analysis. Les ions primaires Cs^+ , utilisés pour l'abrasion des échantillons, sont accélérés respectivement à 3,9 et 14,5 kV. Dans les deux cas, ce sont les ions négatifs qui sont détectés pour quantifier l'arsenic. La calibration en profondeur est obtenue par la mesure de la profondeur des cratères par profilomètre à stylet. La quantification de l'arsenic est réalisée par mesure du facteur de sensibilité, permettant de lier le nombre de coups par seconde détecté par le SIMS et la densité atomique du dopant [44]. En pratique, le facteur de sensibilité est déterminé lors de chaque mesure à partir d'un témoin implanté à une dose connue.

Les spécificités du recuit sous pression de mercure du CdHgTe ont été présentées afin d'apprécier les points critiques de cette étape technologique essentielle. Le procédé de recuit a été étudié et amélioré afin d'assurer qu'aucune dégradation des épitaxies ne résulte de ce procédé. Ces améliorations ont été permises par les mesures réalisées à l'aide d'une ampoule dédiée ainsi que par la visualisation du procédé de recuit sur le diagramme de stabilité du CdHgTe. Il est ainsi possible de relier les conditions de recuit aux propriétés intrinsèques du matériau. Pour des raisons de confidentialité, la visualisation de notre cycle thermique sur la Figure 2.2 n'est pas présentée ici.

2.3 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford est une technique d'analyse par faisceau d'ions qui utilise les ions rétrodiffusés par l'échantillon pour extraire des informations sur sa composition, son épaisseur mais aussi sur la présence de défauts cristallins. Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé la sensibilité au désordre

cristallin de la RBS utilisée en configuration canalisée. Nous présenterons ici brièvement le principe de la RBS, nécessaire à l'interprétation des spectres de rétrodiffusion obtenus en configuration canalisée. Nous verrons ensuite les spécificités de la configuration canalisée ainsi que la méthodologie utilisée afin d'obtenir les profils de désordre.

2.3.1 Principe

Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'ions légers (généralement de l'hélium) sur un échantillon et à détecter une partie des ions rétrodiffusés. Les énergies des faisceaux incidents utilisés sont généralement comprises entre 1 et 4 MeV. Dans cette gamme d'énergie, les ions seront principalement freinés, lors de leur parcours dans le matériau, par interaction avec les électrons. Certains ions vont cependant s'approcher suffisamment des noyaux des atomes pour subir des collisions nucléaires à grands angles de diffusion et ressortir de l'échantillon. En détectant ces ions rétrodiffusés et en analysant leur énergie, on obtient un spectre donnant le nombre de particules détectées en fonction de l'énergie. Ce spectre reflète la composition ainsi que la distribution en profondeur des espèces présentes dans l'échantillon sur quelques micromètres d'épaisseur [45].

En pratique, l'analyse par rétrodiffusion est basée sur la connaissance de trois grandeurs : le facteur cinématique, la perte d'énergie et la section efficace. Comme nous allons le voir, chacune de ces grandeurs est liée à une caractéristique du milieu analysé.

2.3.1.1 Le facteur cinématique

Le processus de rétrodiffusion peut être décrit par un modèle de collision élastique. Il y a donc conservation de l'énergie cinétique totale du système ainsi que de la quantité de mouvement avant et après collision. Dans notre cas, la particule incidente a une masse M_1 inférieure à la masse M_2 de l'atome cible. L'expression analytique qui relie l'énergie de la particule rétrodiffusée E_1 et l'énergie de la particule incidente E_0 est alors donnée par l'équation :

$$K(\theta) = \left[\frac{M_1 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}{M_1 + M_2} \right]^2 = \frac{E_1}{E_0} \quad (2.1)$$

Après le choc, le projectile est dévié d'un angle θ et repart avec une énergie E_1 . Le facteur cinématique K décrit le transfert d'énergie du projectile vers le noyau cible. Sa valeur est d'autant plus grande que la masse du noyau sondé est importante. La connaissance de K permet d'identifier la masse des atomes cibles lorsque la

rétrodiffusion a lieu en surface. Si on prend l'exemple du spectre présenté Figure 2.4 ; on trouve $K = 0,9267$ pour un détecteur placé à 165° et une énergie d'ions hélium incidents de 1500 keV. On obtient ainsi $E_1 = 1391$ keV, ce qui permet d'identifier le pic de surface du mercure. En pratique, la connaissance du facteur cinématique permet de calibrer en énergie le détecteur utilisé pour l'acquisition des spectres de rétrodiffusion.

2.3.1.2 La perte d'énergie

La connaissance de la perte d'énergie moyenne par unité de longueur permet d'accéder à la profondeur sondée dans la cible. La méthode la plus courante pour déterminer la perte d'énergie passe par la simulation, à l'aide de programmes comme TRIM [38], à partir de la connaissance de la densité du matériau sondé. Il est ainsi possible de connaître l'énergie des particules incidentes avant diffusion, à n'importe quelle profondeur dans l'échantillon. Dès lors, il est possible d'utiliser les équations du facteur cinématique pour identifier les atomes cibles sous la surface de la cible [45].

En pratique, la perte d'énergie moyenne par unité de longueur permet de convertir l'échelle en énergie des spectres de rétrodiffusion en échelle en profondeur pour chaque élément constitutif de la cible. Dans notre cas, un programme développé en interne a été utilisé afin de réaliser cette correspondance.

2.3.1.3 La section efficace

La probabilité d'interaction entre les ions incidents et les atomes de la matrice cristalline est donnée par la section efficace de diffusion $\sigma(\theta)$. Différentes expressions analytiques plus ou moins précises sur les processus physiques en jeu ont été proposées [46]. Dans tous les cas, les dépendances selon l'énergie de la particule incidente E_0 et l'angle de déviation θ de cette dernière après le choc sont :

$$\sigma(\theta) \propto \frac{1}{E_0^2 \sin^4(\frac{\theta}{2})} \quad (2.2)$$

On peut remarquer ici qu'une diffusion vers un angle arrière ($\theta > 90^\circ$) est moins probable qu'une diffusion vers l'avant. L'augmentation de l'énergie réduit également la probabilité d'interaction.

La connaissance de $\sigma(\theta)$ rend l'analyse quantitative et permet notamment de mesurer la composition d'une couche mince. En utilisant simultanément la section efficace, la perte d'énergie et le facteur cinématique, il est possible de déterminer la composition d'un échantillon ainsi que son évolution en fonction de la profondeur sondée. La précision sur la détermination de la composition de la cible est typiquement meilleure que 5 % [45].

2.3.2 RBS en configuration canalisée

L'analyse de la rétrodiffusion peut également être réalisée en configuration canalisée (RBS-c). Cette variante de la RBS consiste à aligner le faisceau d'ions d'analyse avec un axe ou un plan du monocristal étudié. Il est alors possible d'obtenir des informations structurales sur l'échantillon.

2.3.2.1 Principe

En faisant coïncider la direction du faisceau d'analyse avec un plan ou un axe cristallin, les ions incidents sont guidés par les potentiels générés par les plans ou les colonnes atomiques, suivant une trajectoire oscillante. La Figure 2.3 illustre ce phénomène de canalisation.

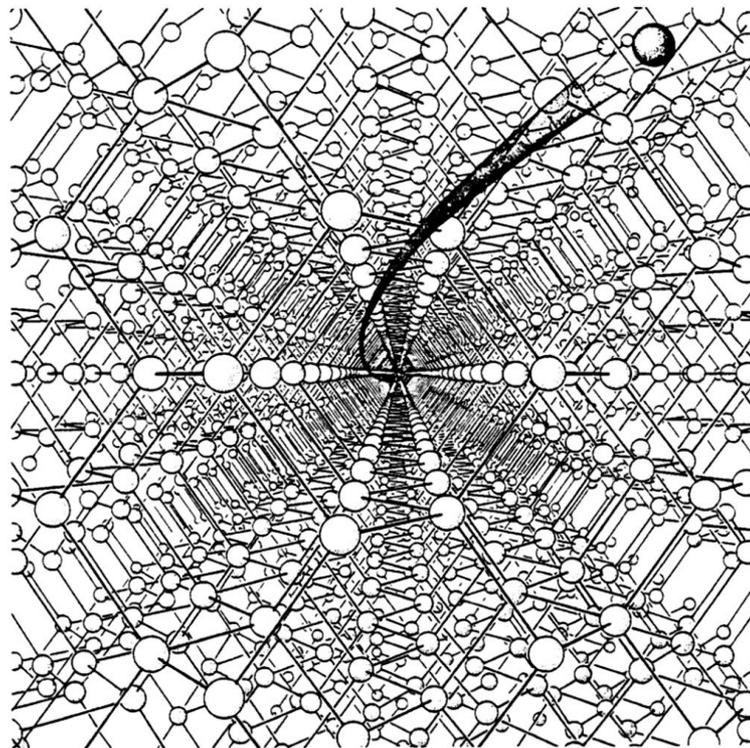


Figure 2.3 – Vue d'artiste du concept de canalisation tirée de Brandt [47].

Dans cette configuration d'analyse, le nombre d'ions rétrodiffusés diminue drastiquement. Le spectre RBS d'un matériau parfaitement monocristallin peut ainsi diminuer de deux ordres de grandeur en intensité.

L'intérêt de cette technique est lié à la sensibilité du phénomène de canalisation à la présence de défauts cristallins [48]. En effet, un défaut va facilement perturber la trajectoire des ions canalisés. Par exemple, un atome interstitiel se trouvant dans le

canal peut engendrer une rétrodiffusion. On parle alors de décanalisation. De façon générale, tout désordre cristallin fait obstruction à la canalisation et entraîne une augmentation du signal rétrodiffusé. La technique est ainsi utilisée pour l'étude des défauts cristallins, des déformations d'un cristal, ou la mesure d'épaisseur de couches endommagées. Il est également possible de calculer un profil de dommages.

2.3.2.2 Angle critique de canalisation

Le processus de canalisation est conditionné par l'alignement entre le faisceau d'ions incident et une famille de colonnes atomiques. La qualité de l'alignement est déterminée par l'angle ψ entre la trajectoire de la particule et la direction des colonnes atomiques. Lorsque cet angle est trop important, l'énergie transverse des ions va devenir assez grande pour franchir la barrière de potentiel responsable de la canalisation. Il apparaît ainsi la notion d'angle critique de canalisation ψ_c . Une expression analytique de ce dernier a été proposée par Lindhard en modélisant les colonnes atomiques comme une distribution continue de charges électriques [49]. Ce traitement, connu sous le nom de « modèle du continuum » permet d'obtenir l'expression de l'angle critique suivante dans le système CGS :

$$\psi_c = \sqrt{\frac{2Z_1Z_2e^2}{E_0d}} \quad (2.3)$$

Z_1 est le numéro atomique de la particule incidente d'énergie E_0 , et Z_2 le numéro atomique moyen de la cible. e correspond à la charge élémentaire et d à l'espace-ment interatomique selon la direction des colonnes. Pour la canalisation selon l'axe [111] de CdHgTe, les colonnes sont toutes identiques et composées d'une alternance d'atomes de Te et de Cd ou de Hg, avec deux espacements interatomiques d_1 et d_2 . La moyenne de ces deux espacements d est utilisée dans le cadre de l'approximation du continuum : $d = a_{CMT} \frac{\sqrt{3}}{2}$ avec a_{CMT} le paramètre de maille du CdHgTe.

L'application de cette formule dans le cas de la canalisation selon l'axe [111] du CdHgTe pour un faisceau d'ion He^+ de 1,5 MeV donne une valeur numérique de $1,45^\circ$. Il est donc nécessaire de disposer d'un goniomètre précis, permettant de faire varier lentement l'inclinaison du cristal autour de la direction de canalisation.

2.3.2.3 Pic de surface

Même dans le cas où la configuration canalisée est optimale, la première couche atomique va contribuer au processus de décanalisation. Lorsque l'analyse est réalisée à température ambiante, ce sont alors les premières couches atomiques qui vont contribuer à la rétrodiffusion, à cause de l'agitation thermique. Cette contribution est visible sur le spectre de rétrodiffusion en configuration canalisée sous la forme

d'un pic appelé pic de surface (Figure 2.4). La pollution de la surface, son oxydation ou encore des phénomènes de reconstruction de surface vont influencer l'intensité de ce pic [50].

2.3.2.4 Qualité cristalline

La Figure 2.4 présente les spectres RBS enregistrés sur un échantillon de CdHgTe dans une direction aléatoire (spectre a) et en configuration canalisée selon la direction [111] (spectre b). La variable χ_{min} est définie comme le minimum du rapport des spectres en configuration canalisée et en configuration aléatoire. Elle représente donc la fraction d'ions incidents qui ne sont pas canalisés par le cristal et permet ainsi de mesurer la qualité cristalline de l'échantillon. Son minimum est situé aux énergies immédiatement inférieures à celles du pic de surface.

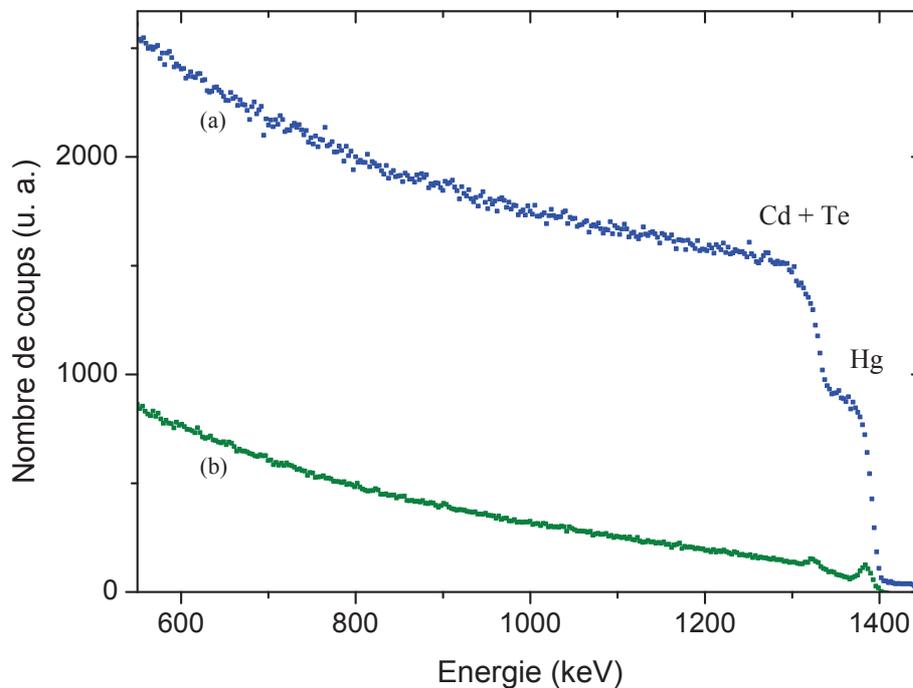


Figure 2.4 – Spectre RBS réalisé avec un faisceau d'analyse d'ions He^+ de 1,5 MeV sur un échantillon référence de $\text{Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ en configuration aléatoire (a) et en configuration canalisée selon l'axe [111] (b).

Pour nos échantillons non implantés, un χ_{min} de 7 % est obtenu. Cette valeur indique une très bonne qualité cristalline et équivaut aux valeurs précédemment rapportées dans la littérature pour le CdHgTe [42, 51].

Il est possible d'aller plus loin dans l'analyse du désordre en calculant un profil de dommages.

2.3.2.5 Méthode de calcul des profils de dommages

Comme nous l'avons vu, la RBS-c est une technique très sensible à la qualité cristalline du monocristal étudié. La connaissance des processus physiques mis en jeu va permettre de quantifier les dommages présents dans le cristal sur toute la profondeur analysée.

La RBS-c est utilisée depuis de nombreuses années pour l'étude des défauts. Différentes méthodes permettant de déterminer les profils de désordre de matériaux endommagés ont été développées. Les plus récentes d'entre elles sont basées sur la simulation des profils RBS-c de matériaux endommagés par méthode Monte-Carlo, comme par exemple le code McChasy [52]. Les méthodes plus classiques sont généralement basées sur la description de Bøgh du phénomène de décanalisation [53]. Le modèle que nous avons utilisé est basé sur cette dernière approche, appelée approximation des deux faisceaux. Nous allons décrire brièvement les fondements théoriques du modèle utilisé afin de justifier son application à CdHgTe.

Fondements théoriques

Pour l'analyse de défauts, le faisceau incident peut être décrit comme formé de deux composantes, comme le présente la Figure 2.5. Ainsi, à une profondeur z , le faisceau est constitué d'une composante non canalisée $\chi_R(z)$ et d'une composante canalisée $(1 - \chi_R(z))$. La présence de défauts dans le cristal va provoquer l'augmentation du signal rétrodiffusé selon deux processus distincts. Premièrement, la fraction canalisée du faisceau peut être rétrodiffusée directement par la présence de défauts dans le canal. On parle dans ce cas de rétrodiffusion directe. Deuxièmement, la fraction canalisée peut interagir de façon moins directe avec les défauts, ce qui peut entraîner des collisions à faibles angles, provoquant une décanalisation graduelle. On parle alors de décanalisation.

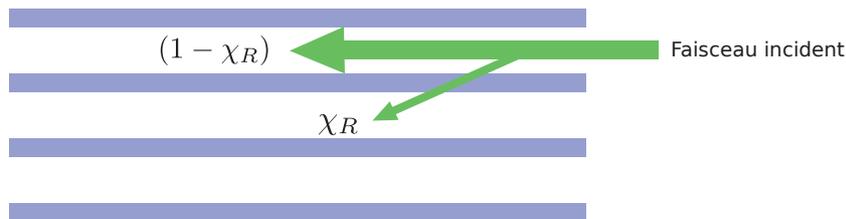


Figure 2.5 – Schéma représentant les composantes canalisée et non canalisée du faisceau incident.

En pratique, il est possible de mesurer la fraction aléatoire du faisceau pour un cristal parfait que l'on nommera $\chi_v(z)$. Cette quantité est également appelée rendement de rétrodiffusion normalisé puisqu'en pratique, elle est obtenue par le rapport entre le spectre en configuration canalisée et le spectre en configuration aléatoire. Sur le même principe, il est possible de mesurer $\chi_d(z)$, le rendement de rétrodiffusion

normalisé pour un échantillon comprenant des dommages. Le lien entre $\chi_d(z)$ et la fraction aléatoire du faisceau $\chi_R(z)$ peut alors être formalisé selon l'expression suivante [54] :

$$\chi_d(z) = \chi_R(z) + [1 - \chi_R(z)] \frac{fn_d(z)}{n} \quad (2.4)$$

$n_d(z)$ représente la densité de défauts à la profondeur z , n la densité atomique du matériau et f le facteur de diffusion du défaut. En effet, la nature du défaut, et en particulier sa géométrie, va déterminer son impact sur le processus de décanalisation. Ce facteur permet de tenir compte de la différence entre le nombre de centres de rétrodiffusion directe et le nombre de défauts. Ce facteur permet donc de déterminer l'importance du processus de rétrodiffusion directe.

Dans cette description de la canalisation, la fraction aléatoire $\chi_R(z)$ peut s'écrire selon la relation 2.5 en utilisant l'hypothèse que les probabilités de décanalisation dans un cristal parfait et dans un cristal endommagé sont indépendantes [54, 55].

$$\chi_R(z) = \chi_v(z) + [1 - \chi_v(z)] P(z) \quad (2.5)$$

Cette équation permet de lier $\chi_R(z)$ à la probabilité de décanalisation $P(z)$. Cette dernière s'exprime selon la densité de défaut $n_d(z)$ ainsi qu'un facteur de décanalisation du défaut σ_d . Il faut alors différencier deux expressions de $P(z)$ et σ_d , en fonction de la quantité de défauts présents dans la couche étudiée [42, 48]. Dans les deux cas, les expressions sont calculées dans le cadre de l'approximation du continuum de Lindard, décrit à la section 2.3.2.2.

Dans le cas de défauts extrêmement dilués, il convient d'utiliser l'approximation de diffusion unique où $P(z) = P_{ss}(z)$ et $\sigma_d = \sigma_{ss}$ s'expriment selon les relations suivantes :

$$P_{ss}(z) = 1 - \exp\left(-\int_0^z \sigma_{ss} n_d(z') dz'\right) \quad (2.6)$$

$$\sigma_{ss} = \frac{\Pi Z_1 Z_2 e^2 d}{2E_0} \quad (2.7)$$

σ_{ss} est estimé ici de façon théorique en supposant que la décanalisation est engendrée par des atomes déplacés de façon aléatoire de leurs sites cristallins.

Dans le cas d'une concentration plus importante de défauts, il faudra se placer dans l'approximation de diffusion multiple, où $P(z) = P_{ms}(z)$ et $\sigma_d = \sigma_{ms}$ s'expriment selon les relations suivantes dans le système CGS :

$$P_{ms}(z) = \exp\left(\frac{-\psi_c^2}{\Omega^2(z)}\right) \quad (2.8)$$

$$\sigma_{ms} = \frac{\Pi}{2} \psi_c^2 d^2 \ln(1.29\epsilon) \quad (2.9)$$

avec

$$\Omega^2(z) = \frac{\Pi}{2} \psi_c^4 d \ln(1.29\epsilon) \int_0^z n_d(z') dz' \quad (2.10)$$

et ϵ le paramètre énergétique sans dimension de Lindhard [49] :

$$\epsilon = \frac{aE_0}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.11)$$

et a le rayon atomique d'écrantage, avec a_0 le rayon de Bohr :

$$a = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.12)$$

Le critère permettant de définir le régime dominant est appelé m , le nombre moyen de collisions [48, 55] :

$$m = \Pi a^2 \int_0^z n_d(z') dz' \quad (2.13)$$

Pour des valeurs inférieures à 0,2, c'est l'approximation de la diffusion simple qui s'applique. Lorsque le nombre moyen de collisions est supérieur à 0,2, il faut se placer dans l'approximation de la diffusion multiple. Cette estimation dépend de la densité de défauts dans le matériau étudié. Dans le cas du CdHgTe, pour une analyse à 1,5 MeV avec des ions He^+ et une profondeur d'analyse de 1 μm , l'application numérique de cette formule nous indique que l'approximation de la diffusion multiple doit être utilisée dès lors que la densité surfacique de défauts dépasse $5.10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Dans le cadre de ces travaux, nous utiliserons l'approximation de diffusion multiple, nécessaire pour la description du niveau de désordre lié à l'implantation ionique.

Modèle utilisé

Pour déterminer le profil de dommages $Nd(z)$ dans le CdHgTe, nous nous sommes basés sur la relation 2.5 dans le cadre de l'approximation de la diffusion multiple. Il est alors possible d'obtenir la relation suivante [42] :

$$Nd(z) = -\frac{1}{\sigma_{ms}} \frac{d}{dz} \left[\left(\ln \frac{\chi_R(z) - \chi_v(z)}{1 - \chi_v(z)} \right)^{-1} \right] \quad (2.14)$$

Si l'on se place dans le cas où $f = 0$, c'est-à-dire qu'on considère un mécanisme de décanalisation dominé par la décanalisation progressive et non la rétrodiffusion directe, la relation 2.4 nous donne $\chi_d(z) = \chi_R(z)$. Ainsi, $\chi_R(z)$ et $\chi_v(z)$ sont mesurables expérimentalement et σ_{ms} peut être estimé par la relation 2.9.

Il faut garder à l'esprit les approximations pour pouvoir utiliser ces formules. Nous sommes dans le cadre de l'application du modèle du continuum de Linhard [49], ce qui signifie que :

- l'angle critique de décanalisation ne dépend pas de la profondeur,
- la section efficace de décanalisation reste constante avec la profondeur,
- le pouvoir d'arrêt est pris égal pour un ion canalisé et un ion non canalisé (convention d'Aarhus, généralement considérée comme acceptable car les ions qui contribuent au spectre sont ceux qui ont été rétrodiffusés. Ils se déplaçaient donc loin du centre du canal et par conséquent ont subi un pouvoir d'arrêt proche de la configuration aléatoire [56, 57]).

Malgré les nombreuses approximations nécessaires, cette méthode analytique permet d'extraire une estimation assez fiable de la densité de défauts présente dans le matériau analysé, comme nous le verrons dans le chapitre 3.

2.4 Mise en œuvre du calcul des profils de dommages

La mise en œuvre de ce modèle, présenté dans la section précédente, nécessite la connaissance des quantités expérimentales $\chi_R(z)$ et $\chi_v(z)$. Ces dernières, appelées rendement normalisé, correspondent au spectre de rétrodiffusion en configuration canalisée, normalisé par le spectre en configuration aléatoire. $\chi_R(z)$ et $\chi_v(z)$ sont obtenus respectivement à partir des spectres de rétrodiffusion réalisés sur l'échantillon à étudier et une référence correspondant au même cristal exempt de défauts.

La Figure 2.6 présente les spectres de rétrodiffusion typiques obtenus expérimentalement pour nos échantillons de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te, pour une énergie d'ions He⁺ de 1,5 MeV. Dans cet exemple, $\chi_R(z)$ est obtenu à partir du spectre (b), réalisé en

configuration canalisée selon la direction [111], pour un échantillon implanté par des ions arsenic à une énergie de 360 keV et une dose de 2.10^{15} at.cm⁻². De même, $\chi_v(z)$ est obtenu grâce au spectre (d), également réalisé en configuration canalisée, mais pour un échantillon non implanté et recuit sous pression de mercure. Ce traitement permet de combler les lacunes de mercure présentes en sortie de croissance, ce qui permet de considérer cette référence exempte de défauts.

L'effet de décanalisation, lié à la présence de dommages dans la couche implantée, est bien visible par l'augmentation importante des valeurs de rétrodiffusion entre les spectres b et d. Le spectre c, réalisé sur un échantillon ni implanté, ni recuit, présente une décanalisation plus importante que le spectre (d). Cette différence montre la sensibilité de la technique et l'importance du recuit pour la référence.

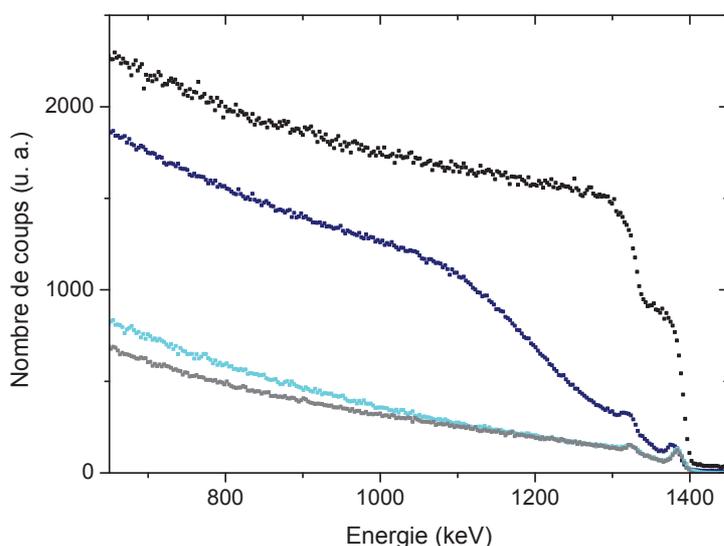


Figure 2.6 – Spectres RBS réalisés avec un faisceau d'analyse d'ions He⁺ de 1,5 MeV sur des échantillons de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te : (a) en configuration aléatoire ; (b) en configuration canalisée selon l'axe [111], sur un échantillon implanté par des ions arsenic à une énergie de 360 keV et une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² ; (c) en configuration canalisée selon l'axe [111], sur un échantillon non implanté, non recuit ; (d) en configuration canalisée selon l'axe [111], sur une référence non implantée et recuite sous pression de mercure.

Les quantités expérimentales $\chi_R(z)$ et $\chi_v(z)$ sont utilisées dans la formule 2.14 afin d'obtenir le profil de dommages $Nd(z)$. Il faut noter ici que l'échelle en profondeur z provient de la perte d'énergie, décrite en section 2.3.1.2, mais va également dépendre de l'espèce chimique responsable de la rétrodiffusion par le facteur cinématique. Cet effet est d'ailleurs responsable de l'allure en marche d'escalier du spectre de rétrodiffusion de l'alliage CdHgTe en configuration aléatoire, ainsi qu'à la présence de deux pics de surface dans les spectres en configuration canalisée. Le premier pic

de surface, à 1391 keV, correspond au Hg et le second, à 1328 keV, correspond à la superposition de celui du Cd et du Te. En pratique, chaque pic correspond à l'origine de l'échelle en profondeur pour les espèces Hg et Cd + Te respectivement. Dans le but de conserver une échelle en profondeur unique pour le profil de dommages, nous avons supposé que la nature de l'atome n'influe pas sur sa probabilité d'être déplacé. Il est donc possible de réaliser une combinaison linéaire du profil obtenu sur chaque échelle en profondeur, comme l'illustre la Figure 2.7. Le profil final, en rouge, correspond donc à la somme des profils sur chaque échelle, pondérée par l'abondance relative de chaque élément, en pourcentage atomique.

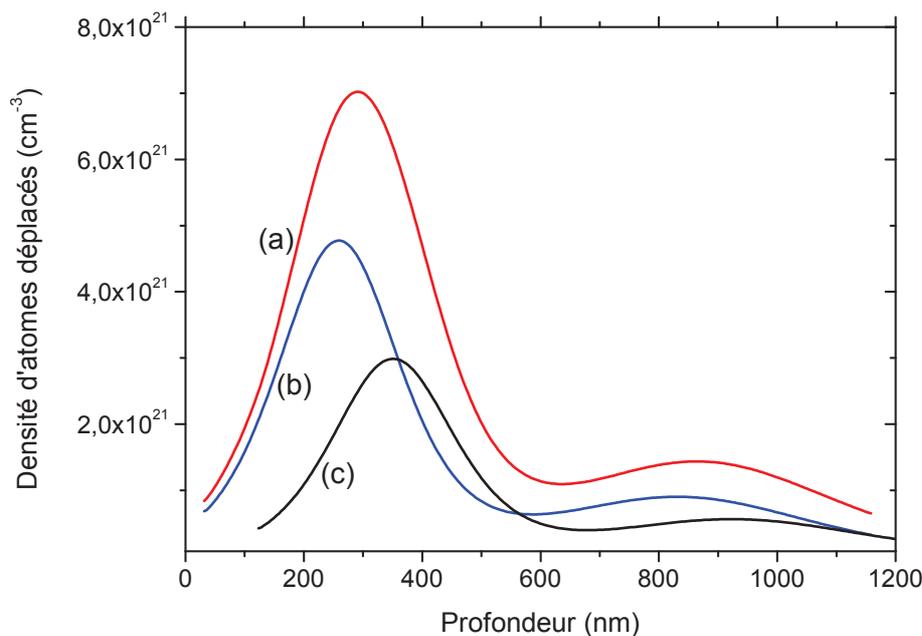


Figure 2.7 – (a) Profil de dommages final ; (b) profil de dommages obtenu sur l'échelle de Cd + Te, pondéré par l'abondance atomique de Cd + Te de l'alliage Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te, c'est-à-dire 61,5 % ; (c) profil de dommages obtenu sur l'échelle de Hg, pondéré par l'abondance atomique de Hg de l'alliage Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te, c'est-à-dire 38,5 %.

2.4.1 Equipements utilisés

Les études de rétrodiffusion en configuration canalisée ont été réalisées en collaboration avec l'équipe « Couches nanométriques : formation, interfaces, défauts » de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP). Nous avons utilisé la chambre d'analyse présentée Figure 2.8 (a), qui est équipée d'un goniomètre six axes, permettant d'aligner le faisceau d'ions incident avec les différents axes cristallographiques de nos échantillons. Le faisceau d'ions hélium utilisé pour sonder les échantillons a été produit soit à Paris, par l'accélérateur d'ions positifs Van de Graaf (Figure 2.8 (b)) de la plateforme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides), soit à Namur,

par l'accélérateur tandem (Figure 2.8 (c)) de la plateforme ALTAÏS (Accélérateur Linéaire Tandetron pour l'Analyse et l'Implantation des Solides).

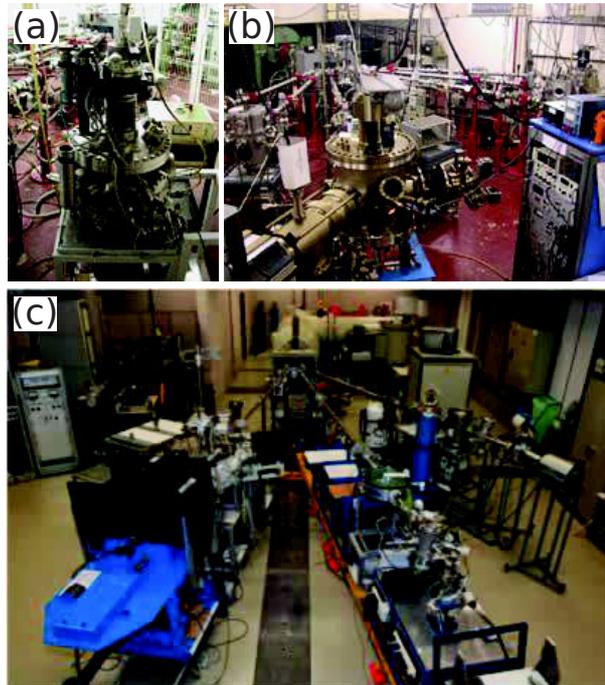


Figure 2.8 – Photographies des principaux équipements utilisés : (a) chambre d'analyse équipée d'un goniomètre pour la RBS en canalisation © INSP ; (b) accélérateur Van der Graaff sur la plateforme SAFIR © INSP ; (c) accélérateur tandem ALTAÏS © PMR.

Dans tous les cas, le diamètre du faisceau sur nos échantillons a été fixé à 0,5 mm. Les ions rétrodiffusés sont mesurés par un détecteur à barrière de surface placé à 165° par rapport au faisceau incident et dont l'angle solide de détection est d'environ 2 msr. La résolution en énergie de la chaîne de mesure est de 20 keV.

Lors de l'analyse, les échantillons de CdHgTe sont légèrement endommagés par le faisceau incident, ce qui se caractérise par une augmentation du rendement de rétrodiffusion avec la dose d'ions d'analyse incidents. Pour minimiser cet effet, tous les spectres ont été successivement enregistrés à des fluences de $3,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² puis additionnés jusqu'à ce que les dommages induits deviennent significatifs (typiquement pour une fluence supérieure à $3 \cdot 10^{16}$ ion.cm⁻²).

Pour conclure, la RBS-c est un outil très sensible au désordre cristallin et présente l'avantage de pouvoir être quantitatif. Cette technique permet également une très bonne statistique puisque l'analyse est réalisée à l'échelle millimétrique. Le faisceau incident est en effet de cet ordre de grandeur. La microscopie électronique est également très utilisée pour l'étude des défauts. Cette technique très complémentaire de la RBS-c permet notamment de visualiser la nature des défauts. Nous allons décrire plus en détail les possibilités de cette technique dans la partie suivante.

2.5 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été largement utilisée lors de ces travaux. Différents modes d'imagerie ont été mis en œuvre afin d'obtenir des informations sur l'étendue et la nature des défauts créés par implantation ionique. Nous avons également utilisé la spectroscopie EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) couplée à la microscopie afin d'obtenir des informations chimiques. Dans tous les cas, la première étape consiste à obtenir un échantillon transparent aux électrons.

2.5.1 Méthode de préparation des échantillons

Il existe de très nombreuses techniques de préparation des échantillons. Dans tous les cas, le but est de réaliser une lame suffisamment mince pour être transparente au faisceau d'électrons du microscope utilisé. Il faut également veiller à ce que la technique de préparation ne modifie pas les caractéristiques à étudier. Il faut donc pouvoir réaliser un échantillon de CdHgTe, dont l'épaisseur est typiquement inférieure à 150 nm, sans que la méthode de préparation n'introduise d'artéfacts de préparation. En particulier, les défauts d'implantation sont à éviter puisque nous voulons étudier les dommages subis par le CdHgTe lors de l'implantation ionique.

Parmi les techniques disponibles au laboratoire, nous avons en premier lieu utilisé la technique classique de polissage mécanique. L'amincissement final est alors réalisé par polissage ionique à l'aide du « *precision ion polishing system* » de chez Gatan. Un faisceau d'ions argon, accélérés à 3 kV, impacte l'échantillon avec un angle de 15 ° et réalise ainsi une abrasion en minimisant les dommages faits au matériau. Le faisceau d'ions finit par percer l'échantillon au centre de la zone d'intérêt, laissant les bords suffisamment minces pour l'observation. Les échantillons réalisés selon cette méthode présentent assez peu d'artéfacts de préparation. Cependant, la zone mince observable est assez limitée.

Afin de maximiser la zone observable, nous avons choisi de préparer la plupart des échantillons de cette étude à l'aide d'un microscope à faisceau d'ions gallium focalisée ou FIB, pour *focused ion beam*.

2.5.1.1 Principe du FIB

Le FIB est un instrument proche du microscope électronique à balayage (MEB). Ce dernier utilise un faisceau d'électrons focalisé pour former une image de la surface de l'échantillon grâce aux interactions électrons-matière. Le FIB, quant à lui, utilise un faisceau d'ions focalisé, généralement du gallium. Comme pour les électrons dans le cas du MEB, les ions sont généralement accélérés à des énergies comprises entre 1 et 30 KeV. Cependant, contrairement à l'imagerie électronique, l'imagerie ionique est destructive. Les interactions ions-matière conduisent à une abrasion de la surface

observée lors du balayage, en particulier à fort courant. Le FIB est alors principalement utilisé pour la gravure et la nano-fabrication. La capacité de cet instrument à pulvériser la matière de façon contrôlée et localisée avec une résolution de l'ordre du nanomètre est particulièrement intéressante pour la préparation de lames minces. Dans ce cas, un contrôle de la zone usinée par MEB est nécessaire.

MEB et FIB sont intégrés dans les instruments double colonne appelés *dual beam*. La présence des deux types de faisceaux au sein du même instrument permet d'imager, sans l'altérer, la surface de l'échantillon destiné à être usiné. Les deux types de canons sont donc montés sur la même chambre à vide. L'échantillon est placé, en position eucentrique, à la convergence des deux faisceaux. Il est ainsi possible d'observer une même zone de l'échantillon par les deux systèmes d'imagerie.

Le FIB peut également être utilisé pour déposer des matériaux par une technique de dépôt induit par faisceau d'ions. Dans ce cas, un gaz précurseur est introduit dans la chambre à vide et va permettre un dépôt chimique en phase vapeur, assisté par FIB. Le gaz précurseur, adsorbé à la surface de l'échantillon, va être décomposé dans la zone balayée par le faisceau. Les atomes métalliques contenus dans le gaz précurseur restent fixés à la surface de l'échantillon. Il est donc possible de créer un dépôt local de métaux comme du platine ou du tungstène. Il est également possible, selon le même principe, de réaliser un dépôt assisté par faisceau d'électrons. Cette méthode de dépôt assure qu'aucune dégradation ionique n'est infligée à la surface de l'échantillon. Elle va donc constituer la première étape de la méthode d'élaboration des lames minces dédiées à l'observation par microscopie électronique en transmission.

2.5.1.2 Instruments utilisés

Les microscopes Zeiss Nvision 40 et FEI Strata 400 sont les deux FIB *dual beam* qui ont été utilisés, suivant leur disponibilité, pour réaliser la préparation des lames minces. Ils sont tous deux équipés d'un canon à électrons et d'un canon à ions gallium à source liquide. L'angle entre les deux canons est de 54° pour le microscope Zeiss et de 52° pour FEI. Les deux instruments sont équipés d'une injection de gaz, permettant de déposer notamment du platine et du tungstène.

2.5.1.3 Elaboration des lames minces par FIB

La Figure 2.9 présente les étapes d'élaboration d'une lame mince par FIB. En premier lieu, il est important de protéger du faisceau d'ions la zone que l'on souhaite observer. Une fois la zone représentative du matériau sélectionnée par MEB, un dépôt rectangulaire ($3 \times 15 \mu\text{m}$) de platine ou de tungstène est donc réalisé sous faisceau d'électrons. Comme la vitesse de ce dépôt est faible, une fois qu'environ 100 nm sont déposés, $2 \mu\text{m}$ supplémentaires sont déposés à l'aide du faisceau d'ions. Ce dernier est alors utilisé pour créer trois tranchées d'environ $10 \mu\text{m}$ de profondeur

autour de la zone d'intérêt. Le but est de pouvoir isoler la tranche de l'échantillon située sous le dépôt métallique. L'échantillon est ensuite incliné afin de pouvoir usiner une tranchée à environ $6 \mu\text{m}$ sous la surface, permettant de définir la base de notre tranche de matériau. À ce stade, un seul petit côté du rectangle métallique maintient la future lame à l'échantillon. Un micromanipulateur est alors soudé au dépôt métallique. La lame est finalement séparée de l'échantillon et le micromanipulateur permet son transport jusqu'à un porte-objet, dédié à l'observation par microscopie électronique à transmission. Une fois fixée par dépôt métallique, la lame va être amincie pour atteindre une épaisseur finale comprise entre 100 et 150 nm.

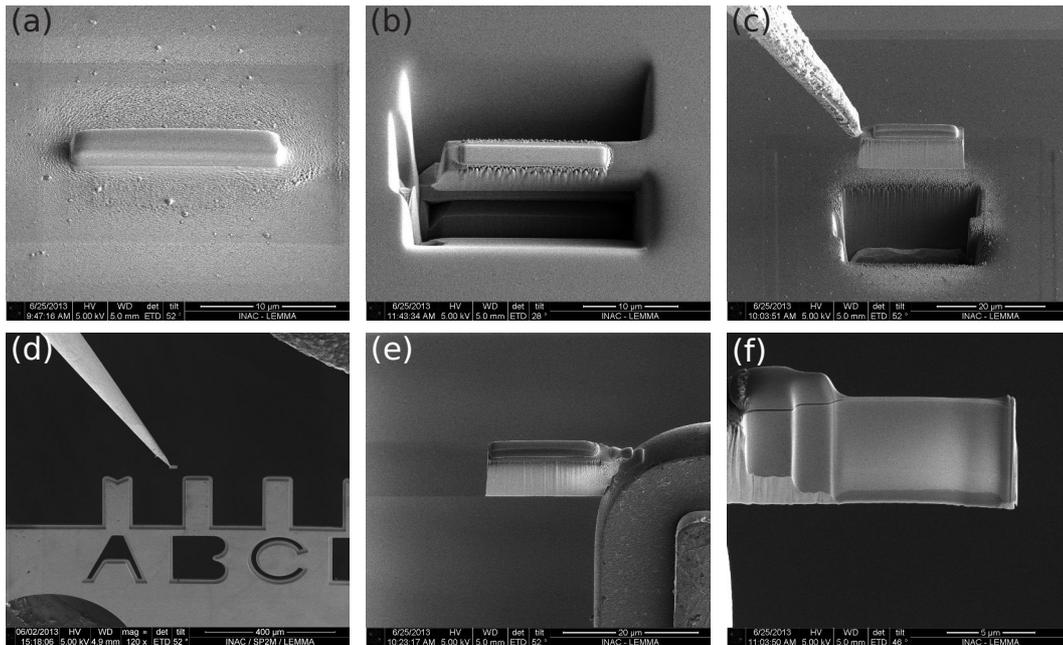


Figure 2.9 – Principales étapes de l'élaboration d'une lame MET par FIB : (a) protection de la zone d'intérêt, (b) prédécoupe de la lame, (c) extraction de la lame à l'aide d'un micromanipulateur, (d) transport de la lame vers la grille MET, (e) soudure de la lame sur la grille MET, (f) lame MET après amincissement final.

L'amincissement final est réalisé en plusieurs étapes dans l'esprit d'un polissage mécanique classique sauf que, dans ce cas, c'est le courant ionique et l'énergie des ions qui sont progressivement diminués et non la taille des grains abrasifs. Ainsi, chaque face de la lame est amincie avec une énergie de faisceau incident de 15, 5 puis 2 keV. Chaque étape permet d'amincir suffisamment la lame pour enlever la zone abimée par l'étape précédente. Cette procédure est particulièrement importante pour notre matériau. En effet, la nature ionique des liaisons le rend particulièrement sensible au faisceau d'ions gallium. Nous avons adapté cette méthode à notre matériau afin de minimiser les dommages d'implantation liés aux ions gallium. Cette procédure permet la réalisation de lames contenant très peu de défauts liés à la préparation et va nous permettre d'étudier les défauts liés à l'implantation ionique.

2.5.2 Modes d'imagerie utilisés

Parmi les nombreuses possibilités qu'offre un microscope électronique en transmission, nous ne présentons ici que les éléments utiles à la compréhension des modes d'imagerie utilisés lors de ces travaux. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra se reporter à l'ouvrage très pédagogique de Williams et Carter [58].

Le point commun de nos observations est l'utilisation de la microscopie électronique à balayage en transmission, ou STEM pour *scanning transmission electron microscopy*. Ce mode d'imagerie consiste à focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon, comme le présente schématiquement la Figure 2.10. Ce faisceau est alors utilisé pour balayer l'échantillon ; différents détecteurs vont utiliser les électrons transmis pour former, point par point, une image. Le détecteur BF pour *bright-field* va essentiellement utiliser les électrons peux ou pas diffusés par l'échantillon. Les détecteurs ADF et HAADF, respectivement *annular dark-field* et *high-angle annular dark-field*, vont quant à eux utiliser les électrons diffractés à petit ou très grand angle. Dans tous les cas, la longueur de caméra (CL) est un paramètre important de ce mode d'imagerie. Ce paramètre permet en effet de fixer la distance entre l'échantillon et le détecteur, ce qui détermine l'angle de collection α de chaque détecteur et par suite, la nature des électrons collectés. Ce paramètre est donc important pour pouvoir comprendre les contrastes présents dans les images.

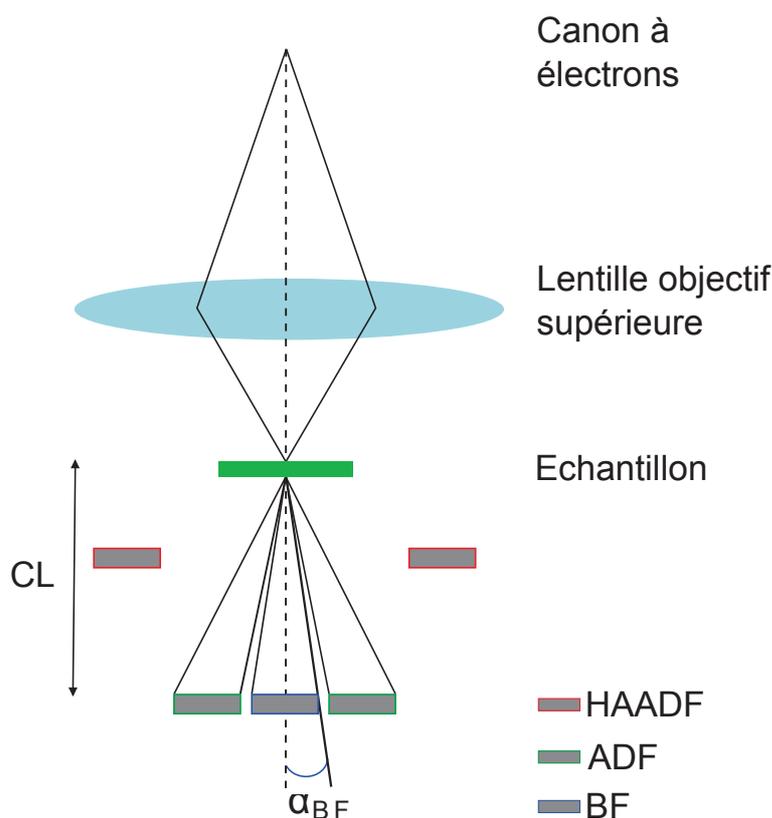


Figure 2.10 – Représentation schématique de l'imagerie STEM.

Dans le cadre de l'étude des défauts cristallins, l'imagerie STEM présente de nombreux avantages par rapport aux techniques de MET plus conventionnelles. Il est en effet possible d'imager des échantillons plus épais, comme l'illustre la Figure 2.11, qui présente les images obtenues sur une même zone relativement épaisse, imagée par STEM et par MET conventionnelle. De plus, les contrastes classiques de MET liés à la géométrie de la lame (franges d'égaux épaisseurs et d'égaux inclinaisons) peuvent être supprimés, tout en conservant un contraste lié aux défauts cristallins [59, 60]. L'interprétation des contrastes est ainsi facilitée, ce qui permet une interprétation simple de grandes zones d'observation.

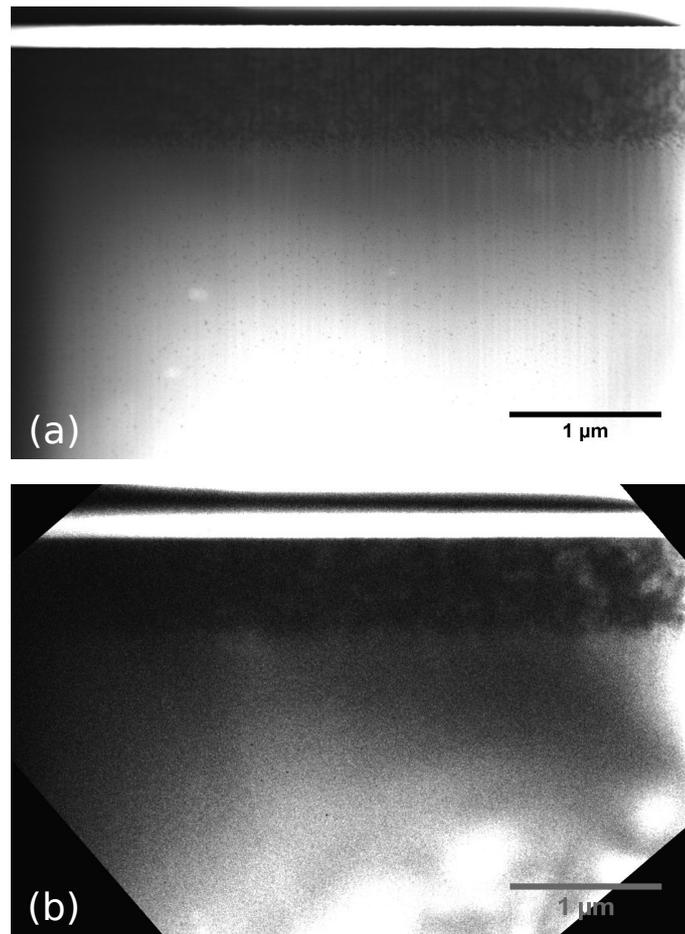


Figure 2.11 – Lamelle de CdHgTe épaisse imagée à 80 keV observée par BF-STEM (a) et par MET conventionnelle (b).

Pour ce travail, l'étude des défauts d'implantation ionique, et plus généralement des défauts cristallins, a été réalisée avec le détecteur BF. Nous parlerons donc de BF-STEM. Dans l'optique d'obtenir une vision globale de la répartition des défauts, nous avons utilisé une propriété particulière de l'imagerie STEM, permettant d'imager simultanément la majorité des défauts cristallins [61, 62]. En effet, lorsqu'un axe

crystallin est aligné avec l'axe du faisceau d'électrons incident, de multiples conditions de diffraction sont satisfaites simultanément, ce qui élimine la possibilité de satisfaire un critère d'extinction. Seules les dislocations vis, avec un vecteur de Burger parallèle à l'axe de zone utilisé, pourraient être éteintes. Les défauts ont donc été étudiés par BF-STEM selon un axe de zone avec le microscope FEI Osiris présenté Figure 2.12 (a). La tension d'accélération a été fixée à 80 kV et les angles de convergence et de collection mesurés respectivement à 4,7 mrad et 9,9 mrad.

Le second mode d'imagerie utilisé tire partie du balayage et de la focalisation du faisceau d'électrons pour obtenir des informations chimiques localisées par EDX. Ce mode d'imagerie appelé STEM-EDX a été réalisé avec le microscope FEI Osiris. Ce microscope présente la particularité d'avoir un système de détection des rayons X basé sur 4 détecteurs SDD, pour *silicon drift detector*, et une source d'électrons particulièrement brillante. Cette dernière assure une production importante de rayonnement X et les détecteurs SDD, en plus de présenter un total de 0,9 sr d'angle solide, permettent un taux de comptage élevé. Cette configuration permet une excellente sensibilité et autorise la réalisation de cartographies chimiques particulièrement rapidement. Dans le cadre de ce travail, ces performances nous ont permis d'étudier la répartition à l'échelle nanométrique du dopant dans le CdHgTe. Pour ce faire, nous avons enregistré des images spectrales, c'est-à-dire que chaque point de l'image STEM enregistre également le spectre EDX. Un temps d'acquisition par point élevé a été utilisé afin de réaliser ces cartographies (typiquement 100 μ s). Cette stratégie d'acquisition est permise par la grande stabilité dans le temps du microscope. Il est ensuite possible d'appliquer la technique des ratio de Cliff-Lorimer, en supposant que notre échantillon soit assez fin pour que l'absorption du rayonnement X par l'échantillon soit négligeable [63]. Il est ainsi possible d'obtenir une analyse quantitative des éléments présents dans la zone analysée. Les facteurs de Cliff-Lorimer, nécessaires au processus de quantification, ont été calculés théoriquement pour nos conditions d'analyse. Finalement, ces conditions nous ont permis d'obtenir une limite de détection des dopants arsenic et antimoine dans le CdHgTe de 0,5 % atomique.

Il faut noter que les possibilités de la MET, et en particulier du STEM-EDX, sont limitées dans notre cas par la sensibilité du CdHgTe au faisceau d'électrons. Les dommages d'irradiation sur les lames minces de CdHgTe sont faibles pour une tension d'accélération des électrons de 300 kV, cependant, le microscope Osiris ne peut pas être utilisé au-delà de 200 kV. Or à cette tension d'accélération, les dommages sont trop rapides pour permettre l'étude du CdHgTe. Le microscope permet cependant l'utilisation de tensions réduites jusqu'à 80 kV. Cette tension permet de limiter les dégradations de la lame et autorise ainsi l'étude du CdHgTe par STEM-EDX. Nous avons donc utilisé cette tension pour nos études.

Finalement, le microscope FEI Titan présenté Figure 2.12 (b) a été utilisé pour imager en STEM haute résolution nos échantillons de CdHgTe. Ce microscope, dont la sonde est corrigée de l'aberration sphérique, permet une tension d'accélération de 300 kV, limitant la dégradation de nos échantillons. Les images ont été réalisées avec

les détecteurs BF et HAADF avec un angle de convergence de 18 mrad et pour des angles de collection de 10 mrad en BF et compris entre 48 et 295 mrad en HAADF.

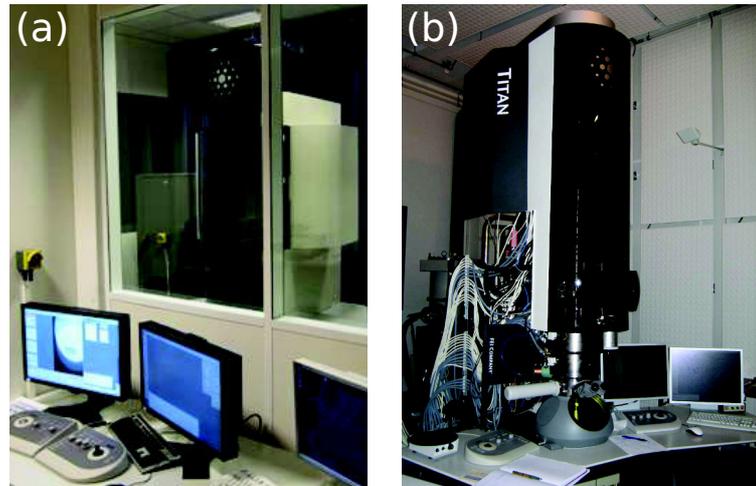


Figure 2.12 – Photographies des deux microscopes en transmission utilisés : a) FEI Osiris ; b) FEI Titan © CEA.

2.6 Mesures électriques

Les caractéristiques électriques des couches dopées ont été étudiées par analyse de spectre de mobilité grâce à l’algorithme full-MEMSA, développé au sein du laboratoire [64]. Cette méthode permet de déterminer les différentes populations de porteurs présentes dans le matériau, leurs densités surfaciques ainsi que leurs mobilités respectives.

2.6.1 Principe

De manière générale, la caractérisation des propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs en couches minces passe par l’utilisation de l’effet Hall [65]. Cet effet, schématisé Figure 2.13, se traduit par l’apparition d’une tension électrique V_H , appelée tension de Hall, lorsqu’un courant électrique \vec{j} traverse un matériau semi-conducteur soumis à un champ magnétique \vec{B} , appliqué perpendiculairement au courant. En considérant alors les projections sur les axes x et y, on peut définir alors le coefficient de Hall R_H et la résistivité ρ comme étant :

$$R_H = \frac{V_H}{j_x B_z} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{E_x}{j_x} \quad (2.15)$$

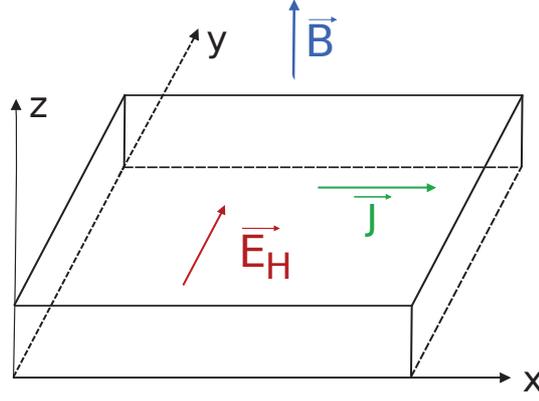


Figure 2.13 – Représentation schématique de l'effet Hall.

En pratique, la caractérisation des propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs en couches minces utilise la méthode de Van der Pauw [66]. Cette méthode est valable, dans le cas de couches minces homogènes, pour des contacts suffisamment petits et localisés sur le bord de l'échantillon. Elle permet d'obtenir expérimentalement la résistivité ρ et le coefficient de Hall R_H de la couche mesurée. Dès lors que ces paramètres sont connus, on obtient la densité n et la mobilité μ du porteur présent dans le matériau par les relations suivantes :

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad \text{et} \quad \rho(B=0) = \frac{R_H}{\mu} \quad (2.16)$$

Cette méthode, très utilisée, permet d'obtenir la mobilité μ et la concentration moyenne n des porteurs. Cependant, dès lors que plusieurs types de porteurs sont mis en jeu, la mobilité et la densité obtenues par cette méthode sont moyennées sur l'ensemble des porteurs. Ainsi la résistivité et la mobilité sont les résultantes de la contribution de l'ensemble des porteurs présents dans le matériau. L'estimation de ces propriétés, dans un système où plusieurs porteurs sont mis en jeu, passe par l'analyse du spectre de mobilité (MSA) [67]. Cette approche, proposée par Beck, permet de décrire la variation avec le champ magnétique du tenseur de conductivité σ selon les relations suivantes :

$$\sigma_{xx}(B) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{s(\mu)}{1 + \mu^2 B^2} d\mu \simeq \sum_{i=1}^N \frac{s_i}{1 + \mu_i^2 B^2} \quad \text{et} \quad \sigma_{xy}(B) \simeq \sum_{i=1}^N \frac{s_i \mu_i B}{1 + \mu_i^2 B^2} \quad (2.17)$$

$$\text{avec} \quad s_i = n_i e \mu_i \quad (2.18)$$

$s(\mu)$ est un paramètre représentatif de la densité de conductivité à μ donné et s_i représente la contribution à la conductivité pour la mobilité μ_i .

L'analyse de spectre consiste à approcher l'expression de $s(\mu)$ sous la forme d'une somme infinie. Dans notre cas, la résolution de ce système est réalisée par l'algorithme full-MEMSA à partir des données de conductivité, issues des mesures d'effet Hall en champ magnétique variable [64]. Cette méthode permet de déterminer le spectre le plus probable, au vu des données de conductivité, disponibles mais également le spectre le plus consistant vis-à-vis des informations manquantes, par maximisation de l'entropie. Au total, ce traitement permet de déterminer le spectre optimal de densité de conductivité en fonction de la mobilité, qui permet de rendre compte de toutes les mesures électriques. Un exemple de spectre obtenu pour un échantillon dopé par implantation ionique d'arsenic est présenté Figure 2.14. La densité de porteurs liés à un pic est déterminée à partir de la densité de conductivité, en fonction de la mobilité par la relation suivante :

$$n_{\text{espèce}} = \sum_{i=\alpha}^{\beta} \frac{s(\mu_i)}{e\mu_i} \quad (2.19)$$

$s(\mu_i)$ correspond à la contribution à la conductivité en Ohm^{-1} du pic considéré et α et β aux bornes de définition du pic lié à l'espèce considérée. Il est ainsi possible d'accéder à la densité surfacique des différents types de porteurs présents dans la couche étudiée.

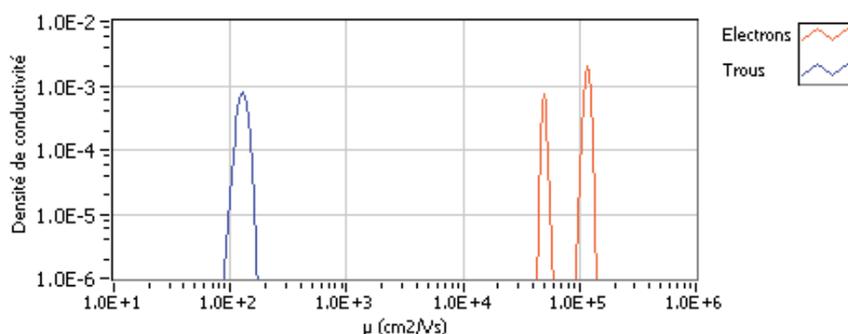


Figure 2.14 – Densité de conductivité en fonction de la mobilité obtenue par mesure MEMSA sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$, réalisé par EPL et dopé par indium lors de la croissance et par implantation ionique d'arsenic à une énergie de 360 keV et une dose de 2.10^{15} at.cm^{-2} .

En pratique, les mesures par effet Hall à champ magnétique variable ont été réalisées à l'aide du superconducting Magnet 9500 de Lake Shore. Cet instrument permet de varier le champ magnétique jusqu'à 9,5 T. De plus, il est possible de faire des mesures pour des températures allant de 4 à 400 K. Ce type de mesure électrique, que nous

appellerons MEMSA, permet d'obtenir les densités surfaciques et les mobilités des différents types de porteurs présents dans la couche étudiée. En appliquant de telles mesures mesure aux échantillons de CdHgTe dopés par arsenic, il est possible de déduire les propriétés électriques de la couche et ainsi de quantifier l'activation du dopant.

2.6.2 Echantillons étudiés

Tous les échantillons utilisés au cours de ces travaux ont été réalisés au sein du laboratoire par EPL ou EJM et ont une épaisseur de 6 μm . Dans tous les cas, les échantillons sont dopés lors de la croissance par indium à une concentration de 1.10^{15} at.cm^{-3} . Ce dopage permet d'assurer un niveau de dopage résiduel de type n identique pour tous les échantillons. Comme la qualité cristalline des échantillons influence le comportement électrique de ces derniers, il faut également préciser que tous les échantillons ont une densité surfacique de défauts métallurgiques inférieure à 10^3 cm^{-2} ainsi qu'une densité surfacique de dislocations émergentes inférieure à 10^5 cm^{-2} . Ce point est également important pour l'étude des processus de diffusion. En effet, la faible densité de défauts permet d'étudier le comportement intrinsèque au matériau en éliminant l'influence de défauts cristallins et d'éventuels chemins de diffusion rapide.

2.6.3 Mesures différentielles

Dans le cadre du dopage par implantation ionique, la variation de la concentration du dopant avec la profondeur est importante. Nous avons cherché à obtenir l'évolution des propriétés électriques avec la profondeur. En effet, les mesures MEMSA permettent d'accéder uniquement aux densités surfaciques de porteurs. Il est donc possible de parvenir aux densités volumiques de porteurs, dans le cas où ils sont uniformément répartis sur une épaisseur connue. Pour un dopant incorporé par implantation ionique, il devient nécessaire de suivre l'évolution de la densité de porteurs avec la profondeur afin de représenter fidèlement l'activation du dopant.

Dans l'optique d'obtenir l'évolution des porteurs avec la profondeur, nous avons appliqué une méthodologie de mesures différentielles. Les échantillons sont donc mesurés à plusieurs reprises. Entre chaque mesure, environ 200 nm de couche sont gravés à l'aide d'une solution de brome et d'éthylène glycol. La différence des mesures réalisées avant et après gravure nous donne alors accès aux propriétés de l'épaisseur gravée.

La méthodologie utilisée est présentée Figure 2.15. Les échantillons dédiés à la mesure MEMSA sont préparés selon le motif du trèfle, afin d'éliminer les artéfacts provenant de la contribution des contacts [66]. Les contacts sont réalisés par gravure chimique à 200 nm de profondeur puis par dépôt d'or. Ces contacts sont protégés

par une résine lors de l'étape de gravure. Cette protection induit la création d'une marche qui est utilisée pour mesurer l'épaisseur gravée par profilomètre mécanique.

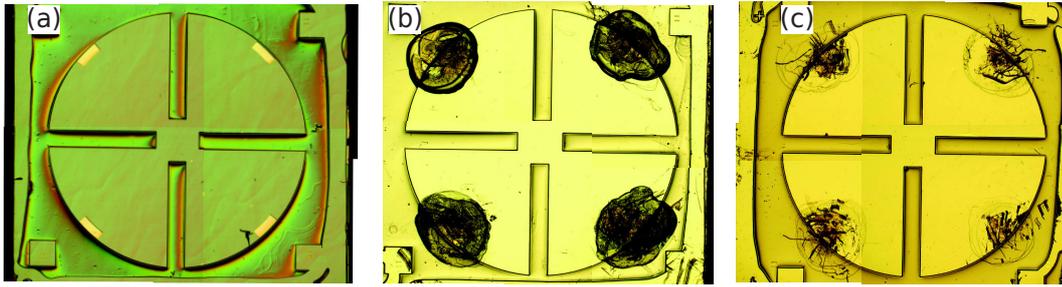


Figure 2.15 – Méthodologie de mesures MEMSA différentielles : (a) échantillons avant gravure, (b) protection des contacts par résine, (c) échantillon ayant subi trois gravures successives.

Finally, the differential MEMSA measurement allows determining the evolution with the depth of the electrical properties of the CdHgTe samples.

2.7 Conclusion

The incorporation of the dopant by ionic implantation allows a precise and localized incorporation of the dopant. This technique implies however the creation of numerous crystalline defects which it is important to correct in order to find a good crystalline quality, necessary for the good functioning of the devices. This correction is realized at the same time as the activation of the dopant by thermal treatment. The specificities of the annealing under saturating mercury pressure necessary at this stage, have been characterized and adjusted in order to guarantee the good development of all the anneals realized in the framework of this work.

As we will see in the following chapters, the sensitivity to crystalline disorder and the quantitative aspect of the RBS-c technique will allow us to study the defects created by ionic implantation as well as their correction during the annealing. The BF-STEM imaging allows a very complementary approach of the RBS-c. In fact, this imaging mode allows obtaining a global vision of the distribution of crystalline defects, while allowing to determine the nature of these latter. The possibilities of the STEM-EDX imaging will be used to obtain localized chemical information, within the limits allowed by the sensitivity of the material to the electron beam. Finally, the evolution of the electrical properties with the depth of the layers will be evidenced by differential MEMSA measurements.

3 Dopage du CdHgTe par implantation ionique d'arsenic

Ce chapitre aborde l'ensemble de la problématique du dopage de CdHgTe par implantation ionique d'arsenic, de l'incorporation jusqu'à l'activation, avec comme fil conducteur les dommages structuraux résultant de l'implantation ionique. Ces études fondamentales de compréhension du comportement de l'arsenic s'inscrivent en amont de la technologie développée au laboratoire et permettent de dégager des pistes d'amélioration de cette dernière.

Nous avons pu voir au cours du chapitre 1 que l'implantation ionique dans le CdHgTe implique la création de défauts. L'impact de ces derniers sur la diffusion de l'espèce implantée reste cependant peu étudié. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de ces dommages. Nous verrons successivement leur comportement électrique, leur densité en fonction de la profondeur dans l'échantillon ainsi que leur nature. La seconde partie concerne la correction de ces dommages lors des recuits dédiés à l'activation électrique du dopant. Les informations ainsi obtenues sur les dommages et leurs caractéristiques de correction lors du recuit seront utilisées, dans la troisième partie, afin d'étudier l'impact de ces dommages sur la diffusion de l'arsenic. Nous nous intéresserons également à l'influence de la composition de l'alliage sur la diffusion de l'arsenic, afin de mettre à jour les paramètres clés influençant la diffusion de l'arsenic implanté dans CdHgTe. La dernière partie de ce chapitre est consacrée au comportement électrique de l'arsenic implanté suite au recuit d'activation. La détermination du comportement accepteur de l'arsenic, en fonction de la profondeur dans le matériau, sera utilisée pour proposer un mécanisme de diffusion.

Une partie des travaux présentés dans ce chapitre a été publiée dans *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* [68].

3.1 Dommages structuraux résultant de l'implantation ionique

Afin de caractériser les défauts induits par implantation ionique d'arsenic, nous avons étudié l'effet de la dose d'ions implantés à l'aide de trois techniques complémentaires. Le comportement électrique des couches implantées a été étudié par mesure MEMSA. La RBS-c a été utilisée pour obtenir le profil de désordre dans

la zone implantée. Enfin, l'imagerie BF-STEM a été employée pour obtenir une visualisation directe des défauts cristallins.

3.1.1 Comportement électrique des dommages

Quelque soit l'élément chimique implanté dans CdHgTe, un comportement électrique de type n est mesuré dans la zone endommagée [2, 69]. Cette caractéristique bien connue de CdHgTe est d'ailleurs utilisée pour la réalisation de dispositifs basés sur la technologie n sur p. Elle est attribuée à l'activité électrique de type n des défauts induits lors de l'implantation, qui prédomine dans tous les cas sur l'éventuelle activité électrique des atomes implantés. Sans surprise, les premières études sur l'implantation ionique d'arsenic ont démontré une activité électrique de type n après implantation [70]. La mesure des propriétés électrique après implantation et avant recuit apporte donc des informations sur les défauts structuraux induits par l'implantation.

Nous avons réalisé des mesures MEMSA selon une procédure différentielle, décrite dans le chapitre 2 (section 2.6.3), afin de déterminer la profondeur sur laquelle s'étendent les défauts actifs électriquement dans nos conditions d'implantation. Deux doses ont été étudiées, $2 \cdot 10^{14}$ et $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻², pour une énergie d'implantation de 360 keV. Ces études ont été réalisées sur des échantillons de Cd_{0,30}Hg_{0,70}Te réalisés par EPL au sein du laboratoire.

Pour les deux doses, la conductivité obtenue par la première mesure MEMSA présente un caractère mixte. Cette mesure, réalisée sur les échantillons non gravés, est représentative de toute l'épaisseur de l'échantillon. Comme le montre la Figure 3.1, la conduction est répartie entre trois espèces d'électrons et une espèce de trous. Cette dernière est liée aux lacunes de mercure présentes dans le matériau en lien avec la technique de croissance. Leur densité peut donc être considérée comme constante sur toute l'épaisseur de la couche, ce qui permet d'estimer la densité volumique de ces porteurs. Sur l'ensemble des échantillons analysés, elle est égale à $1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ à 77 K, en bon accord avec la densité de porteurs de type p attendue en sortie de croissance [71]. Les trois types d'électrons ont des mobilités à 77 K comprises entre $1 \cdot 10^3$ et $1 \cdot 10^4$ cm².V⁻¹.s⁻¹. De la même façon, trois types d'électrons dans la même gamme de mobilité ont également été observés par Umana-Membreno sur des couches de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te ayant subi une implantation ionique de bore [72]. Ces porteurs semblent donc bien correspondre aux défauts d'implantation actifs électriquement.

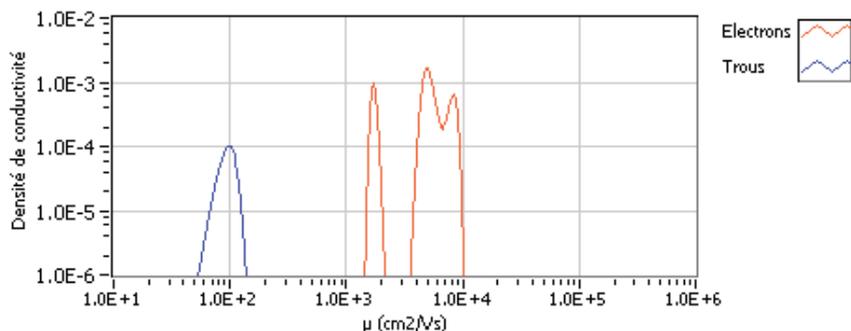


Figure 3.1 – Densité de conductivité en fonction de la mobilité obtenue par mesure MEMSA sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,30}\text{Hg}_{0,70}\text{Te}$, réalisé par EPL et implanté à 360 keV par une dose 2.10^{15} at.cm^{-2} d’ion arsenic.

La procédure différentielle mise en œuvre permet de suivre l’évolution en profondeur de la densité de ces trois types d’électrons. Les trois pics ont été sommés afin de représenter uniquement la densité totale de porteurs de type n. La Figure 3.2 présente l’évolution de cette dernière en fonction de la profondeur pour un échantillon implantés à 2.10^{14} at.cm^{-2} (a) et pour un autre échantillon implantés à 2.10^{15} at.cm^{-2} (b). Chaque point correspond à la valeur moyenne de la densité de porteurs de type n sur l’épaisseur gravée. Chaque point de mesure est donc représenté par une barre dont la dimension en abscisse correspond à l’épaisseur gravée.

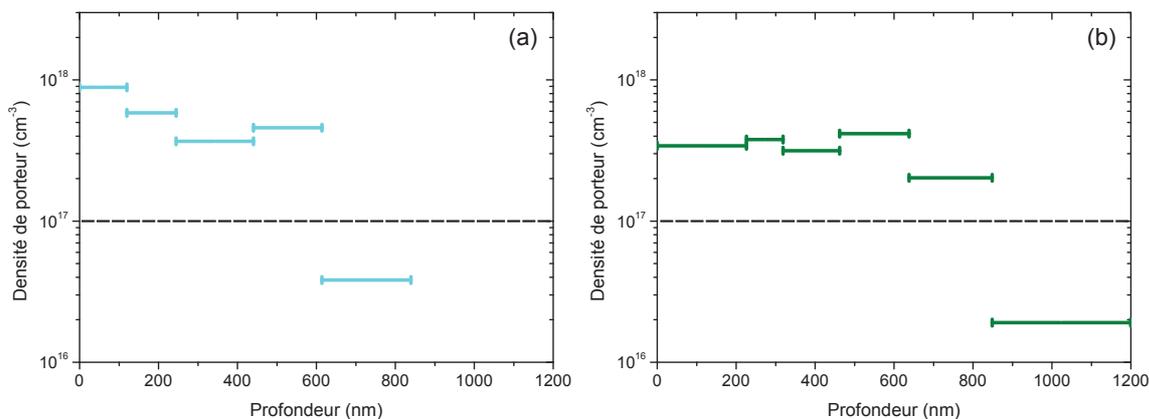


Figure 3.2 – Densité volumique de porteurs de type n issue de mesures MEMSA différentielles, pour deux échantillons de $\text{Cd}_{0,30}\text{Hg}_{0,70}\text{Te}$ implantés à 360 keV à une dose de 2.10^{14} (a) et 2.10^{15} at.cm^{-2} (b). La ligne pointillée matérialise le niveau moyen de porteurs de type p.

Une distribution bimodale des défauts actifs électriquement est observée dans les deux cas. Cette répartition en profondeur est classiquement observée pour le CdHgTe implanté [2, 69, 73]. Pour la dose de 2.10^{14} at.cm^{-2} un premier maximum est localisé à une profondeur inférieure à 120 nm par le point de mesure le plus proche de la

surface. Pour la dose de 2.10^{15} at.cm⁻² ce premier maximum est localisé entre 225 et 320 nm. Un second maximum est localisé respectivement entre 440 et 615 nm et entre 460 et 640 nm pour les doses de 2.10^{14} et 2.10^{15} at.cm⁻².

Il faut cependant préciser que les trois pics ne sont pas présents sur toute l'épaisseur de la zone explorée. Pour la dose la plus faible, les deux pics de plus faibles mobilités sont observés pour la mesure réalisée à 450 nm, mais sont absents de la mesure suivante, réalisée à 615 nm, ainsi que des suivantes. De même, pour la dose la plus élevée, le pic présentant la plus faible mobilité disparaît des spectres de densité de conductivité entre 460 et 590 nm. Ces profondeurs semblent correspondre au second pic du profil de porteurs.

La répartition des défauts actifs électriquement à deux profondeurs distinctes peut être expliquée par la présence de deux types de défauts, diffusant à des vitesses différentes. Le pic proche de la surface peut ainsi être expliqué par des défauts peu mobiles, restés proches de la zone où est implanté l'ion arsenic. On notera d'ailleurs que pour une énergie de 360 keV, les ions arsenic sont majoritairement stoppés à environ 150 nm, comme nous le verrons dans la section suivante. Le second pic, quant à lui, peut être expliqué par la présence de défauts plus mobiles, qui peuvent diffuser lors du processus d'implantation. L'augmentation de la profondeur des pics avec l'augmentation de la dose supporte cette hypothèse. De plus, la disparition des porteurs les moins mobiles pour le second pic supporte l'hypothèse de différents types de défauts associés à chaque pic. On peut également noter que la densité de porteurs semble être assez proche pour les deux doses implantées.

Finalement, ces profils nous permettent également d'estimer la profondeur à laquelle a lieu le changement de type de porteurs majoritaires. Ce changement est matérialisé par l'intersection des profils de type n avec la ligne en pointillé, matérialisant la densité moyenne de lacunes de mercure présentes dans ces couches. Pour la dose de 2.10^{14} at.cm⁻², ce changement a lieu autour de 610 nm. Ce même changement est localisé vers 840 nm pour la dose de 2.10^{15} at.cm⁻². Dans les deux cas, au delà d'un micron, seul des porteurs de type p sont détectés. La Figure 3.3 montre le type de spectre de densité de conductivité typiquement obtenu. Les deux pics, observés aux mobilités de $4.0.10^3$ et $4.3.10^2$ cm².V⁻¹s⁻¹, correspondent respectivement aux trous légers et aux trous lourds associés aux lacunes de mercure. Les porteurs présents aux mobilités inférieures sont des artefacts de mesure, identifiés par leur évolution avec la température non physique, non représentée ici.

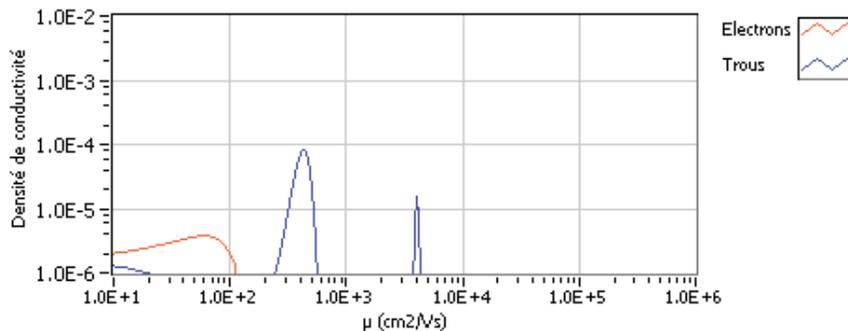


Figure 3.3 – Densité de conductivité en fonction de la mobilité obtenue par mesure MEMSA à environ $2 \mu\text{m}$ de la surface, sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,30}\text{Hg}_{0,70}\text{Te}$ réalisé par EPL et implanté à 360 keV par une dose $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ d’ion arsenic.

3.1.2 Estimation par RBS-c de la densité de dommages

Après avoir étudié la nature électrique des défauts liés à l’implantation ionique d’arsenic, nous allons nous intéresser à la quantité totale de dommages créée dans le cristal. Pour cela, les expériences de canalisation décrites au chapitre 2 ont été mises en œuvre pour un faisceau d’ions He^+ accéléré à 1,5 MeV, aligné avec la direction de croissance [111] des échantillons de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ réalisés par EPL au sein du laboratoire. Trois doses d’arsenic différentes, 5.10^{13} , 2.10^{14} et $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, ont été étudiées pour une énergie d’implantation de 360 keV.

La Figure 3.4 présente le profil de dommages obtenu selon la méthode décrite en section 2.4 pour la dose étudiée la plus élevée. Cette figure présente également le profil de concentration d’arsenic mesuré par SIMS sur le même échantillon. Ce dernier montre que la plupart des ions arsenic sont stoppés à environ 150 nm de profondeur. Le profil de dommages présente quant à lui un maximum localisé à 300 nm. Les dommages sont donc principalement localisés à une profondeur plus importante que le maximum de concentration d’arsenic. Ce décalage important a été observé précédemment pour l’implantation d’ions lourds, comme le mercure ou l’indium [42]. La délocalisation des défauts, par rapport aux ions implantés, est permise par la nature ionique des liaisons du matériau, qui laissent diffuser les défauts bien au-delà de la profondeur à laquelle sont stoppés les ions implantés.

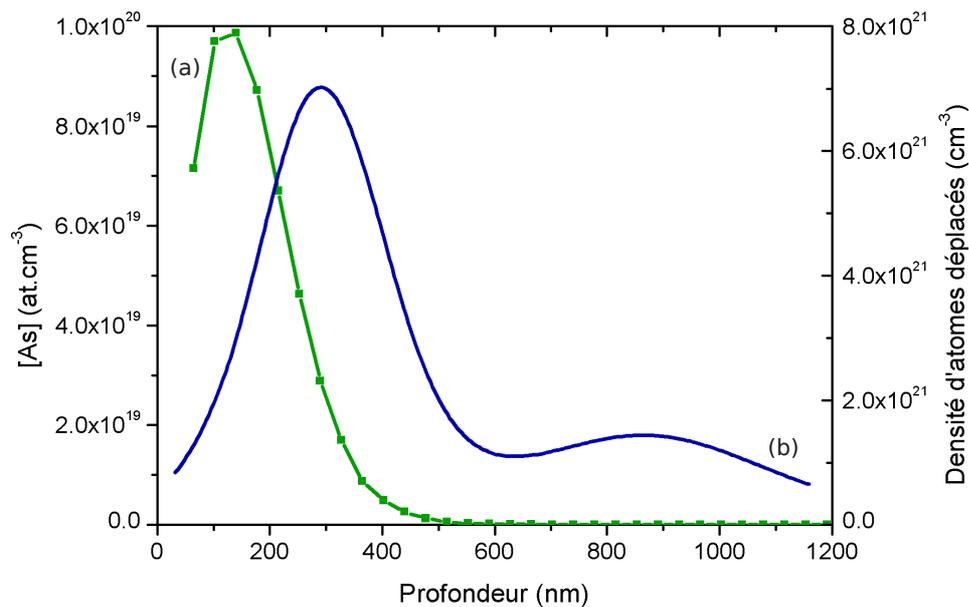


Figure 3.4 – (a) Profil de concentration d'ions arsenic implantés à 360 keV pour une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² dans une couche EPL de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te. (b) Densité d'atomes déplacés obtenue par RBS-c sur cette même couche.

Il faut également noter que le profil de dommages présente un pic secondaire vers 900 nm. Cette distribution, et en particulier ces similitudes avec le profil de porteurs de type n sera discuté ultérieurement. Nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'influence de la dose implantée sur le pic principal de dommages.

La Figure 3.5 présente les profils de dommages obtenus pour les trois doses étudiées. La densité d'atomes déplacés est représentée en fraction d'atomes déplacés par rapport à la densité d'atomes présents dans CdHgTe, afin d'obtenir une valeur rapidement interprétable. Pour les trois doses étudiées, les profils présentent une allure similaire. Par contre, l'intensité ainsi que la profondeur du pic principal varient de façon significative avec la dose. La profondeur du maximum passe de 150 nm, pour la dose la plus faible, à 300 nm, pour la plus élevée. Cette évolution est représentée, en fonction de la dose, selon une échelle logarithmique sur la Figure 3.6 (a). L'évolution logarithmique, mise en évidence par cette représentation, est caractéristique d'un effet de recuit sous faisceau. Ce phénomène, également observé pour le silicium, est notamment utilisé pour réaliser la recristallisation du silicium amorphisé [74, 75]. La position des défauts après implantation n'est donc pas uniquement liée à la balistique de l'implantation, mais dépend aussi d'un effet de recuit sous irradiation lors de l'implantation.

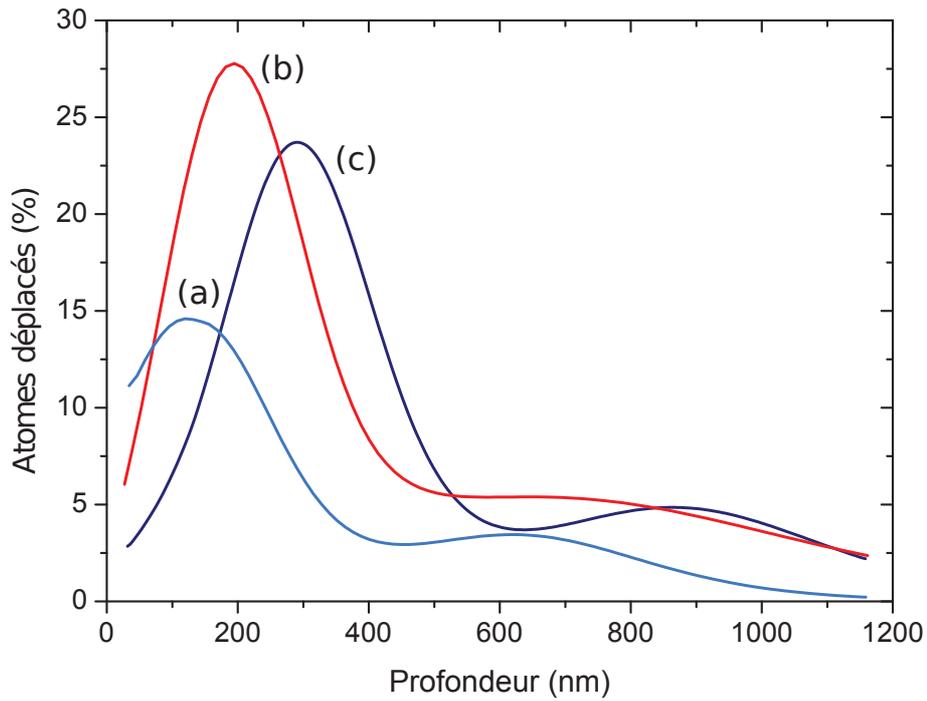


Figure 3.5 – Proportion d’atomes déplacés dans une couche EPL de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ suite à l’implantation d’arsenic à 360 keV pour les doses de $5 \cdot 10^{13}$ (a), $2 \cdot 10^{14}$ (b) et $2 \cdot 10^{15}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c).

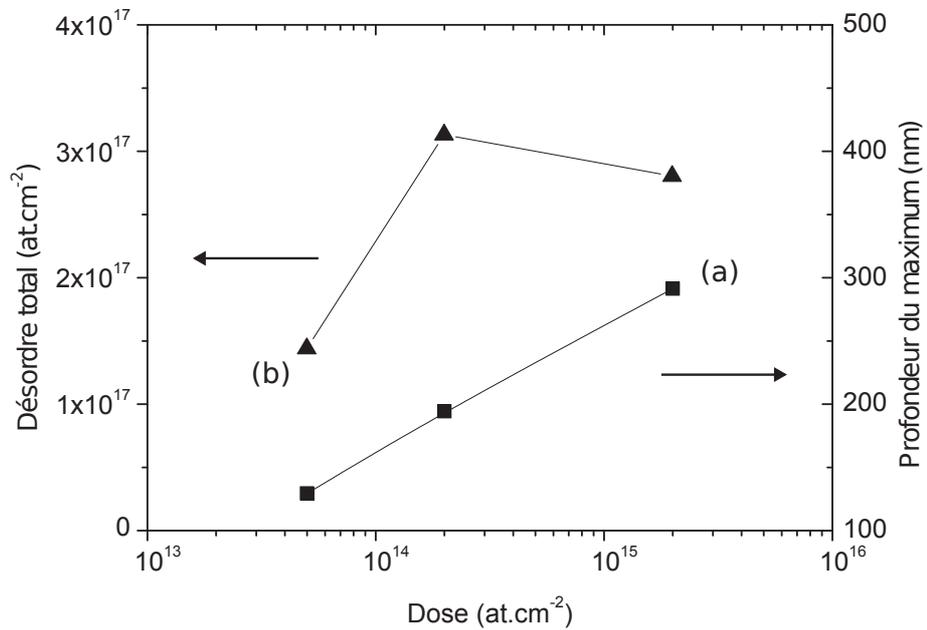


Figure 3.6 – Evolution de la profondeur du maximum de dommages (courbe (a), échelle de droite) et du désordre total (courbe (b), échelle de gauche) en fonction de la dose d’arsenic implantée.

Cet effet de recuit sous irradiation est également visible lorsqu'on s'intéresse à l'évolution du désordre total avec la dose (Figure 3.6 (b)). Le désordre total est estimé ici par intégration de la densité de défauts sur la zone analysée. Les valeurs obtenues semblent indiquer une saturation de la quantité de défauts créés au-delà d'une dose d'arsenic de 2.10^{14} at.cm⁻². Cette observation est cohérente avec un effet similaire observé dans CdHgTe pour une dose de 5.10^{14} at.cm⁻² pour des ions P et Ar et une pour dose de 2.10^{14} at.cm⁻² pour des ions Hg et In [42]. Ainsi, au-delà d'une dose d'arsenic de 2.10^{14} at.cm⁻², un régime de saturation des défauts est atteint. Le désordre n'augmente plus avec l'augmentation de la dose. Le phénomène de recuit sous faisceau permet alors, par diffusion-recombinaison des défauts, de compenser la création de défauts induite par l'implantation ionique. Cette effet permet également d'expliquer l'observation d'une densité de porteurs similaire pour les doses 2.10^{14} et 2.10^{15} at.cm⁻² que nous avons mis en évidence en section section 3.1.1.

3.1.3 Étude des défauts étendus

L'imagerie BF-STEM, décrite en section 2.5.2 du chapitre 2, a été utilisée afin de caractériser les défauts étendus liés à l'implantation ionique. Les images de la zone endommagée sont présentées Figure 3.7 pour chaque dose étudiée. Dans tous les cas, ces images ont été réalisées selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, sur les mêmes échantillons que ceux étudiés par RBS-c. Les profils de dommages décrits précédemment sont superposés à chaque image. Les profils de concentration d'arsenic mesurés par SIMS sur ces mêmes échantillons sont également superposés. Ces derniers montrent que les ions implantés sont majoritairement stoppés au même endroit dans la couche, autour de 150 nm, quelque soit la dose.

L'image réalisée sur la dose la plus faible montre des contrastes liés à la superposition de défauts cristallins de tailles réduites, comme des boucles de dislocation. Ces défauts s'étendent jusqu'à une profondeur de 400 nm. La taille des défauts observés décroît avec l'augmentation de la profondeur. La dose intermédiaire présente deux zones de défauts distinctes. La première zone, proche de la surface, est composée de longues lignes de dislocations. Plus en profondeur, la seconde zone est constituée de petites boucles de dislocation, à l'image de ce qui est observé pour la dose inférieure. La zone de défauts visible prend fin vers 470 nm de profondeur. Le même comportement est observé pour la dose de 2.10^{15} at.cm⁻², avec cependant une évolution en profondeur puisque les défauts sont observés jusqu'à environ 550 nm en dessous de la surface.

Une bonne cohérence spatiale entre le premier pic des profils de dommages et la zone contrastée est obtenue pour chaque dose étudiée. En particulier, la décroissance des profils est corrélée à la fin de la zone où sont observés les défauts. L'évolution en profondeur des profils de dommages est donc en adéquation avec l'évolution observée par microscopie. De plus, l'observation de longues dislocations pour les deux doses les plus élevées confirme l'effet de recuit sous irradiation, qui permet

d'atteindre le régime de saturation des défauts. En effet, la formation de dislocations nécessite une réorganisation du cristal par diffusion des défauts. L'évolution du type de défauts observé par BF-STEM illustre cet effet. La formation des dislocations, observée à la dose intermédiaire, passe certainement par l'agglomération des boucles de dislocation, observée pour la dose de $5 \cdot 10^{13}$ at.cm⁻².

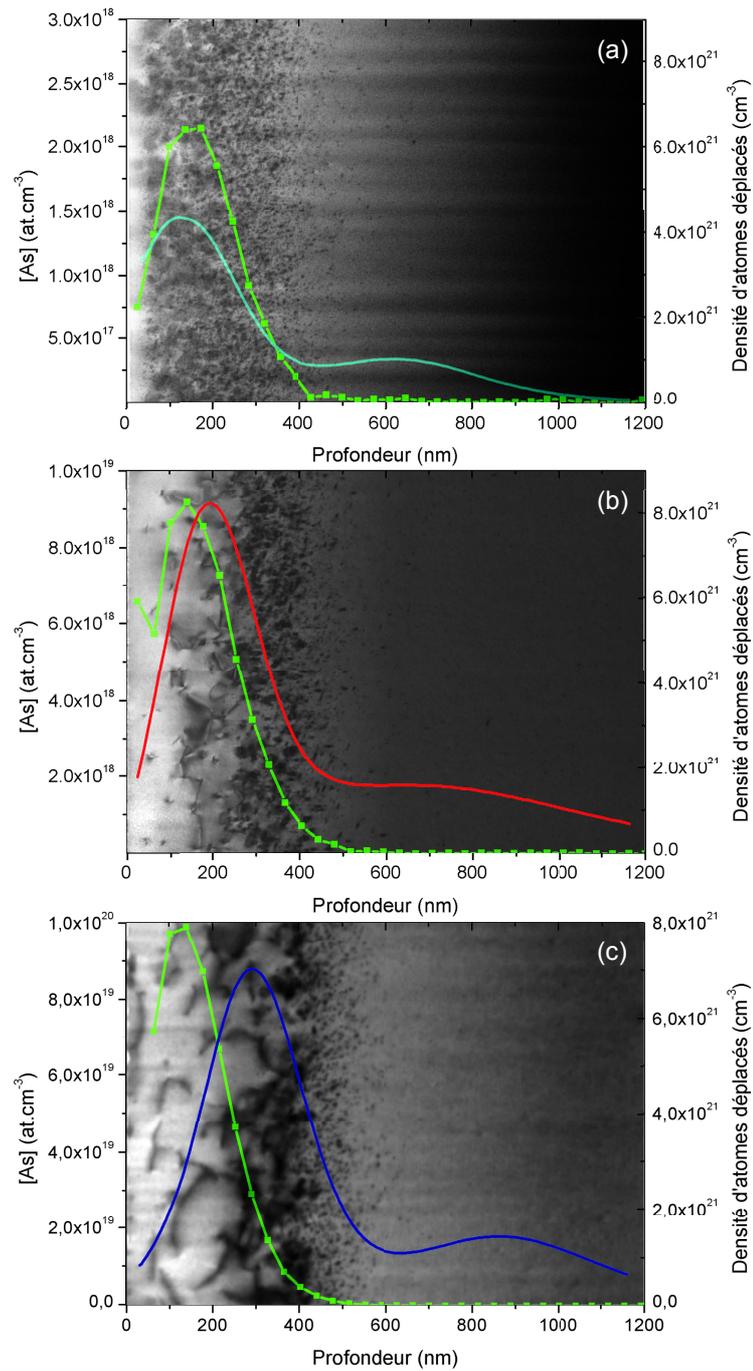


Figure 3.7 – Images BF-STEM, réalisées selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'échantillons de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te implantés à une énergie de 360 keV et une dose d'arsenic de 5.10^{13} (a) 2.10^{14} (b) et 2.10^{15} at.cm⁻² (c). Les profils de concentration d'arsenic correspondant sont présentés en vert et liés à l'échelle de gauche. Les profils de dommages correspondant sont présentés en bleu ou rouge et liés à l'échelle de droite.

Il est également possible d'obtenir des informations sur la nature des défauts à partir des expériences de RBS-c. En effet, lorsque l'on fait varier l'énergie du faisceau d'analyse, il est possible, avec l'approche de Quéré, de remonter à la nature des défauts qui engendrent la décanalisation [76]. Pour ce faire, il faut rester dans l'approximation de simple diffusion. Dans ce cas, le facteur de décanalisation σ_{ss} décrit en section 2.3.2.5, présente une variation en énergie, qui dépend de la nature des défauts responsables de la décanalisation. Une variation en $E^{\frac{1}{2}}$ est caractéristique de la présence de dislocations de même type, l'absence de variation avec l'énergie est liée à la présence de fautes d'empilement, enfin une variation en E^{-1} signe la présence d'interstitiels [76, 48].

En pratique, σ_{ss} varie avec l'énergie de la même manière que la probabilité de décanalisation $\gamma(z)$ [42]. Cette quantité, définie par la relation suivante, est accessible expérimentalement :

$$\gamma(z) = -\ln \left(\frac{1 - \chi_R(z)}{1 - \chi_c(z)} \right) \quad (3.1)$$

Nous avons étudié l'évolution en énergie de cette quantité à une profondeur de 120 nm, $\gamma(120)$, pour les doses de 5.10^{13} et de 2.10^{15} at.cm⁻². La profondeur de 120 nm a été choisie afin de pouvoir utiliser l'approximation de simple diffusion. En effet, nous avons vu en section 2.3.2.5, par calcul du nombre moyen de collisions, que cette approximation peut être utilisée pour des densités surfaciques de défauts inférieures à 5.10^{16} cm⁻². Dans notre cas, l'intégration des profils de dommages jusqu'à 120 nm donne une valeur numérique de $3,4.10^{16}$ at.cm⁻² et $1,3.10^{16}$ at.cm⁻² pour les échantillons implantés aux doses de 5.10^{13} at.cm⁻² et de 2.10^{15} at.cm⁻² respectivement. Ceci confirme que l'approximation de simple diffusion peut être appliquée. La Figure 3.8 décrit l'évolution de $\gamma(120)$ pour une énergie de faisceau variant entre 0,8 et 1,5 MeV. Le comportement en énergie est clairement différent pour les deux échantillons étudiés. Pour la dose de 5.10^{13} at.cm⁻², $\gamma(120)$ évolue en E^{-1} . Les défauts majoritairement présents sont donc de type interstitiel. Cette information vient compléter l'observation BF-STEM puisque les interstitiels ne sont pas visibles en microscopie. Dans le cas de la dose élevée, $\gamma(120)$ ne dépend pas de l'énergie. Les défauts responsables de la décanalisation se comportent donc comme des fautes d'empilement. Cependant, seule la présence de dislocations a été observée dans cette zone par BF-STEM. Le comportement de $\gamma(120)$ peut alors être interprété comme résultant de la présence de différents types de défauts. Il est en effet possible d'imaginer la présence de défauts de type interstitiel en plus des dislocations, ce qui permettrait d'obtenir un comportement de $\gamma(120)$ indépendant de l'énergie.

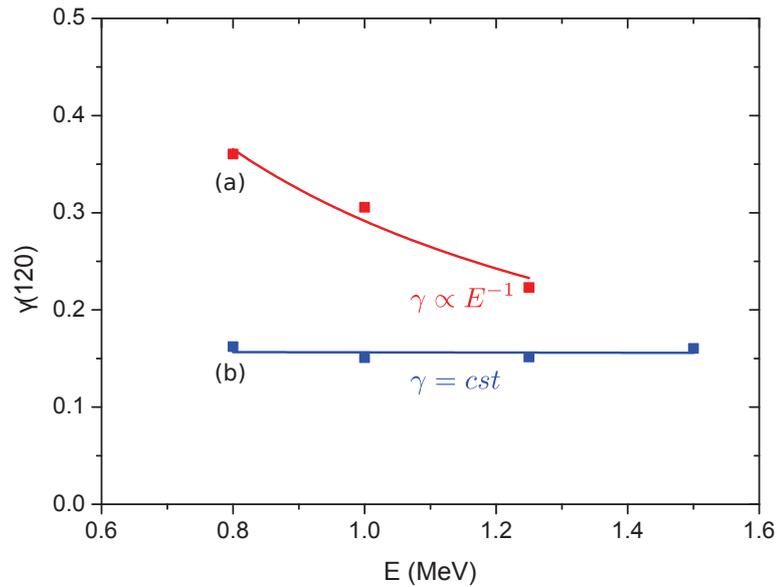


Figure 3.8 – Evolution de la probabilité de décanalisation, à 120 nm de profondeur, en fonction de l'énergie du faisceau d'analyse pour deux échantillon de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te implantés respectivement à une dose de 5.10^{13} (a) et 2.10^{15} at.cm⁻² (b).

3.1.4 Confrontation des différentes mesures

Nous avons discuté de la complémentarité des observations BF-STEM avec les profils de dommages mesurés par RBS-c sans discuter de l'origine du pic secondaire, observé pour chaque condition dans le profil de dommages. L'absence de contraste en BF-STEM, aux profondeurs correspondant à la présence de ce pic secondaire, semble indiquer que les défauts responsables de la décanalisation sont de nature ponctuelle. En effet, les contrastes observés en BF-STEM sont des contrastes de diffraction dus à la déformation locale du cristal. Il est ainsi possible d'observer les défauts étendus. Les défauts ponctuels ne produisent pas suffisamment de déformation du cristal pour être observés.

Les mesures électriques présentent une distribution bimodale proche des profils de dommages. La répartition en profondeur des maxima de ces deux techniques ne correspond cependant pas. Pour les deux doses pour lesquelles les propriétés électriques ont été étudiées, le premier pic de concentration de donneurs est localisé entre le maximum d'arsenic implanté et le premier pic de dommages. Le second maximum de concentration de donneurs est localisé dans les deux cas entre les maxima de dommages. Le second pic dans les profils de dommages ne peut donc pas être attribué à des défauts électriquement actifs de type n. Sa localisation correspond cependant aux profondeurs où est observé le changement de porteurs majoritaires. Il semble donc que des défauts ponctuels, non actifs électriquement, soient localisés à cet endroit.

Les maxima proches de la surface, observés aussi bien pour les mesures électriques que pour les mesures de dommages, semblent plutôt liés aux défauts étendus visibles

en BF-STEM. Nous avons vu que ces derniers sont présents jusqu'à 470 et 550 nm de profondeur respectivement pour les doses de 2.10^{14} et 2.10^{15} at.cm⁻². Ces profondeurs correspondent à la zone où nous avons constaté la disparition des pics de plus faibles mobilités par mesure MEMSA. Cette correspondance confirme que la nature des défauts actifs électriquement est différente pour les deux pics. Les défauts électriques les moins mobiles semblent liés aux défauts étendus visibles en BF-STEM, alors que les plus mobiles semblent plutôt liés à des défauts ponctuels non visibles en BF-STEM.

3.2 Correction des dommages par recuit

Maintenant que les dommages créés par l'implantation ionique d'arsenic sont mieux connus, nous allons nous intéresser à leur évolution au cours du traitement thermique utilisé pour activer l'arsenic. Le processus de correction des défauts présente un intérêt technologique majeur puisque les défauts vont directement impacter les performances finales des détecteurs. Le but est donc de corriger le maximum de défauts afin d'obtenir des propriétés électriques idéales. Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution des défauts par l'intermédiaire de profils de dommages obtenus par RBS-c, mais aussi par microscopie électronique en transmission.

Ces études ont été menées en faisant varier le temps du recuit sous pression de mercure. Dans tous les cas, une température de recuit unique a été choisie dans la gamme 400-450 °C. La procédure utilisée est décrite en section 2.2. Dans la continuité de la partie précédente, les implantations ioniques d'arsenic ont été réalisées à 360 keV, sur des échantillons de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te de qualité électrique réalisés par EPL. En revanche, seule la dose de 2.10^{15} at.cm⁻² a été étudiée.

3.2.1 Evolution des profils de dommages avec le temps de recuit

Des temps de recuit de 30 sec, 1 h et 5 h ont été choisis afin d'étudier la correction des dommages. Le temps le plus court a été choisi afin de déterminer l'impact des étapes de montée et de descente en température du four. Ces étapes ont des durées respectives d'environ 10 et 50 min. Pour chaque condition de recuit, les profils de dommages issus des expériences de RBS-c ont été obtenus de la même façon que dans la partie précédente. Les profils obtenus sont présentés Figure 3.9.

Afin de justifier l'utilisation du modèle de diffusion multiple, nous avons vu en section 2.3.2.5, par calcul du nombre moyen de collisions, que la densité surfacique de défauts doit être supérieure à 5.10^{16} at.cm⁻². L'intégration des profils de défauts donne les valeurs numériques de $7,0.16$ at.cm⁻², $5,5.16$ at.cm⁻² et $4,9.16$ at.cm⁻² pour les temps de recuit de 30 s, de 1 h et de 5 h respectivement. L'utilisation du modèle de diffusion multiple est donc nécessaire pour les temps de recuit de 30 s et de 1 h. Après 5 h de recuit, la valeur obtenue est légèrement en dessous de la limite. Nous avons

cependant utilisé le modèle de diffusion multiple afin de faciliter la comparaison avec les autres profils.

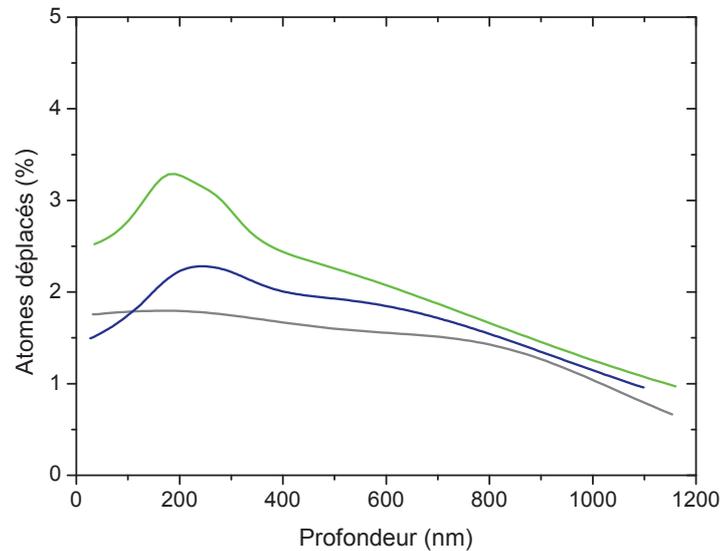


Figure 3.9 – Proportion d'atomes déplacés dans une couche EPL de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$, implantée avec une dose d'arsenic de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ à 360 keV, en fonction du temps de recuit : (vert) recuit de 30 sec ; (rouge) recuit de 1 h ; (gris) recuit de 5 h.

Dès le recuit de très courte durée, une grande partie des dommages sont corrigés. Dans tous les cas, les profils de dommages présentent moins de 5 % d'atomes déplacés et le pic secondaire observé avant recuit n'est plus présent. Pour les temps de recuit de 30 s et 1 h, un maximum de défauts est observé autour de 200 nm de profondeur. Après 5 h de recuit, ce pic devient très étendu et à peine visible. A titre de comparaison, le pic principal avant recuit était localisé à 300 nm.

Afin de comparer les différents temps de recuit, un taux de correction des dommages induits par le recuit a été calculé pour chaque condition de recuit. Ce taux de correction est obtenu en comparant les intégrales de défauts obtenues avant et après recuit. On obtient ainsi 75,7 % de correction pour le recuit le plus court, ce qui confirme qu'une grande partie des dommages est rapidement corrigée. Pour 1 h et 5 h de recuit, respectivement 80,7 et 83,0 % des dommages sont corrigés. Si on gagne 5 % sur la première heure de recuit, moins de 3 % supplémentaires sont obtenus en multipliant par cinq le temps de recuit. Au delà d'une heure de recuit, la densité totale de dommages évolue peu, indiquant ainsi qu'un niveau de saturation est atteint. Les dommages résiduels peuvent alors provenir de l'impact de l'incorporation d'arsenic dans le cristal par déformation du réseau cristallin autour de celui-ci. Une évolution au niveau local semble tout de même avoir lieu entre 1 h et 5 h puisque la forme des profils de dommages respectifs évolue.

Le profil de dommages obtenu après une heure de recuit est de nouveau représenté Figure 3.10, accompagné du profil de concentration d'arsenic mesuré par SIMS pour le même échantillon. Ce dernier présente un pic centré à 150 nm qui a très peu évolué lors du recuit. Ce pic statique présente un épaulement s'étendant jusqu'à 800 nm, montrant ainsi que le recuit provoque la diffusion d'une partie de l'arsenic. Le profil de dommages et le profil de concentration sont représentés en échelle logarithmique afin de mettre en évidence la correspondance en profondeur du maximum de dommages et du pic statique. Cette correspondance spatiale pourrait s'expliquer par la formation de agrégats incorporant de l'arsenic. La présence de tels agrégats permettrait d'expliquer le maximum dans le profil de dommages mais aussi l'observation d'un pic statique d'arsenic. De tels agrégats peuvent en effet être suffisamment stables thermiquement pour ne pas être dissociés lors du recuit et assez volumineux pour ne pas diffuser facilement.

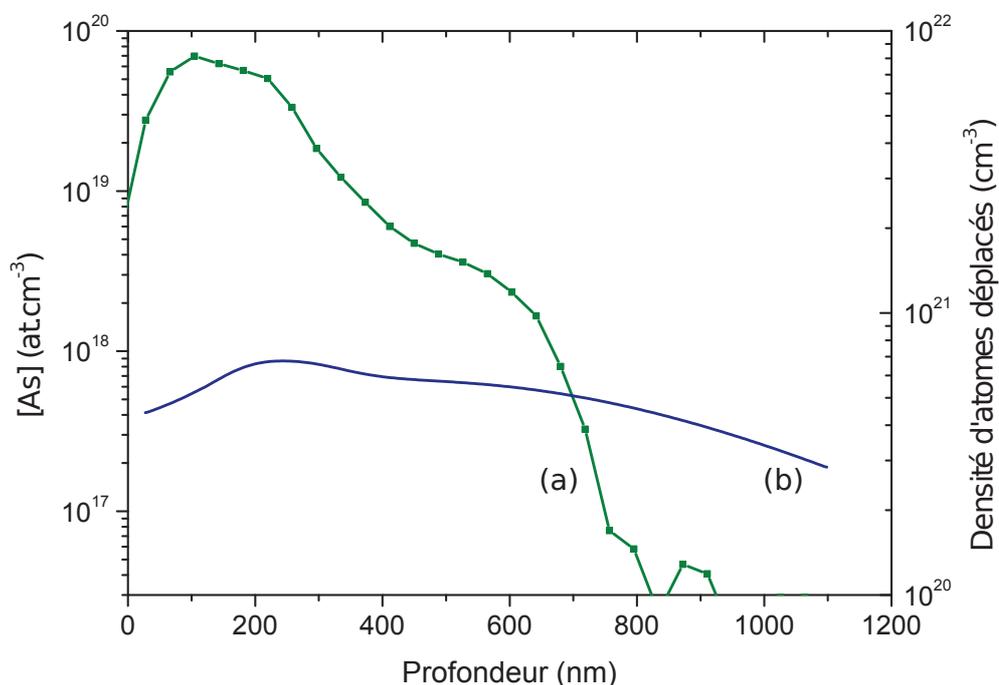


Figure 3.10 – Profil de concentration d'arsenic (a) et densité d'atomes déplacés (b) pour une couche EPL de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ implantée avec une dose d'arsenic de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² à 360 keV et recuite 1 h.

3.2.2 Microstructure des échantillons recuits

L'évolution des profils de dommages en fonction du temps semble indiquer la formation d'agrégats impliquant l'arsenic. L'étude de la microstructure par microscopie électronique en transmission permet de confirmer ces interprétations.

La Figure 3.11 rassemble des images caractéristiques de la zone implantée pour chaque condition de recuit. La surface de l'échantillon est visible en haut de chaque

image. Toutes ces observations ont été réalisées par BF-STEM selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$ afin de visualiser les défauts étendus. L'image obtenue sur un échantillon non recuit est également présentée (a). Cette dernière met en évidence la correction importante des défauts réalisée dès le recuit de 30 s. En effet, plus aucun contraste, lié à la présence de défauts étendus, n'est visible pour l'échantillon ayant subi le recuit le plus court (b). Les nombreux défauts visualisés avant recuit semblent assez mobiles pour être totalement corrigés. Pour le recuit intermédiaire, aucun défaut étendu n'est observé (c). On notera cependant la présence de faibles contrastes circulaires qui pourraient signaler la présence d'agrégats. L'échantillon qui a été recuit le plus longtemps (d) présente une densité de dislocations assez importante pour que plusieurs d'entre elles soient visibles sur une même lame. Les contrastes circulaires déjà observés pour le recuit intermédiaire sont également présents.

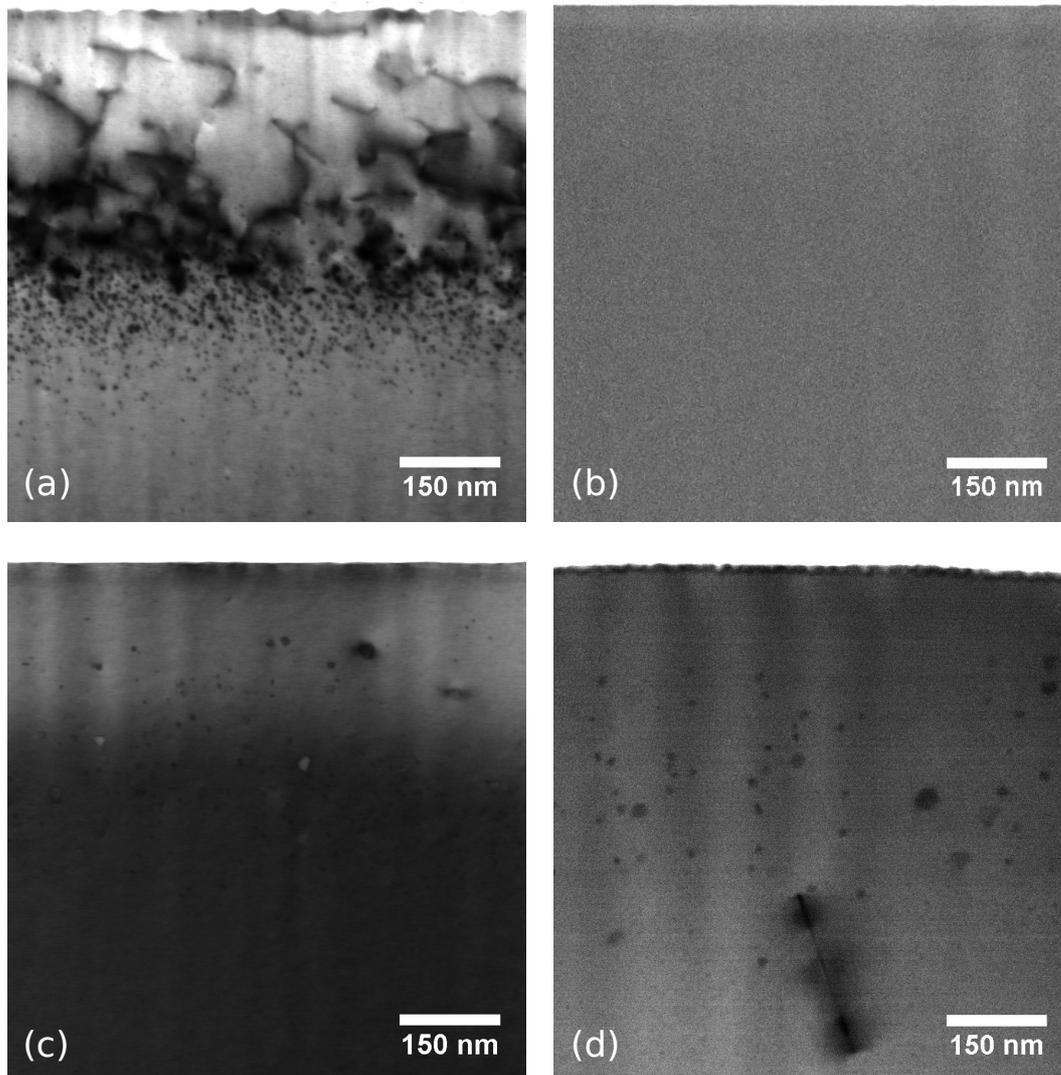


Figure 3.11 – Images BF-STEM selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$ d'une couche EPL de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$, implantée avec une dose d'arsenic de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ à 360 keV, suivant le temps de recuit : (a) non recuit ; (b) recuit de 30 s ; (c) recuit de 1 h ; (d) recuit de 5 h.

Les échantillons présentés Figure 3.11 ont également été étudiés par STEM-EDX selon la méthodologie présentée section 2.5.2. Comme nos conditions d'analyse sont limitées par la dégradation des échantillons sous le faisceau d'électrons, seules des concentrations d'arsenic supérieures à 0,5 % atomique sont détectables sans endommager l'échantillon. Pour la dose étudiée, le maximum de concentration en arsenic est de 0,3 % atomique. De façon cohérente avec ces considérations, l'échantillon non recuit ne présente pas de signal d'arsenic distinguable du bruit. Il en est de même pour l'échantillon recuit 30 secondes. Par contre, les échantillons recuits 1 ou 5 heures présentent localement des concentrations d'arsenic bien supérieures à cette limite de

sensibilité. La Figure 3.12 met en évidence ces observations en présentant les cartographies chimiques de l'arsenic, réalisées sur les échantillons recuits 1 h (a) et 5 h (b). Dans les deux cas, la surface de l'échantillon constitue la limite supérieure de l'image. Sur ces dernières, un pixel rouge indique une concentration d'arsenic supérieure à 0,5 %. Cette représentation met en évidence la formation d'agrégats nanométriques riches en arsenic. Pour le recuit d'une heure, les agrégats d'arsenic sont observés entre 100 et 400 nm avec un maximum localisé autour de 150 nm. La taille des agrégats observés varie entre 5 et 20 nm. Pour 5 h de recuit, des agrégats de tailles similaires sont observés entre 210 et 460 nm de profondeur. La Figure 3.13 montre des agrégats présents bien plus proches de la surface que 210 nm pour un recuit de 5 h. Ainsi, la répartition en taille et en profondeur des agrégats est proche entre les deux recuits. Cette évolution limitée semble indiquer que ces agrégats évoluent peu une fois formés et stabilisent l'As qui ne participe plus au processus de diffusion. On notera que ces complexes ont été mis en évidence également pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, avec une répartition en taille et en profondeur des agrégats tout à fait semblable.

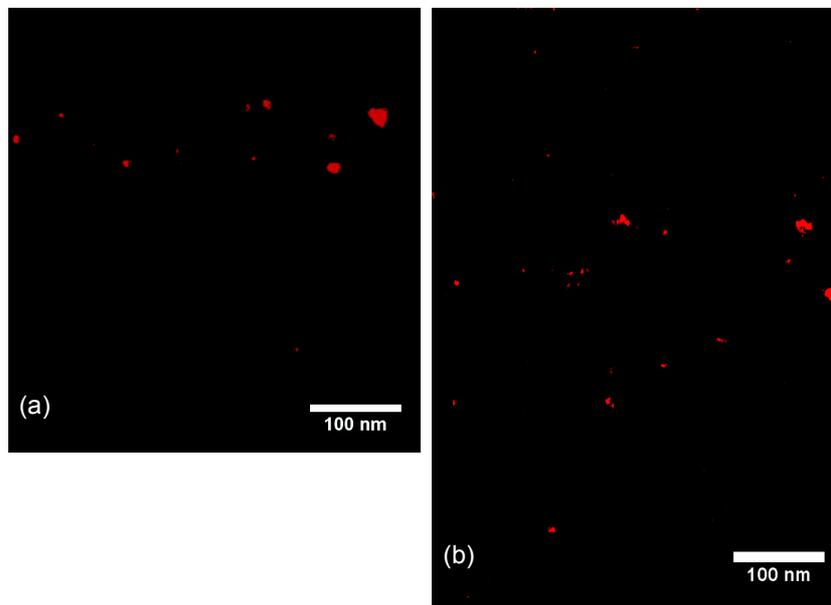


Figure 3.12 – Cartographies chimiques de concentration d'arsenic par STEM-EDX utilisant la raie K-alpha pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$, suite à l'implantation d'arsenic à 360 keV à une dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² et recuit 1 h (a) ou 5 h (b).

La Figure 3.13 permet de lier les contrastes circulaires observés, Figure 3.11 pour l'échantillon recuit 5 h, avec les agrégats mis en évidence par cartographie chimique. De plus, la localisation des agrégats pour le temps de recuit intermédiaire correspond au pic de dommages mesuré par RBS ainsi qu'au pic statique d'arsenic du profil SIMS, présentés en Figure 3.10. Ce sont donc bien ces agrégats qui expliquent les dommages observés ainsi que l'absence de diffusion de l'arsenic dans cette zone.

Pour le recuit le plus court, la densité de dommages observée sur le profil de dommages, n'est liée ni à la présence de défauts étendus, ni à la présence d'agrégats. Il semble donc que ces dommages soient liés à la présence d'une importante concentration de défauts ponctuels ou d'agrégats de taille trop réduite pour être observés par microscopie.

Il faut noter ici que de nombreux auteurs ont montré que l'activation électrique du dopant arsenic devient impossible au-delà d'une concentration de 2.10^{18} at.cm⁻³ [19, 77]. Ces observations sont basées sur l'étude du dopage uniforme lors de la croissance par EJM de couches de CdHgTe de compositions LWIR ou MWIR. Cette limite supérieure de dopage est généralement expliquée par la limite de solubilité de l'arsenic dans CdHgTe et donc par la formation d'agrégats d'arsenic. Ces agrégats ont été indirectement mis en évidence par EXAFS et définis comme des verres de As₂Te₃ [31]. Nos études viennent donc confirmer la formation d'agrégats pour des concentrations élevées d'arsenic en apportant la première visualisation directe.

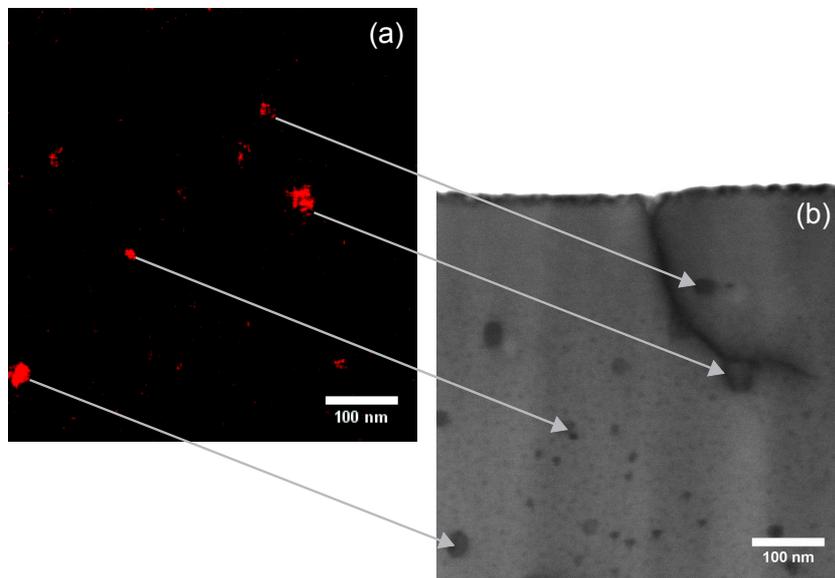


Figure 3.13 – Cartographie chimique réalisée par STEM-EDX (a) et image BF-STEM selon un axe de zone $\langle 211 \rangle$ de la même zone (b) d'un échantillon de Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te, suite à l'implantation d'arsenic à 360 keV à une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² et recuit 5 h.

La corrélation des résultats obtenus par différentes techniques nous a donc permis de mettre en évidence une correction rapide de la plupart des dommages induits par l'implantation ionique. Nos conditions de recuit permettent de retrouver une bonne qualité cristalline.

Les études par BF-STEM et RBS-c sont très complémentaires. La diminution progressive de la densité de dommages avec le temps de recuit correspond au contraire à l'observation d'une densité de plus en plus importante de défauts étendus par BF-STEM. Ces observations peuvent être expliquées par une évolution du type de

défauts présents en fonction du temps de recuit. Ainsi, les défauts sont principalement de nature ponctuelle pour un recuit très court. Les recuits de plus longue durée vont leur permettre de se recombinaison pour former des défauts étendus.

Les études menées par STEM-EDX ont permis la première observation expérimentale d'agrégats riches en arsenic à partir d'une heure de recuit. Leur localisation en profondeur est cohérente avec le maximum du profil de défauts obtenus par RBS-c. De plus, ces agrégats semblent stables et permettent d'expliquer qu'une partie de l'arsenic implanté ne participe pas au processus de diffusion.

3.3 Diffusion de l'arsenic lors du recuit d'activation

Nous avons pu voir lors de la partie précédente que le recuit utilisé pour activer l'arsenic est également responsable de sa diffusion. Ce phénomène joue un rôle fondamental dans le processus de réalisation du composant final en définissant le profil de concentration du dopant, et par suite la localisation de la jonction p-n.

Nous avons choisi une approche descriptive du phénomène de diffusion afin d'identifier les paramètres clés du processus de diffusion. La première section est consacrée à un bref état des connaissances afin de situer nos travaux. Nous verrons ensuite l'impact de la composition de l'alliage sur la diffusion de l'arsenic, avant de nous intéresser à l'influence des défauts induits par l'implantation ionique.

3.3.1 Revue de la littérature

Le coefficient de diffusion de l'arsenic dans CdHgTe, obtenu par Shaw pour une proportion de cadmium comprise entre 0,18 et 0,23, est donné par l'équation 3.2 en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ avec k_B la constante de Boltzmann en eV.K^{-1} et T la température de recuit en K. [78]. Cette estimation est basée sur le meilleur ajustement d'une loi de type Arrhenius sur un grand nombre de données expérimentales et pour des températures de recuit comprises entre 250 et 450 °C. Les recuits sont toujours réalisés sous pression saturante de mercure et les coefficients de diffusion obtenus pour des concentrations d'arsenic inférieures à $5.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$.

$$D_{As} = 1,26.10^{-4} \times \exp\left(-\frac{1,28 \pm 0,05}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

La caractéristique notable du coefficient de diffusion de l'arsenic est sa variation importante avec la pression de mercure. Le coefficient de diffusion augmente lorsque la pression de mercure diminue. Berding et Chandra ont proposé chacun un modèle permettant d'expliquer cette dépendance en se basant sur le modèle amphotère de l'arsenic dans CdHgTe [18, 79, 80]. Shaw passe en revue ces deux modèles et

détermine que, lors du processus de diffusion, c'est l'arsenic en site mercure qui est mobile selon un mécanisme assisté par lacunes de mercure [32].

Seul un auteur rapporte des études sur la diffusion de l'arsenic incorporé par implantation ionique [81, 73, 34, 82]. Les profils de diffusion obtenus présentent quatre composantes différentes. La composante la plus proche de la surface est interprétée comme une diffusion retardée liée à un effet de complexation de l'arsenic avec les défauts liés à l'implantation ionique. La seconde composante peut être modélisée par une gaussienne, permettant d'obtenir des valeurs de coefficient de diffusion, cohérentes avec le modèle de Shaw. Pour cette composante, les auteurs proposent un mécanisme de diffusion assisté par lacune de tellure dans lequel l'arsenic débute en site tellure. La présence d'arsenic en site tellure est justifiée par la présence d'une importante concentration de mercure interstitielle, induite par l'implantation ionique, qui permet de créer les conditions riches mercure favorisant l'incorporation de l'arsenic en site tellure. La troisième composante présente une diffusion accélérée qui dépend de la densité de dislocation du CdHgTe avant implantation. Les auteurs proposent dans ce cas une diffusion assistée par lacunes de mercure créées par la correction des boucles de dislocation. Enfin, une composante de court circuit est également observée lorsque le matériau présente des dislocations traversantes. Ces dernières semblent constituer des chemins de diffusion accélérés.

3.3.2 Processus de diffusion en fonction de la composition de l'alliage

La plupart des études rapportées dans la littérature concernent le $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$. Cette composition de l'alliage est très utilisée pour les applications et correspond à une sensibilité aux longueurs d'ondes de l'infrarouge lointain (LWIR). Nous avons choisi d'étudier des échantillons de composition proche ($x_{\text{Cd}} = 0,23$ que nous appellerons LWIR) afin de pouvoir comparer nos résultats à la littérature. Nous avons également étendu nos études aux compositions plus riches en cadmium, $x_{\text{Cd}} = 0,3$ et $x_{\text{Cd}} = 0,5$ correspondant respectivement à des sensibilités dans le moyen (MWIR) et le proche infrarouge (SWIR).

Ces trois types de couches ont été implantées à une dose de $2 \cdot 10^{15}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ et à une énergie de 360 keV. Les profils SIMS après implantation ont été mesurés pour chaque composition. Ces derniers étant identiques, seul celui obtenu pour la couche MWIR est présenté Figure 3.14. Cette figure présente également les profils réalisés après le recuit d'activation d'une heure, décrit en section 3.2. L'échantillon LWIR est présentée en rouge, le MWIR et vert et le SWIR en bleu. Pour chaque composition, deux composantes de diffusion sont observées : un pic statique, proche de la surface, et une composante de diffusion plus en profondeur visible, comme un épaulement du pic statique. Très proche de la surface, la concentration d'arsenic après recuit est notablement inférieure à la concentration visible sur le profil implanté. Cette observation met en évidence un phénomène d'exo-diffusion lors du recuit d'activation.

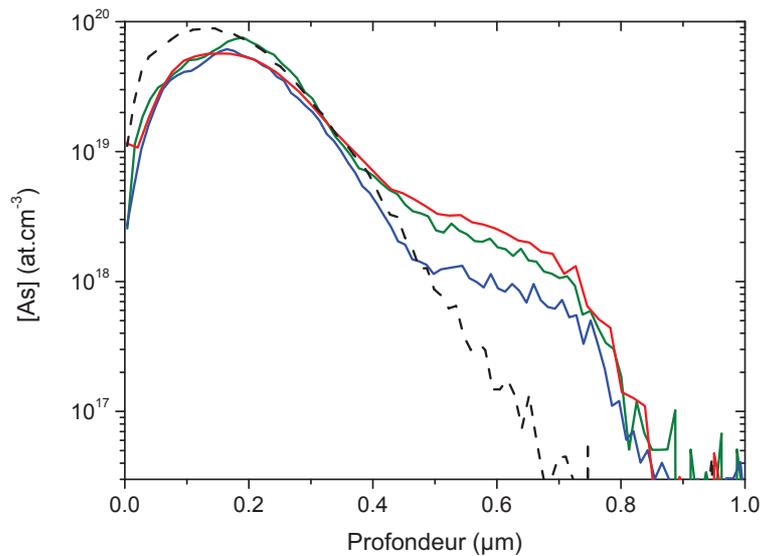


Figure 3.14 – Profils de concentration d'arsenic avant recuit pour une couche de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ (en pointillés noirs) et après recuit d'activation pour différentes compositions : $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ en rouge, $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ en vert et $\text{Cd}_{0,5}\text{Hg}_{0,5}\text{Te}$ en bleu. Dans tous les cas, les échantillons ont été implantés à 360 keV et à une dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻².

La présence du pic statique peut être expliquée, comme nous l'avons vu précédemment, par la formation d'agrégats pour des alliages LWIR et MWIR. Il est probable, au vu de ces profils, que la formation d'agrégats riches en arsenic explique également le pic statique observé pour l'échantillon SWIR.

La Figure 3.14 montre une nette différence entre les trois profils diffusés. La concentration à partir de laquelle l'arsenic est bloqué évolue de façon cohérente avec la composition de l'alliage. Ainsi, la limite entre l'arsenic bloqué et l'arsenic qui diffuse peut être estimée à $1,5 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻² pour l'échantillon SWIR, à $4 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻² pour le MWIR et à $5 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻² pour le LWIR. On notera que cette limite est d'autant plus élevée que la quantité de mercure dans la couche est importante. Cette observation semble indiquer la présence d'une limite de solubilité de l'arsenic dans l'alliage, qui dépend de la concentration de mercure. Cette limite influence les profils de diffusion qui présentent une concentration d'arsenic d'autant plus faible que la composition en mercure est faible. Ainsi, la quantité totale d'arsenic ayant diffusé est plus grande pour la couche LWIR que la couche SWIR. Cependant, la profondeur de diffusion est proche pour les trois compositions. Cette observation indique que la vitesse de diffusion est proche pour les trois compositions.

Nous avons alors cherché à vérifier l'hypothèse d'un lien entre la concentration de mercure et la solubilité de l'arsenic dans CdHgTe. Pour cela, nous avons réalisé la même étude pour une composition de $x_{\text{Cd}} = 1$. L'effet recherché étant lié à l'absence

de mercure, nous avons utilisé en pratique un échantillon de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, utilisé en temps normal comme substrat pour l'épitaxie de CdHgTe . La Figure 3.15 présente les profils de concentration d'arsenic réalisés avant et après recuit. Les deux profils sont confondus pour des profondeurs supérieures à $0,4 \mu\text{m}$. L'arsenic semble immobile dans cette zone. Pour les profondeurs inférieures, la concentration d'arsenic est significativement inférieure après recuit. L'arsenic est donc mobile dans cette zone et peut diffuser vers l'extérieur de la couche. Cette zone de mobilité correspond à la profondeur de pénétration du mercure lors du recuit qui est réalisé sous pression saturante de mercure. La présence de mercure est mise en évidence par le profil bleu de la Figure 3.15. Ce profil est non quantifié et apparaît donc en nombre de coups par seconde sur l'ordonnée de droite. La présence de mercure permet d'expliquer la mobilité de l'arsenic observée proche de la surface. Cette mobilité de l'arsenic semble donc conditionnée à la présence de mercure, confirmant l'absence de diffusion de l'arsenic en l'absence de mercure dans le cristal. Au vu de ces résultats, l'hypothèse d'une diffusion de l'arsenic en site tellure assistée par lacunes tellure semble peu probable.

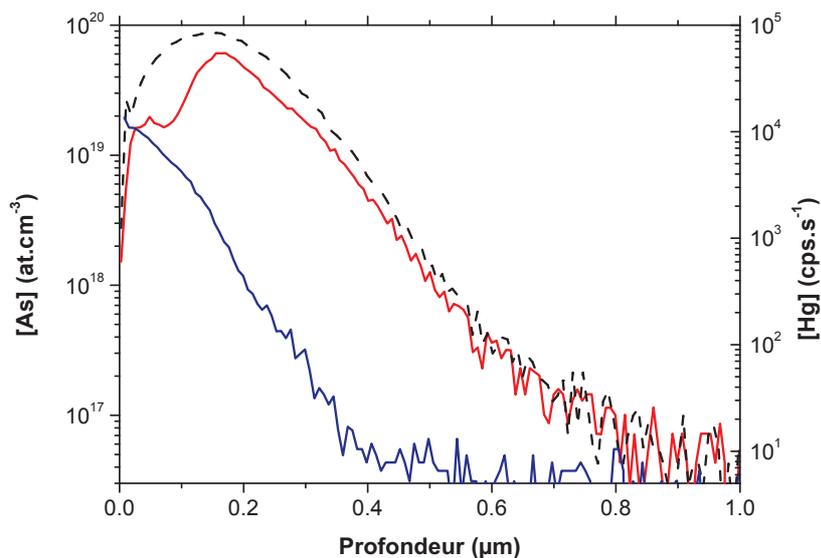


Figure 3.15 – Profils de concentration d'arsenic avant recuit pour une couche de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, (en pointillés noirs) et après recuit d'activation en rouge. En bleu, le signal de mercure obtenu en nombre de coups par seconde.

Dans le but d'étudier de façon plus quantitative la diffusion, le coefficient de diffusion de l'arsenic a été estimé, en supposant que la partie d'arsenic qui diffuse suit la deuxième loi de Fick. Cette hypothèse implique que le coefficient de diffusion est constant et indépendant de la concentration d'arsenic. Ainsi le gradient de concentration doit être le seul moteur de la diffusion [83]. Pour l'implantation ionique,

nous sommes dans le cas d'une source de diffusion limitée. Et la redistribution de l'arsenic suit une évolution gaussienne. Dans ce cas, la longueur de diffusion est définie comme la profondeur à laquelle la concentration du profil initial (C_0) a été divisée par $\exp(1)$ dans le profil diffusé. D'autre part, la longueur de diffusion x_{ld} est également définie par la relation suivante :

$$x_{ld} = 2\sqrt{D_{As}.t} \quad (3.3)$$

Où D_{As} est le coefficient de diffusion de l'arsenic en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ et t le temps de recuit en secondes. Il est donc possible de déterminer expérimentalement la longueur de diffusion et ainsi estimer D_{As} par la relation 3.3.

Ces approximations nous permettent d'estimer simplement le coefficient de diffusion pour la composante non bloquée des trois profils présentés Figure 3.14. Afin d'assurer la validité de nos hypothèses, le coefficient de diffusion a été calculé pour différentes valeurs de C_0 . De façon cohérente avec le modèle utilisé, toutes les valeurs obtenues sont très similaires, assurant un coefficient de diffusion constant avec la concentration d'arsenic. Les valeurs obtenues pour chaque composition sont présentées par la Figure 3.16 en fonction de la composition x_{Cd} . Chaque valeur présentée est constituée de la moyenne des estimations obtenues pour les différents C_0 et l'erreur est estimée par les dispersion des valeurs de D_{As} .

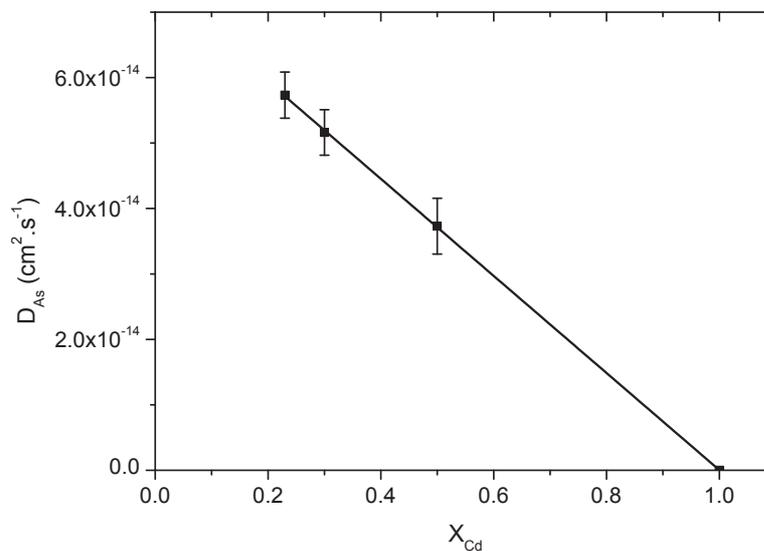


Figure 3.16 – Evolution du coefficient de diffusion de l'arsenic en fonction la composition en cadmium de l'alliage CdHgTe.

Le coefficient de diffusion obtenue pour la couche LWIR est en accord avec le modèle de diffusion de Shaw, qui prévoit une valeur de $6,2.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. La représentation

graphique de la Figure 3.16 permet de mettre en évidence une évolution linéaire de D_{As} avec la quantité de cadmium dans l'alliage. La diminution de la quantité de mercure dans l'alliage semble donc entraîner une diminution du coefficient de diffusion. Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse d'une diffusion de l'arsenic en site mercure, assistée par lacunes de mercure [32].

3.3.3 Influence des dommages d'implantation ionique

Nous allons maintenant nous intéresser au rôle des dommages d'implantation dans le processus de diffusion, en étudiant l'influence d'un recuit basse température, du temps de recuit et de la dose d'implantation. Nous verrons également le comportement de la diffusion pour un échantillon dopé directement lors de la croissance.

3.3.3.1 Recuit basse température

Nous avons vu en section 3.1.1 que l'implantation ionique d'arsenic crée des défauts actifs électriquement mais également de nombreux défauts étendus. Nous avons également vu précédemment que ces défauts étendus sont rapidement corrigés lorsque le recuit est réalisé dans la gamme de température 400-450 °C. Dans l'optique de comprendre l'impact de ces dommages sur la diffusion, nous avons réalisé un recuit de 5 jours à 200 °C. Ce recuit est dédié à la réorganisation des dommages d'implantation. En particulier, Bubulac a montré qu'un recuit basse température permet de faire diffuser de façon significative les défauts actifs électriquement [69]. Nous verrons ensuite l'impact de cette réorganisation sur les processus de diffusion lors du recuit d'activation.

Ces études ont été réalisées sur des échantillons de $Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te$ réalisés par EPL au sein du laboratoire. Deux doses ont été étudiées, 2.10^{14} et 2.10^{15} at.cm⁻² pour une énergie d'implantation de 360 keV. L'évolution des défauts étendus est présentée Figure 3.17 pour la dose de 2.10^{15} at.cm⁻² et Figure 3.18 pour la dose de 2.10^{14} at.cm⁻². Dans ce cas, les images ont été réalisées par BF-STEM à 30 keV dans un microscope Hitachi S-5500.

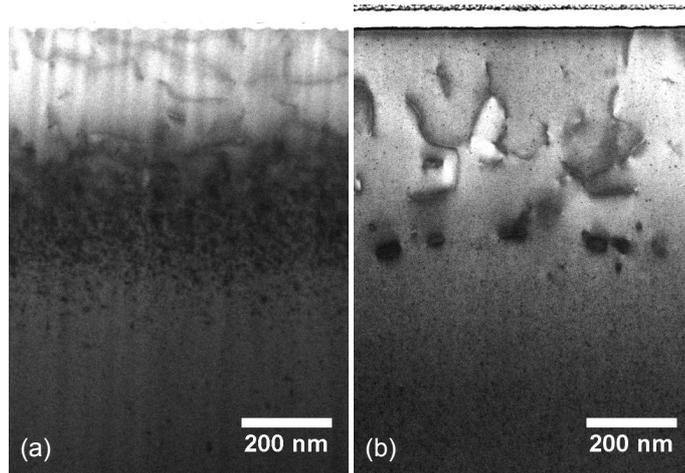


Figure 3.17 – Images BF-STEM à 30 keV d'échantillons de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ implantés à une énergie de 360 keV et une dose d'arsenic de 2.10^{15} at.cm^{-2} avant (a) et après (b) un recuit de 5 jours à 200 °C.

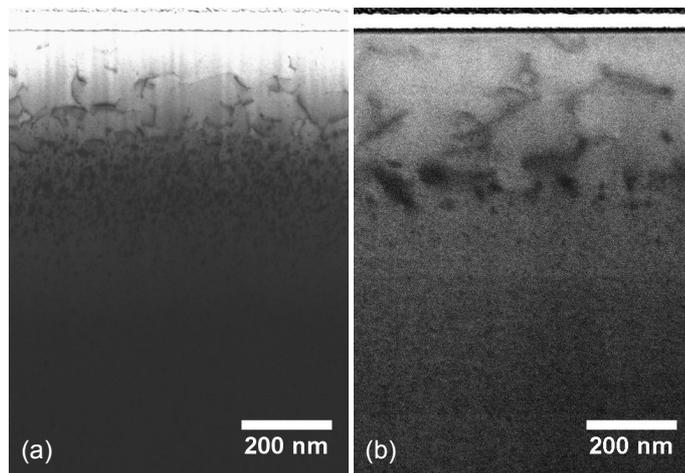


Figure 3.18 – Images BF-STEM à 30 keV d'échantillons de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ implantés à une énergie de 360 keV et une dose d'arsenic de 2.10^{14} at.cm^{-2} avant (a) et après (b) un recuit de 5 jours à 200 °C.

Pour les deux doses étudiées, la répartition en profondeur des défauts étendus a peu évolué avec le recuit. Par contre, la taille des boucles de dislocations observées en profondeur est clairement augmentée. Ces dernières semblent donc s'agglomérer lors du recuit. Une réorganisation des défauts étendus est donc bien obtenue avec ces conditions de recuit.

La Figure 3.19 présente en rouge les profils SIMS obtenus sur les échantillons ayant subi le recuit basse température. Les profils sont confondus avec ceux obtenus après

implantation, présentés en pointillés noirs. Le recuit basse température ne permet donc pas de faire diffuser l'arsenic.

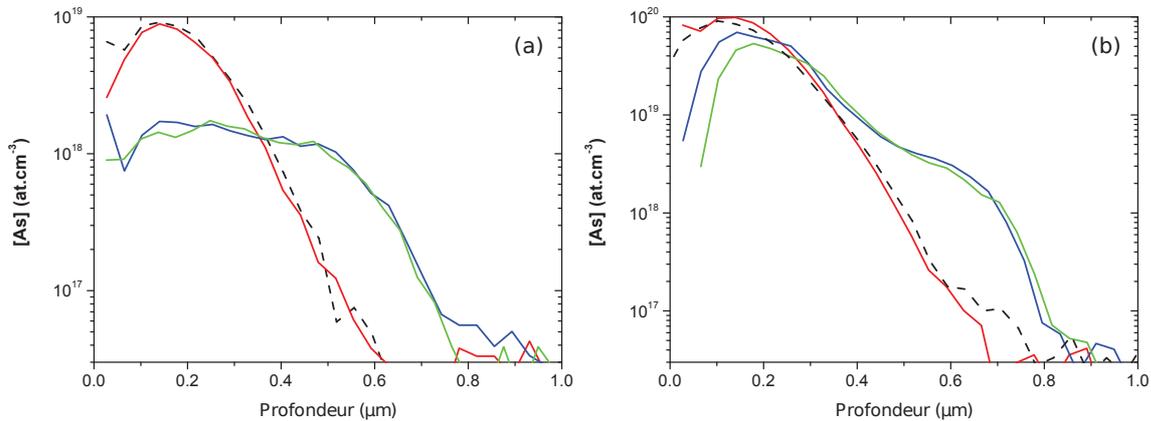


Figure 3.19 – Profils de concentration de l'arsenic pour une couche de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ implantés à 360 keV et à une dose de 2.10^{14} (a) ou 2.10^{15} at.cm^{-2} (b) pour différent recuits : non recuit en pointillés noirs ; recuit 5 jours à 200 °C en rouge ; recuit d'activation d'une heure en bleu et recuit d'activation précédé du recuit de 5 jours à 200 °C en vert.

Les profils verts présentent le comportement de l'arsenic lorsque le recuit d'activation est précédé du recuit basse température. Les profils bleus indiquent à titre de comparaison les profils obtenus après le recuit d'activation seul. Très peu de différences sont observées pour ces deux configurations de recuit. Les profils peuvent être considérés comme confondus sauf près de la surface. En effet, pour des profondeurs inférieures à $0,2 \mu\text{m}$, une importante baisse de la concentration est observée, en particulier pour la dose la plus élevée, dans le cas où l'activation est précédée du recuit basse température. L'exo-diffusion semble donc exacerbée par le recuit basse température. La réorganisation des défauts étendus, présents en surface, peut créer des chemins de diffusion accélérée. Sur le même principe, Bubulac décrit la présence d'une composante de diffusion accélérée comme liée à une densité importante de dislocations traversantes dans le matériau [81]. Par ailleurs, le processus de diffusion ne semble pas impacté par la réorganisation des dommages induite par le recuit à basse température.

3.3.3.2 Influence de la dose

L'étude des dommages d'implantation, exposée en section 3.1, met en évidence une modification importante de la quantité, mais aussi de la nature des défauts d'implantation ionique. Nous avons utilisé cet effet pour étudier l'impact des défauts sur la diffusion de l'arsenic. Nous avons réalisé ces études sur échantillons de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$. Trois doses, d'arsenic différentes, 5.10^{13} , 2.10^{14} et 2.10^{15} at.cm^{-2} , ont été étudiées pour une énergie d'implantation de 360 keV.

Nous avons décrit le comportement multi composante de la diffusion pour la dose la plus élevée dans la section 3.3.2. La Figure 3.19 présente le profil de diffusion obtenu pour la doses de 2.10^{14} at.cm⁻². La composante bloquée n'est plus présente pour cette dose. Cet échantillon a également été étudié par STEM-EDX selon la méthodologie présentée section 2.5.2. Aucun complexe riche en arsenic n'a pu être mis en évidence contrairement au cas de la dose de 2.10^{15} at.cm⁻². La Figure 3.22 présente en rouge le profil de diffusion pour la doses de 5.10^{13} at.cm⁻². De la même façon que la dose intermédiaire, la composante statique de la diffusion n'est plus observée. Ces différentes observations tendent à confirmer que le pic statique est lié à la limite de solubilité de l'arsenic dans le CdHgTe.

Nous avons également estimé les coefficients de diffusion D_{As} pour les trois doses, selon la méthodologie présentée section 3.3.2. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 3.1. Chaque valeur présentée représente la moyenne des estimations obtenues pour les différents C_0 . Dans tous les cas, la dispersion des valeurs de D_{As} est inférieure à 2.10^{-15} cm².s⁻¹.

Dose (at.cm ⁻²)	5.10^{13}	2.10^{14}	2.10^{15}
D_{As} (cm ² .s ⁻¹)	$1,2.10^{-14}$	$4,2.10^{-14}$	$5,8.10^{-14}$

Table 3.1 – Valeurs des coefficients de diffusion de l'arsenic pour les différentes doses étudiés.

Une augmentation significative de D_{As} avec l'augmentation de la dose est obtenue. En particulier, le coefficient de diffusion est augmenté de près d'un facteur 5 entre la dose la plus faible et la plus importante. Pour ces deux doses, nous avons vu une grande différence du type de défauts présents après implantation mais également une évolution en profondeur de ces derniers. En particulier, pour la dose 5.10^{13} at.cm⁻², le maximum des dommages d'implantation était centré sur le maximum de concentration d'arsenic à 150 nm sous la surface. Cette correspondance en profondeur pourrait expliquer une diminution du coefficient de diffusion. De plus, toujours pour la dose de 5.10^{13} at.cm⁻², nos études par RBS-c ont montré que les défauts sont majoritairement de type interstitiel à 120 nm de profondeur. L'interaction de ces défauts et de l'arsenic mobile peut expliquer la diminution du coefficient de diffusion de l'arsenic.

3.3.3.3 Influence du temps de recuit

Nous avons étudié la diffusion selon trois temps de recuit différents : 30 s, 1 h et 5 h. Nous nous sommes intéressés à ces trois temps de recuit pour les doses de 5.10^{13} et 2.10^{14} at.cm⁻². Seuls les recuit de 1h et 5h ont été réalisés pour la dose de 2.10^{15} at.cm⁻². Ces études ont été réalisées pour des compositions LWIR et MWIR.

Les Figures 3.20, 3.21 et 3.22 présentent respectivement l'ensemble des profils réalisés pour les doses 2.10^{15} , 2.10^{14} et 5.10^{13} at.cm⁻². Les couches MWIR sont représentées

en vert et les LWIR en rouge. Pour les deux doses étudiées, le recuit de 30 secondes n'induit pas de diffusion visible.

Pour les doses de 2.10^{14} et 2.10^{15} at.cm⁻², les coefficients de diffusion ont été estimés, selon la méthodologie décrite section section 3.3.2, pour les couches LWIR et MWIR recuites 1 h et 5 h. Les valeurs obtenues pour les deux temps de recuit sont sensiblement identiques et correspondent donc aux valeurs déjà présentées.

Pour la dose de 5.10^{13} at.cm⁻², les coefficients de diffusion ont été estimés pour 1 h et 5 h de recuit, respectivement sur les échantillons LWIR et MWIR. La valeur obtenue pour une heure est présentée dans la partie précédente. Pour 5 h, le coefficient obtenu a sensiblement la même valeur. Ainsi, pour les trois doses étudiées, le coefficient D_{As} est identique pour les deux temps de recuit. D_{As} est donc constant dans le temps et avec la concentration d'arsenic, dans les conditions étudiées.

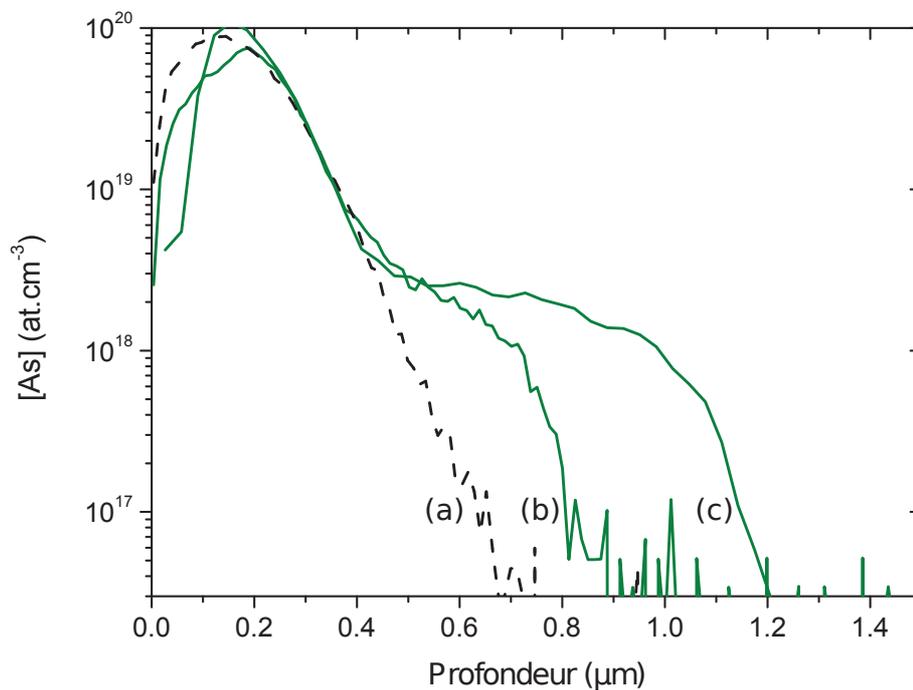


Figure 3.20 – Profils de concentration d'arsenic pour une couche de Cd_{0,3}Hg_{0,7}Te implantés à 360 keV et à une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² suivant le temps de recuit : (a) non recuit ; (b) recuit 1 h ; (c) recuit 5 h.

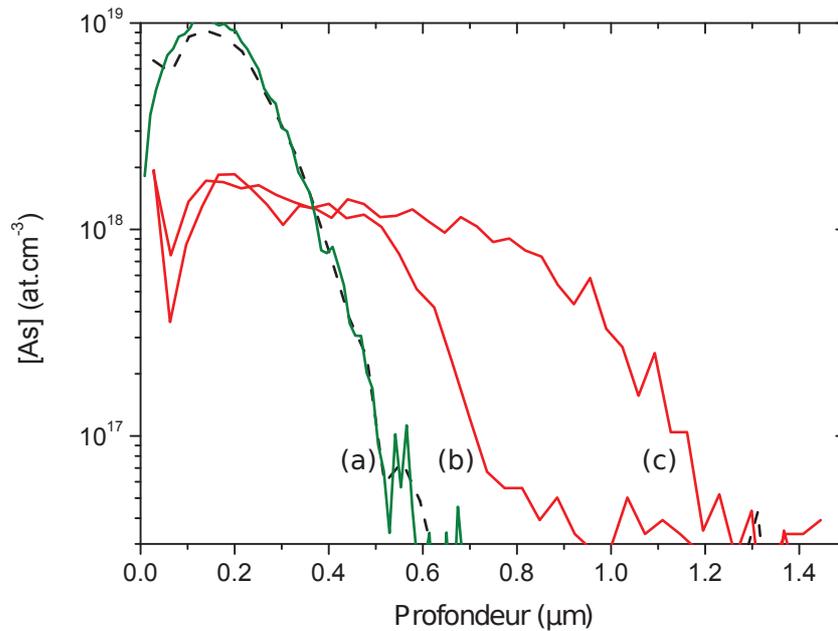


Figure 3.21 – Profils de concentration d'arsenic pour une couche de $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ ou de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, respectivement en rouge et en vert implantés à 360 keV et à une dose de 2.10^{14} at.cm $^{-2}$ suivant le temps de recuit : (a) non recuit et recuit 30 s ; (b) recuit 1 h ; (c) recuit 5 h.

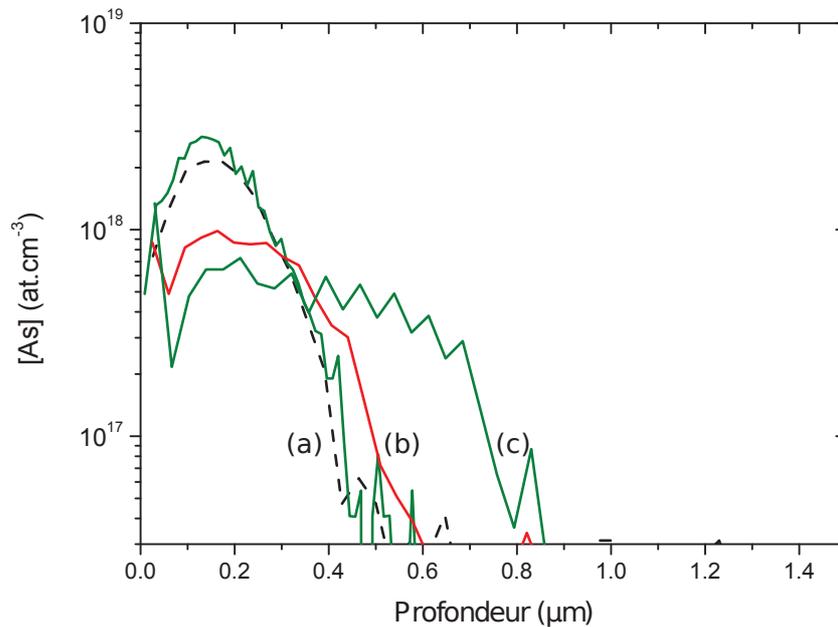


Figure 3.22 – Profils de concentration d'arsenic pour une couche de $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ ou de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, respectivement en rouge et en vert implantés à 360 keV et à une dose de 5.10^{13} at.cm $^{-2}$ suivant le temps de recuit : (a) non recuit et recuit 30 s ; (b) recuit 1 h ; (c) recuit 5 h.

3.3.3.4 Incorporation lors de la croissance

Toujours dans le but de mettre à jour l'influence des défauts d'implantation sur la diffusion, nous avons réalisé une couche de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ par EJM. Dans ce cas, l'incorporation du dopant est réalisée directement lors de la croissance sur le dernier micron. Cet échantillon a ensuite été recuit, toujours selon la même procédure, pendant 1 h. Les profils de concentration d'arsenic obtenus avant et après recuit sont présentés Figure 3.23.

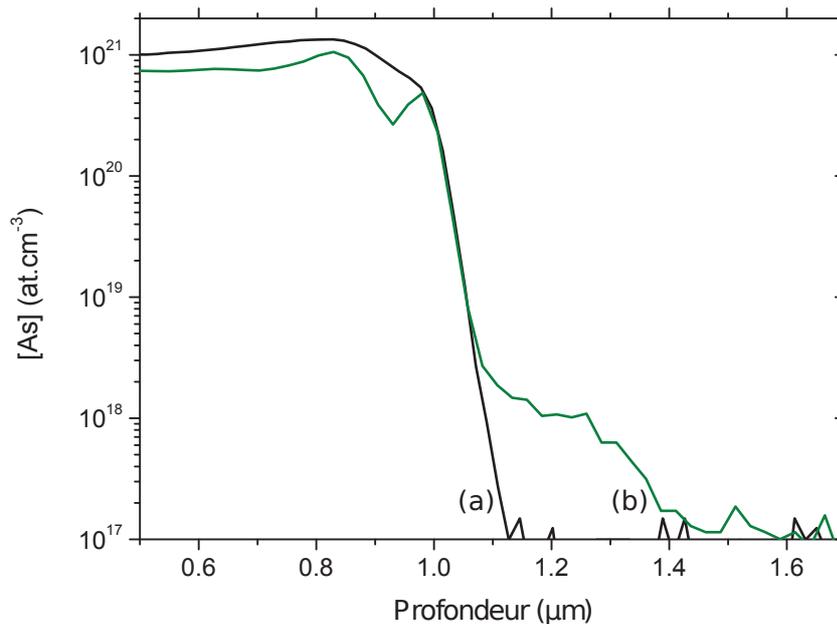


Figure 3.23 – Profils de concentration d'arsenic pour une couche de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ dopée lors de la croissance par EJM, suivant le temps de recuit : (a) non recuit ; (b) recuit 1 h.

Le profil de diffusion montre, de façon similaire à ce qui est observé pour les échantillons implantés, une absence de diffusion pour des concentrations supérieures à $4 \cdot 10^{18}$ at.cm^{-3} . Ces observations confirment donc l'hypothèse d'une limite de solubilité. Les dommages d'implantation ne semblent pas influencer cette limite.

La présence de défauts ne peut cependant pas être totalement exclue pour cet échantillon. En effet, des niveaux d'incorporation proches de $1 \cdot 10^{21}$ at.cm^{-3} dégradent généralement la qualité cristalline. La Figure 3.24 présente une image BF-STEM de la zone dopée. De nombreuses dislocations, mais également des macles, sont observées dans la zone dopée.

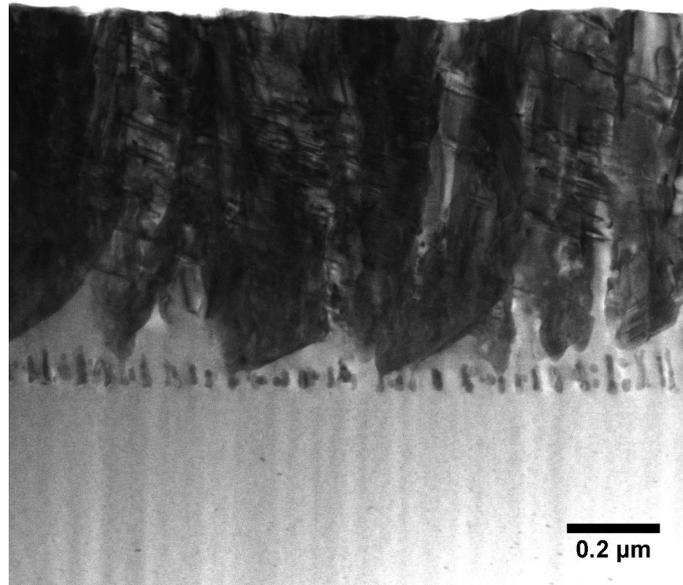


Figure 3.24 – Image BF-STEM selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, issue d'une couche de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ dopée lors de la croissance par EJM.

Le coefficient de diffusion a été estimé de façon similaire aux parties précédentes. Cependant, dans ce cas, l'épaisseur de matériau dopé est suffisamment importante pour considérer la source de diffusion infinie. La redistribution de l'arsenic est alors décrite par une fonction erreur complémentaire ($\text{erfc}(x)$). Dans ce cas, la longueur de diffusion est définie par la profondeur à laquelle la concentration C_0 du profil initial a été multipliée par $\text{erfc}(1)$ dans le profil diffusé. La relation 3.3 est à nouveau utilisée pour estimer D_{As} . Cette méthode nous permet d'obtenir la valeur de $5,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, avec une dispersion de $6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en parfait accord avec la valeur obtenue pour la même composition, dans le cas où l'arsenic est implanté à une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.3.3.5 Conclusion partielle

Pour conclure, nous avons mis en évidence un lien direct entre la quantité de mercure dans l'alliage et le coefficient de diffusion. Ce dernier est d'autant plus élevé que la quantité de mercure est élevée. Ces observations confirment le mécanisme de diffusion proposé par Shaw [32]. Celui-ci propose la diffusion de l'arsenic en site mercure, assisté par lacunes de Hg.

Les dommages d'implantation semblent responsables d'une diminution du coefficient de diffusion pour les doses d'implantation de $5 \cdot 10^{13}$ et $2 \cdot 10^{14} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette diminution pourrait provenir de l'interaction de l'arsenic mobile avec les défauts de type interstitiel. Pour la dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$, notre estimation du coefficient de diffusion de l'arsenic est en accord avec le modèle de diffusion de Shaw. Pour cette dose,

la diffusion de l'arsenic ne semble donc pas impactée par la présence de dommages d'implantation.

Ces travaux ont permis d'identifier les principaux paramètres influençant la diffusion de l'arsenic implanté dans CdHgTe. Ils constituent ainsi la base indispensable pour la modélisation de la diffusion de l'arsenic. De plus, nous avons également mis en évidence la limite de solubilité de l'arsenic pour les trois compositions de l'alliage CdHgTe les plus utilisées. Ces informations permettent notamment de fixer une limite haute de concentration de dopant arsenic pour ces différents alliages.

3.4 Mesures électriques

Les propriétés électriques des échantillons dopés par implantation ionique ont été caractérisées par mesure MEMSA. Nous nous sommes intéressés aux échantillons de composition LWIR et MWIR, implantés à une dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻². Ces échantillons ont subi le recuit d'activation d'une heure, suivi d'un recuit de 3 heures à 200 °C, toujours sous pression saturante de mercure.

Ce second recuit est utilisé pour révéler le dopage de type p lié à l'arsenic, en abaissant le niveau de lacunes de mercure. Un échantillon témoin, non implanté, est également présent lors de ces recuits, afin de vérifier que les lacunes de mercure sont bien comblées dans ces conditions. La méthode Van der Paw classique a été utilisée sur cet échantillon, démontrant un comportement électrique moyen de type n. Ce recuit permet donc bien de combler suffisamment de lacunes pour retrouver le niveau d'impuretés résiduelles. Pour rappel, toutes nos études ont été réalisées sur des couches dopées par indium lors de la croissance à un niveau $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻², afin de contrôler le niveau de dopage résiduel de type n.

Nous avons vu précédemment que l'arsenic implanté est présent jusqu'à environ 800 nm de profondeur. Plus profondément et dans ces conditions de recuit, le comportement électrique de type n est révélé. Il faut alors préciser que la mesure MEMSA n'est pas prévue pour mesurer une configuration électrique de type bicouche p sur n. En effet, le système ne peut alors plus être considéré comme étant à l'équilibre. Cette structure de diode peut perturber la mesure du coefficient de Hall.

En pratique, le traitement MEMSA pour la couche LWIR, réalisé à 77 K, permet d'obtenir le spectre présenté Figure 3.25. Les pics, centrés respectivement aux mobilités de $3,7 \cdot 10^4$ et $1,1 \cdot 10^5$ cm².V⁻¹.s⁻¹, sont cohérents avec le dopage indium. Par contre, le pic d'électron centré à $6,3 \cdot 10^1$ cm².V⁻¹.s⁻¹ n'est pas physique. Ce type de mobilité est attendu pour les trous liés au dopant arsenic.

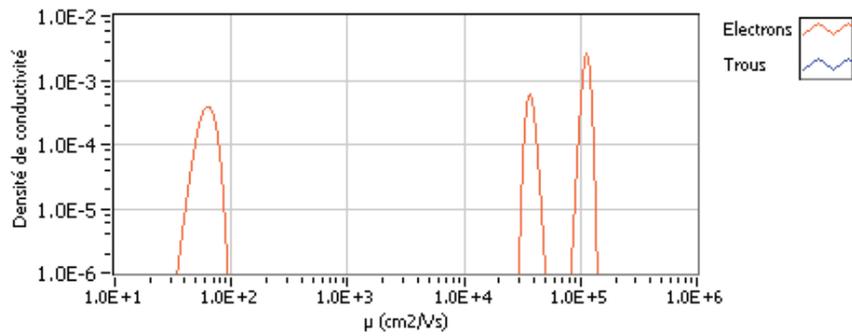


Figure 3.25 – Densité de conductivité en fonction de la mobilité obtenue par mesure MEMSA sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$, réalisé par EPL et dopé par incorporation d'indium lors de la croissance et par implantation ionique d'arsenic à une énergie de 360 keV et une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Le résultat obtenu dans les mêmes conditions pour un second échantillon de même composition est présenté Figure 3.26. Les deux pics de forte mobilité sont à nouveau attribués aux électrons. Les mobilités de ces deux pics sont très proches de celles obtenues précédemment. Le pic de faible mobilité est, cette fois-ci, attribué aux trous de façon cohérente avec le dopage par arsenic.

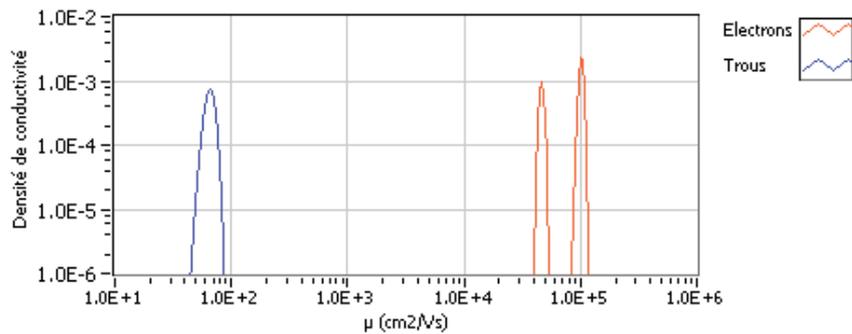


Figure 3.26 – Densité de conductivité en fonction de la mobilité obtenue par mesure MEMSA sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$, réalisé par EPL et dopé par incorporation d'indium lors de la croissance et par implantation ionique d'arsenic à une énergie de 360 keV et une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Dans cette configuration, il ne semble donc pas possible de déterminer de façon fiable la nature des porteurs de faible mobilité. Cette incertitude implique que la mobilité liée au pic n'est pas déterminée de façon certaine. Et comme la mobilité est liée à la densité de l'espèce considérée par la relation 2.19 rappelée ci-dessous, nous ne pouvons pas déterminer de façon certaine la densité de porteurs liée au dopage par

arsenic.

$$n_{\text{espèce}} = \sum_{i=\alpha}^{\beta} \frac{s(\mu_i)}{e\mu_i} \quad (3.4)$$

Il est cependant possible d'estimer la densité de porteurs liée à l'arsenic, en utilisant la mesure de résistivité. En effet, seule la mesure du coefficient de Hall est perturbée par cette configuration électrique. La mesure de résistivité n'est pas impactée et reste donc valide. Nous avons alors utilisé le traitement MEMSA uniquement sur les données de résistivité. Dans ce cas, le calcul ne différencie plus le type de porteurs, mais permet d'estimer le spectre de conductivité. Ce traitement permet d'obtenir une estimation précise de la contribution à la conductivité ($\sum_{i=\alpha}^{\beta} s(\mu_i)$) de chaque espèce. Cependant, il ne permet pas d'obtenir une estimation précise de la mobilité des porteurs qui nous intéressent ici. Nous avons alors utilisé les mobilités rapportées dans la littérature et la relation 3.4 pour estimer la densité de porteurs présents, à partir de la contribution à la conductivité. La plupart des études de dopage par arsenic de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ rapportent des mobilités comprises entre 100 et $500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [22, 84]. Plus la concentration de porteurs est importante, plus la mobilité est réduite. Nous avons utilisé ces deux valeurs de mobilité comme bornes de notre estimation de densité de porteurs.

Il est important de noter que, pour les deux échantillons mesurés, la contribution à la conductivité, estimée uniquement sur les données de résistivité, est sensiblement identique lorsque le traitement MEMSA complet est réalisé. Nous avons donc utilisé la procédure classique pour estimer la densité de porteurs liés à l'arsenic. L'algorithme MEMSA semble donc capable d'estimer correctement cette valeur dans la configuration p sur n et permet ainsi de mesurer des structures électriques proches de celle utilisée pour les applications.

Nous avons utilisé la procédure différentielle, décrite section 2.6.3, dans le but de suivre l'évolution de la densité de porteurs liés à l'arsenic avec la profondeur. Les Figures 3.27 et 3.28 présentent la densité de porteurs ainsi estimée, respectivement pour les compositions LWIR et MWIR. Ces figures présentent également les profils de concentration d'arsenic obtenus pour chaque échantillon. Dans les deux cas, la densité de porteurs est relativement constante sur les profondeurs allant de la surface à environ 650 nm. Au-delà, les profils de porteurs suivent la concentration d'arsenic, qui chute brutalement. Cette correspondance indique que ces porteurs sont bien liés à l'activation de l'arsenic.

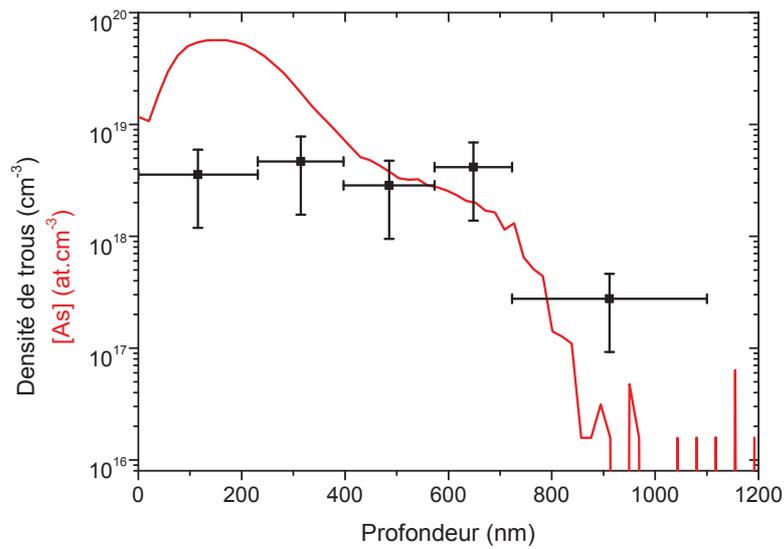


Figure 3.27 – Profils de densité de porteurs de trous et de concentration d'arsenic après recuit d'activation pour une couche de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ implantée à une dose de $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

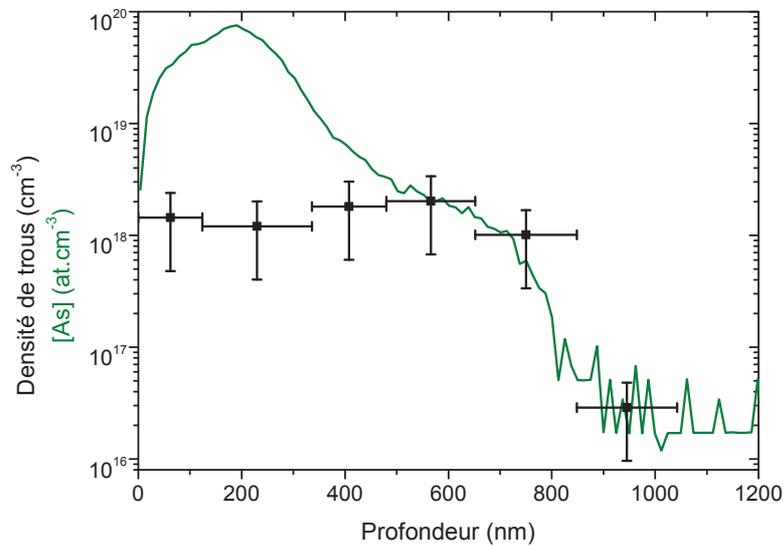


Figure 3.28 – Profils de densité de trous et de concentration d'arsenic après recuit d'activation pour une couche de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implantée à une dose de $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Pour la composition LWIR, la densité de porteurs au niveau du palier est comprise

entre $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Le point de mesure le plus profond peut paraître surestimé. Il est pourtant bien cohérent avec la concentration moyenne d'arsenic présente dans cette zone. Cette dernière, calculé par intégration du profil SIMS est de $1,40.10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$. Pour la composition MWIR, la densité de porteurs au niveau du palier est comprise entre 4.10^{17} et $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La densité de porteurs suit ensuite la concentration d'arsenic, jusqu'à la limite de sensibilité du SIMS.

Le niveau d'activation de l'arsenic semble donc moins élevé pour la composition MWIR que pour la composition LWIR. De façon cohérente, nous avons vu précédemment que la limite de solubilité de l'arsenic semblait plus élevée pour la composition LWIR que pour la composition MWIR. Le palier d'activation, obtenu dans les deux cas, semble indiquer une limite d'incorporation de l'arsenic actif de type p. De plus, ce palier montre qu'une partie importante de l'arsenic du pic statique n'est pas activée. Au contraire, dans la partie d'arsenic qui a diffusé, le taux d'activation de l'arsenic est proche de 100 %. La correspondance des profils de diffusion et d'activation semble indiquer qu'une grande partie de l'arsenic mobile se comporte comme accepteur. Cette hypothèse va à l'encontre de la conclusion de la partie précédente, dans laquelle une diffusion de l'arsenic en site mercure, assistée par lacunes de Hg était proposée en accord avec le modèle de Shaw. En effet, selon le modèle de Berding, l'arsenic en site mercure est actif électriquement de type n [18]. Ainsi ces modèles, tout deux basés sur le modèle amphotère de l'arsenic, ne permettent pas d'expliquer nos observations expérimentales. En effet, pour les réconcilier avec nos observations, il faut envisager un scénario peu probable ou un transfert de site aurait lieu une fois que l'arsenic ait diffusé en site mercure.

Nous avons vu en section 1.5 que différentes alternatives au modèle amphotère sont proposés. En particulier, Biquard et al ont démontrés que le comportement accepteur de l'arsenic est lié à la présence de la structure compacte AsHg_8 [31]. En supposant cette espèce mobile, nos différentes observations expérimentales peuvent être expliquées de façon cohérente. En effet, le déplacement de cette espèce riche en mercure est nécessairement assisté par lacunes de mercure. Ainsi, la dépendance expérimentale de D_{As} avec la pression de mercure peut être expliquée de la même façon que dans le modèle amphotère. De plus, il paraît évident que la mobilité de la structure AsHg_8 va être d'autant plus grande que la quantité de mercure dans le matériau est importante. Ainsi, nos observations expérimentales de la dépendance de D_{As} avec la composition de l'alliage HgCdTe sont également cohérentes avec l'hypothèse de la mobilité de l'espèce AsHg_8 . De plus, la concentration de mercure nécessaire à la formation de cette structure sera d'autant plus difficile à atteindre que la composition en mercure du matériau est faible. Ainsi, nos observations expérimentales de la diminution de la solubilité et la concentration maximale d'accepteurs, en fonction de la composition de l'alliage, est également cohérente avec ce modèle. Enfin, la mobilité de AsHg_8 permet également d'expliquer la correspondance des profils de diffusion et d'activation. La formation du complexe accepteur AsHg_8 lors de notre recuit d'activation puis sa diffusion permet donc d'expliquer nos observations aussi bien au niveau électrique que du point de vue de la diffusion.

3.5 Conclusion

Les différentes techniques, mises en œuvre au cours de ce chapitre, ont permis une approche complémentaire de la problématique du dopage par implantation ionique d'arsenic.

Après implantation, une zone de défauts étendus est observée, bien au-delà de la zone où sont stoppés la majorité des ions implantés. Dans cette zone, un comportement électrique de type n est attribué à la présence de défauts actifs électriquement. Ces derniers semblent liés aux défauts étendus. Plus profondément, les défauts étendus ne sont plus observés. Par contre les défauts donneurs, dont la mobilité électrique est la plus élevée, sont toujours observés. Ces derniers semblent liés à la présence de défauts ponctuels, qui ont diffusé lors de l'implantation ionique. Les trois méthodes d'étude des dommages utilisées montrent une augmentation de la profondeur de la zone endommagée avec l'augmentation de la dose. Un effet de recuit sous irradiation, lors de l'implantation ionique, a ainsi pu être mis en évidence. De plus, la dose critique de saturation des dommages a été estimée autour de 2.10^{14} at.cm⁻² pour l'arsenic. À partir de cette dose, la diffusion des défauts devient suffisante pour former des lignes de dislocations. En permettant une meilleure compréhension de la création des défauts dans nos conditions d'implantation, ces études indiquent des voies d'amélioration du dopage par modification des conditions d'implantation. On notera en particulier que la modification de la température d'implantation pourra agir sur la nature et la quantité des défauts créée, en agissant sur l'effet de recuit sous faisceau.

Nous avons également montré que les défauts étendus sont mobiles à 200 °C. De plus, dans la gamme de températures 400-450 °C, un recuit très court permet de corriger une grande partie des défauts liés à l'implantation ionique. Nos conditions de recuit permettent donc bien de retrouver une bonne qualité cristalline. À partir d'une heure de recuit, les études menées par STEM-EDX ont permis la première observation expérimentale d'agrégats riches en arsenic. Ces agrégats semblent stables et permettent d'expliquer qu'une partie de l'arsenic implanté ne participe pas au processus de diffusion.

Nous avons étudié la diffusion de la partie d'arsenic mobile, en estimant le coefficient de diffusion. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle majeur du mercure dans les processus de diffusion de l'arsenic. En effet, une diminution linéaire du coefficient de diffusion est obtenue avec la diminution de la proportion de mercure dans l'alliage CdHgTe, jusqu'à devenir nul lorsque le mercure est absent de l'alliage. Ainsi, l'hypothèse de la diffusion de l'arsenic assistée par lacunes de tellure peut être éliminée. De plus, nous avons mis en évidence la limite de solubilité de l'arsenic pour les trois compositions de l'alliage CdHgTe les plus utilisées. Ces informations permettent de fixer une limite haute de concentration de dopant arsenic pour ces différents alliages. En effet, au-delà de cette concentration, la formation d'agrégats riches en arsenic va perturber la qualité du matériau dopé.

Les dommages d'implantation ne semblent pas responsables de la formation d'agrégats riches en arsenic. Leur présence semble uniquement liée à la limite de solubilité de l'arsenic dans l'alliage. Les dommages d'implantation influencent tout de même la diffusion, puisqu'un ralentissement de la diffusion est observé lorsque le maximum de défauts est confondu avec la zone où est localisé l'arsenic implanté. L'interaction de l'arsenic mobile avec des défauts de type interstitiel pourrait expliquer ce ralentissement. Pour la dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻², le coefficient de diffusion estimé est cohérent avec le modèle de Shaw. Ce dernier propose une diffusion de l'arsenic en sites mercure assistée par lacunes de mercure.

Suite au recuit d'activation d'une heure, nous avons mis en évidence le comportement accepteur de l'arsenic implanté. Même si la précision de la mesure nécessite d'être améliorée, la méthode développée au cours de ces travaux permet d'accéder au profil de densité de porteurs liés au comportement accepteur de l'arsenic. La structure mesurée est proche de celle utilisée pour les applications. Cette méthode constitue donc un outil de développement important car il apporte de nombreuses informations sur l'activation locale du dopant. En effet, l'estimation du profil de densité de porteurs montre une quantité importante d'arsenic inactif dans la zone où sont observés les agrégats riches en arsenic. Il est donc probable que ces derniers ne soient pas électriquement actifs. Leur formation est donc à éviter dans l'optique d'améliorer la qualité du dopage. De plus, la correspondance des profils de diffusion et d'activation semble indiquer qu'une grande partie de l'arsenic mobile se comporte comme accepteur. À partir de cette observation, nous avons proposé la formation, puis la diffusion du complexe donneur AsHg₈ afin d'expliquer de façon cohérente nos observations concernant l'activation et la diffusion de l'arsenic. Ces travaux constituent ainsi une base de travail pour la modélisation de la diffusion de l'arsenic implanté dans CdHgTe.

4 Dopage du CdHgTe par implantation des éléments du groupe 15

Ce chapitre rend compte des travaux réalisés, en parallèle à l'arsenic, sur l'azote, le phosphore et l'antimoine. Ces éléments appartenant tous à la même colonne du tableau périodique que l'arsenic, ce sont potentiellement des dopants accepteurs pour le CdHgTe. Ces travaux complémentaires permettent d'approcher la problématique du dopage par implantation d'arsenic selon un angle original tout en permettant de définir l'intérêt de chaque élément pour le dopage de CdHgTe.

Comme pour l'arsenic, les différents éléments étudiés sont incorporés par implantation ionique. La première partie de ce chapitre concerne l'étude des dommages structuraux résultants de ce mode d'incorporation en fonction de la masse de l'élément implanté. Dans une seconde partie, nous détaillerons la diffusion de chaque élément à la suite du même recuit d'activation que celui utilisé pour l'arsenic. Les différents comportements obtenus seront comparés à celui de l'arsenic afin de compléter les conclusions du chapitre précédent.

La troisième partie est dédiée à l'étude de la microstructure de la zone implantée après recuit. Ces travaux permettront d'expliquer certains aspects de la diffusion à l'image de ce que nous avons vu pour le cas de l'arsenic. La microstructure des différents éléments sera comparée au cas de l'arsenic pour les mêmes conditions de recuit. Ces études nous permettront d'approfondir les travaux du chapitre précédent mais également de mettre à jour les comportements communs aux différents éléments étudiés ainsi que les spécificités de chacun. La dernière partie est dédiée au comportement électrique de l'antimoine, qui constitue l'élément qui présente le comportement le plus prometteur concernant le dopage de CdHgTe.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publiée dans *Journal of Electronic Materials* [85].

4.1 Dommages d'implantation ionique

Les éléments azote, phosphore, arsenic et antimoine, ont respectivement une masse atomique de 14, 31, 74,9 et 121,8 unités de masse atomique. Nous avons étudié la

variation de création de dommages structuraux résultant de l'implantation ionique de ces différents éléments dans les mêmes conditions. Les dommages ont été étudiés par imagerie STEM en champ clair pour les quatre éléments. Les profils de concentration des espèces implantées ont été utilisés dans chaque cas pour corrélérer la répartition de dommages structuraux avec la nature des ions implantés. Dans le cas de l'antimoine, la densité des dommages a également été estimée pour deux doses différentes.

4.1.1 Localisation des défauts étendus selon la masse du dopant

Le chapitre précédent nous a permis de montrer que, pour l'arsenic, un régime de saturation des défauts était obtenu à partir de la dose de 2.10^{14} at.cm⁻². L'atteinte de ce régime dépend de la masse de l'atome implanté. Ainsi, selon Bahir, ce régime est obtenu pour le phosphore à partir d'une dose de 5.10^{14} at.cm⁻² [42]. Afin de comparer les régimes saturés pour l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, nous avons choisi d'étudier leur implantation à une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² pour une énergie d'implantation de 360 keV. Ces implantations ont été réalisées dans des échantillons de Cd_{0,3}Hg_{0,7}Te, réalisés par EPL au sein du laboratoire.

Pour chaque élément implanté, la technique d'imagerie BF-STEM (section 2.5.2), a été utilisée pour caractériser les défauts étendus. La Figure 4.1 présente les images de la zone endommagée après implantation, réalisées selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, pour chacun des éléments étudiés. Dans tous les cas, des lignes de dislocation sont observées, ce qui confirme que le régime de saturation des défauts est atteint. En effet, leur formation nécessite la réorganisation du cristal par diffusion des défauts ponctuels. La lame mince réalisée pour l'observation des dommages liés à l'implantation d'azote était plus épaisse que les autres. Cela explique que la densité de défauts semble plus importante pour cet élément : l'augmentation d'épaisseur se traduit par des contrastes plus sombres, liés à la superposition de plusieurs dislocations.

Pour tous les éléments, deux zones de défauts distinctes sont observées. La première, proche de la surface, est composée de longues lignes de dislocations. La seconde, plus en profondeur, est constituée de petites boucles de dislocation. Lorsque la masse de l'atome implanté augmente, la localisation de cette double zone de défauts est confinée dans une région plus proche de la surface.

Le profil de concentration de chaque espèce implantée, mesuré par SIMS, est également représenté sur la Figure 4.1. Cela permet de visualiser simultanément la localisation des atomes implantés et les dommages structuraux. Dans tous les cas, les défauts étendus sont observés au-delà du maximum des profils de concentration. Ces maxima de concentration sont respectivement localisés vers 580, 335, 150 et 100 nm de profondeur, pour l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. Cette évolution en profondeur est liée à l'augmentation du pouvoir d'arrêt nucléaire avec la masse de l'ion incident [35]. L'énergie transmise à un atome cible par l'atome incident augmente avec sa masse. Celui-ci perdra donc d'autant plus rapidement son énergie, en

pénétrant dans la cible, lorsque sa masse est élevée et sera donc, en moyenne, stoppé à des profondeurs plus faibles.

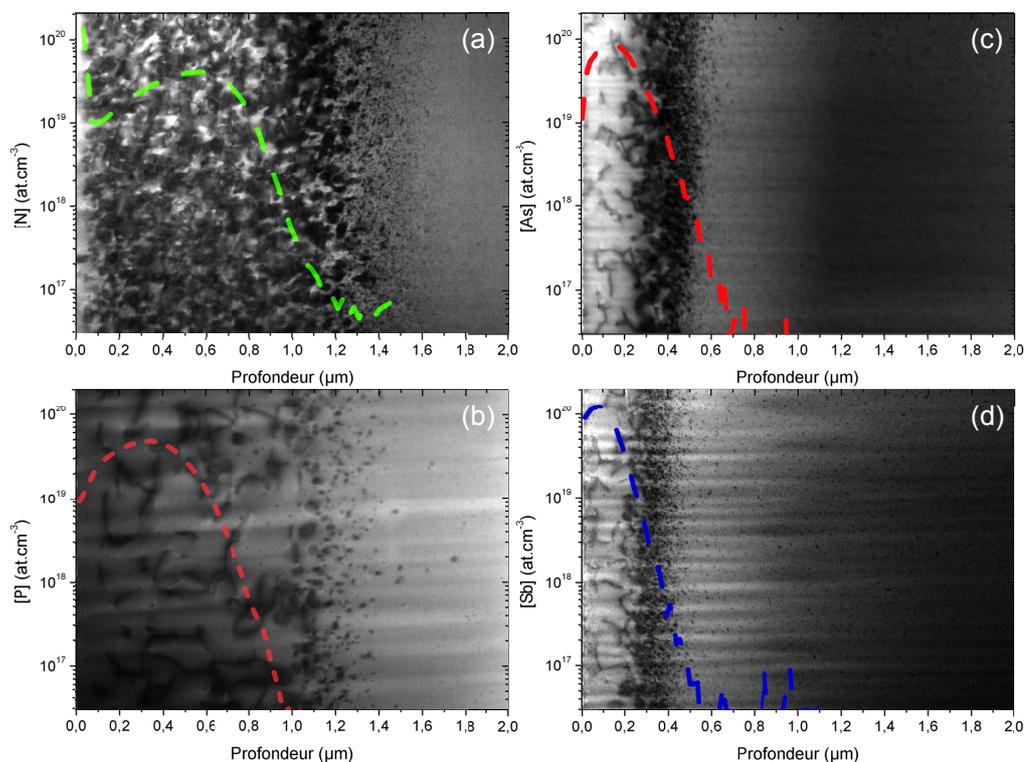


Figure 4.1 – Images BF-STEM, réalisées selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'échantillons de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implantés à 360 keV avec une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ d'ions azote (a), phosphore (b), arsenic (c) et antimoine (d). Les profils de concentration des éléments correspondants, mesurés par SIMS, sont superposés aux images.

La visualisation simultanée de la localisation de l'espèce implantée et des défauts étendus montre que ces derniers ne suivent pas exactement la même répartition en profondeur que les ions. La Figure 4.1, dont les différents graphiques sont à des échelles identiques, permet de visualiser l'évolution de la position relative des ions et des défauts en fonction de la masse des atomes implantés. Pour l'azote et le phosphore, tous les ions, jusqu'à la limite de détection du SIMS (respectivement $5 \cdot 10^{16}$ et $6 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$), sont localisés dans la première zone de défauts étendus. Dans le cas de l'arsenic et de l'antimoine, une part significative des ions implantés est observée dans la seconde zone de défauts et même au-delà. Ainsi, en diminuant la masse de l'atome implanté, les défauts structuraux sont localisés plus profondément par rapport aux atomes implantés. Même si la cause de ce phénomène nécessiterait des études complémentaires afin d'être mieux comprise, nous retiendrons que l'environnement direct d'une partie des atomes implantés présente moins de défauts étendus lorsque leur masse augmente.

4.1.2 Estimation par RBS-c de la densité de dommages lors de l'implantation d'antimoine

Sur le même principe que dans le chapitre précédent, nous avons estimé par RBS-c la densité de dommages résultant de l'implantation ionique de l'antimoine pour deux doses différentes. Les expériences de canalisation décrites au chapitre 2 ont été réalisées avec un faisceau d'ion He^+ accéléré à 1,25 MeV, aligné avec la direction de croissance [111] des échantillons de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$. Deux doses d'implantation, de $2 \cdot 10^{14}$ et $2 \cdot 10^{15}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$, ont été étudiées pour une énergie d'implantation de 360 keV. Les profils de dommages ont été obtenus selon la méthode décrite en section 2.4. Pour cette énergie du faisceau d'analyse, les déviations standards au modèle utilisé sont respectivement de 8,5 et 16,6 %, pour les doses de $2 \cdot 10^{14}$ et $2 \cdot 10^{15}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La Figure 4.2 superpose le profil de dommages obtenu pour la dose de $2 \cdot 10^{15}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ et l'image BF-STEM de la zone endommagée, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$ sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$. Malgré la différence de composition, une bonne cohérence spatiale entre le pic principal de dommages et la zone des défauts étendus est obtenue. Le profil de dommages est similaire au cas de l'arsenic implanté, avec la présence d'un pic principal proche de la surface et d'un pic secondaire plus profond. La Figure 4.2 présente également le profil de concentration des ions antimoine implantés. Ce dernier montre que les dommages sont principalement localisés à une profondeur plus importante que les ions implantés. Cet effet de délocalisation, déjà observé pour l'arsenic, est lié à la nature fortement ionique des liaisons du matériau, qui permet aux défauts de diffuser facilement au-delà de la profondeur à laquelle sont stoppés les ions implantés.

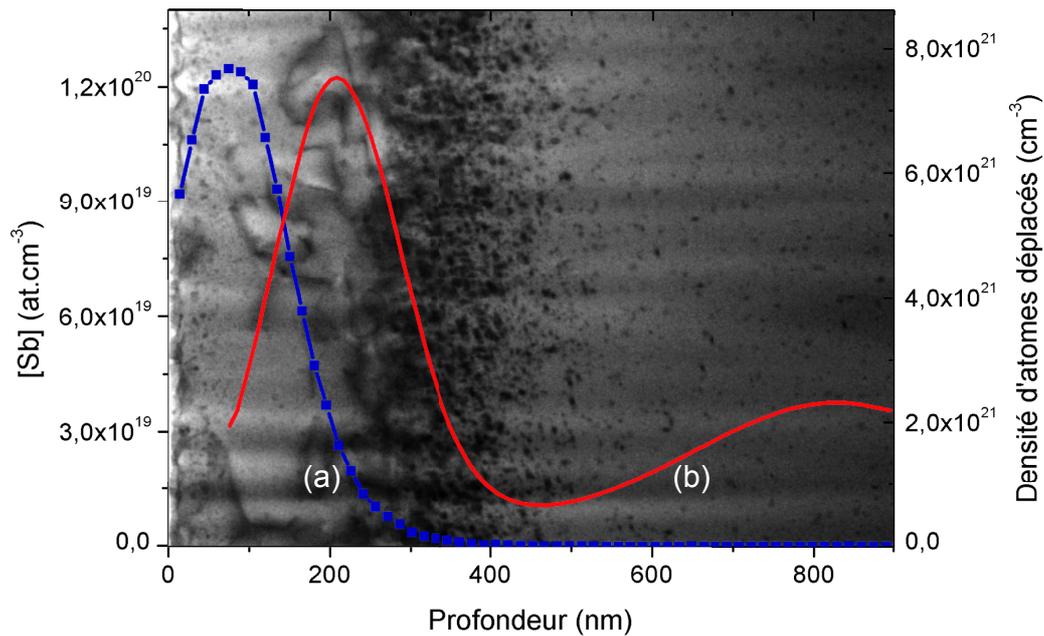


Figure 4.2 – Image BF-STEM, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté par de l'antimoine à 360 keV pour une dose de $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. (a) Profil de concentration d'antimoine pour cette même couche. (b) Densité d'atomes déplacés obtenue par RBS-c sur un échantillon de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ implanté dans les mêmes conditions.

La Figure 4.3 présente les profils de dommages obtenus en fraction d'atomes déplacés pour les doses de 2.10^{14} et $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Dans les deux cas, les profils obtenus sont similaires mais décalés en profondeur. Le pic principal est ainsi localisé à environ 140 et 210 nm pour les doses de 2.10^{14} et $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ respectivement. Ainsi, comme dans le cas de l'arsenic, la profondeur du maximum de défauts augmente avec la dose implantée, selon le mécanisme de recuit sous faisceau décrit au chapitre précédent. On notera également que la fraction d'atomes déplacés est comparable au cas de l'arsenic avec près de 25 % d'atomes déplacés pour la dose de $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. L'augmentation de la masse de l'atome implanté ne crée donc pas plus de dommage ce qui confirme à nouveau l'effet de recuit sous faisceau. La comparaison de l'arsenic et de l'antimoine montre que les dommages sont localisés d'autant plus près de la surface que la masse de l'ion incident augmente, en cohérence avec celle de son pouvoir d'arrêt.

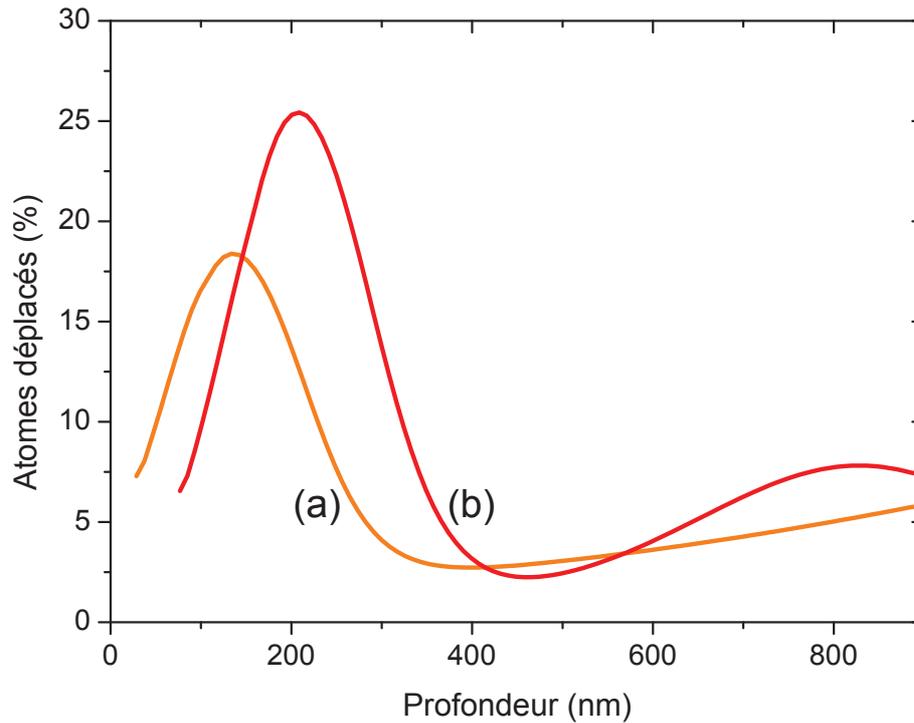


Figure 4.3 – Proportion d’atomes déplacés dans un échantillon de $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ suite à l’implantation ionique d’antimoine à 360 keV pour les doses de 2.10^{14} (a) et 2.10^{15} at.cm^{-2} (b).

En résumé, les profils de défauts obtenus pour l’implantation d’antimoine sont similaires à ceux obtenus pour l’arsenic et permettent également d’observer l’effet de recuit sous faisceau. Pour les quatre éléments, les défauts étendus sont répartis en deux zones distinctes. De plus, dans tous les cas, ils sont présents au-delà de la zone où est stoppée la plupart des ions implantés. L’environnement d’une partie des atomes implantés présente cependant moins de défauts étendus lorsque la masse de l’atome implanté augmente. Nous allons maintenant nous intéresser à l’impact de ces différences sur la diffusion des éléments implantés.

4.2 Diffusion des dopants implantés lors des recuits

Après avoir décrit les dommages dus à l’implantation de l’azote, du phosphore et de l’antimoine pour des conditions identiques à celles de l’arsenic, nous allons nous intéresser à la diffusion de ces espèces lors du recuit utilisé pour corriger les dommages d’implantation et activer les dopants. Ce recuit est réalisé à la même température que pour l’arsenic, choisie dans la gamme 400–450 °C. La procédure utilisée est décrite en section 2.2.

Comme pour le cas de l’arsenic, nous avons choisi ici une approche descriptive du phénomène de diffusion à partir des profils SIMS, afin de comparer la diffusion des

différents éléments implantés. La première section est consacrée à une revue de la littérature permettant de situer nos travaux. Nous détaillerons ensuite la diffusion pour chaque élément.

4.2.1 Revue de la littérature

À notre connaissance, aucune étude sur la diffusion de l'azote dans CdHgTe n'a été rapportée. Notre étude présente donc les premiers travaux sur cet élément.

Pour le phosphore, seule une étude est décrite par Shaw pour le Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te massif [86]. Cette dernière est réalisée à partir d'un dépôt surfacique de phosphore. Les profils de diffusion obtenus sont décrits par une fonction erreur complémentaire permettant d'extraire le coefficient de diffusion D_P . Dans tous les cas, les recuits sont réalisés à pression saturante de mercure. Les différentes mesures, réalisées entre 250 et 400 °C, permettent l'estimation suivante de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température de recuit :

$$D_P = 7,8 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-0,52}{kT}\right) \quad (4.1)$$

Cette estimation de D_P indique un coefficient de diffusion compris entre $9,95 \cdot 10^{-13}$ et $1,85 \cdot 10^{-12}$ cm².s⁻¹ pour nos conditions de recuit.

Une étude similaire est rapportée pour l'antimoine, à partir de dépôt surfacique d'antimoine sur Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te massif [86]. Comme pour le phosphore, ces études sont réalisées à pression saturante de mercure, pour des températures comprises entre 250 et 400 °C, et les profils de diffusion obtenus sont décrits par une fonction erreur complémentaire. L'évolution du coefficient de diffusion avec la température de recuit est alors décrite par la relation suivante :

$$D_{Sb} = 1,6 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0,63}{kT}\right) \quad (4.2)$$

Une seconde étude rapporte la diffusion de l'implanté dans CdHgTe. Dans ce cas, la croissance du matériau est réalisée par MOCVD [81]. Une diffusion gaussienne est obtenue, pour des concentrations d'antimoine inférieures à $1,5 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻³. Les auteurs déduisent de ce comportement des coefficients D_{Sb} de $5,5 \cdot 10^{-13}$ et $2,7 \cdot 10^{-14}$ cm².s⁻¹, respectivement à 400 et 350 °C sous pression saturante de mercure. Ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles obtenues par la relation 4.2. Il est donc possible que les dommages induits par l'implantation soient responsables d'une diminution du coefficient de diffusion de l'antimoine.

4.2.2 Diffusion de l'azote et du phosphore

La diffusion de l'azote et du phosphore, implantés dans $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, a été étudiée par SIMS après un recuit d'une heure. Les implantations ont été réalisées à une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, pour une énergie de 360 keV. La Figure 4.4 présente les profils de concentration des espèces implantées avant recuit (en pointillés) et après recuit (en traits pleins).

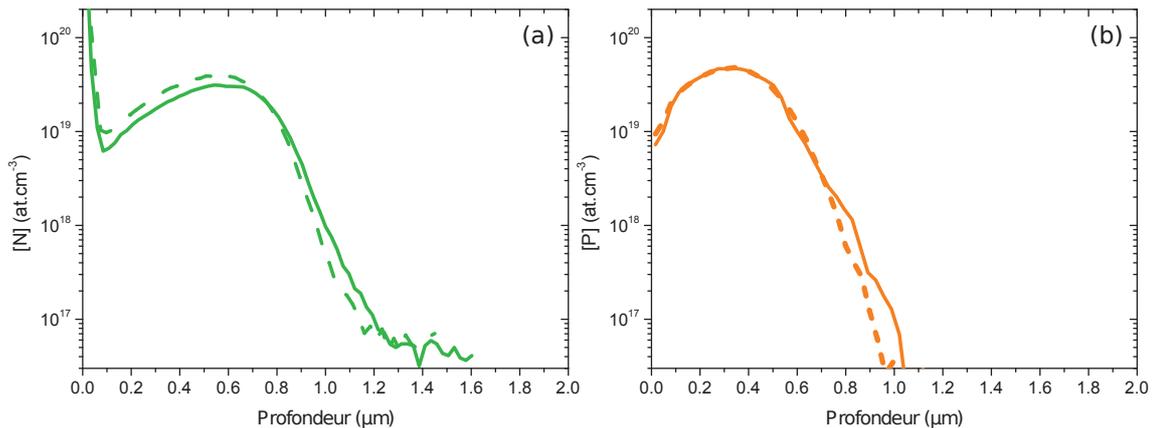


Figure 4.4 – Profils de concentration d'azote (a) et de phosphore (b) pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté à 360 keV avec une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. En pointillés : échantillons non recuits, en traits pleins : échantillons après recuit d'activation d'une heure.

Pour les deux éléments étudiés, les profils réalisés avant et après recuit sont très proches. Une faible augmentation en profondeur du profil après recuit est observée dans les deux cas. On est cependant bien loin de ce que l'on a pu observer pour l'arsenic sous les mêmes conditions de recuit. Cette très faible mobilité semble indiquer que l'azote et le phosphore ne sont pas solubles dans l'alliage CdHgTe. Pourtant, pour nos conditions de recuit, un coefficient de diffusion élevé est prédit par la relation 4.1. Mais cette dernière estime le coefficient de diffusion pour une source de diffusion surfacique. La principale différence, dans notre cas, est la présence des dommages liés à l'implantation ionique. Nous avons vu en section 4.1 que la totalité des ions implantés sont localisés dans la zone où sont observées des lignes de dislocation. Lors du recuit, la correction de ces défauts étendus est une source de libération de défauts ponctuels [81, 69]. La formation de complexes impliquant dopant et défauts ponctuels peut expliquer nos observations de diffusion bloquée. En effet, la formation de complexes immobiles permettrait de piéger les atomes de dopant, ce qui indiquerait que ces conditions d'implantation et de recuit ne sont pas appropriées pour réaliser un dopage de bonne qualité.

4.2.3 Diffusion de l'antimoine

Dans le cas de l'implantation ionique d'antimoine, comme pour l'arsenic, le recuit d'activation induit une diffusion du dopant. Nous nous sommes intéressés dans ce cas à l'influence de la dose d'ions implantés et du temps de recuit. Ces études ont été réalisées sur des échantillons de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, réalisés par EJM au sein du laboratoire. Les doses d'implantation de $5 \cdot 10^{13}$, $2 \cdot 10^{14}$ et $2 \cdot 10^{15}$ at.cm^{-2} ont été étudiées pour une énergie d'implantation de 360 keV.

La Figure 4.5 présente les profils de concentration obtenus après une implantation à une dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm^{-2} pour des temps de recuit de 1 h, 5 h et 8 h. Le profil obtenu avant recuit est également présenté en pointillés afin de mettre en évidence le processus de diffusion. Il est important de préciser ici que l'épaisseur de la couche de CdHgTe est de $6 \mu\text{m}$. Ainsi, pour 8 h de recuit, le substrat est suffisamment loin pour que nous puissions considérer qu'il n'influence pas la diffusion de l'antimoine. Quelque soit le temps de recuit, le profil de diffusion présente plusieurs composantes. Un pic statique est observé à proximité de la surface. Il est centré sur le maximum d'ions implantés avant recuit. Une composante de diffusion rapide est observée pour les profondeurs plus importantes, typiquement au-delà de $0,5 \mu\text{m}$. Enfin, pour le recuit d'une heure, une composante de diffusion lente, qui apparait comme un épaulement sur le pic statique, est également présente entre les deux autres composantes.

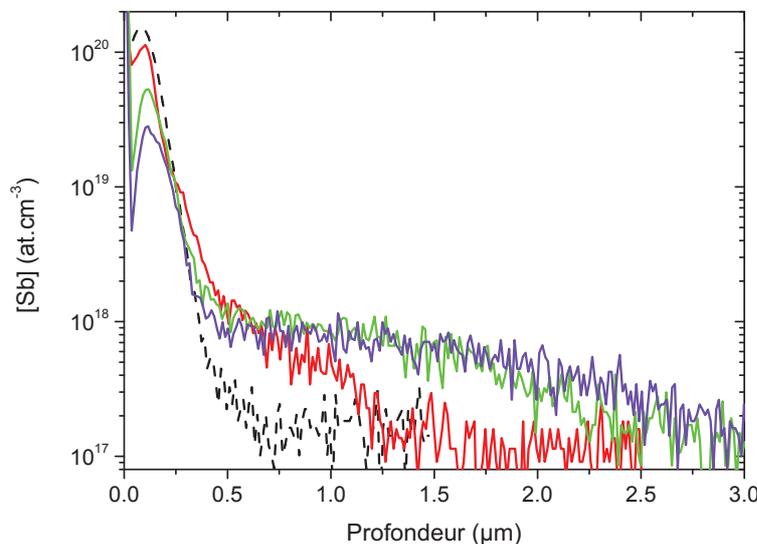


Figure 4.5 – Profils de concentration d'antimoine pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, implanté à 360 keV avec une dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm^{-2} , suivant le temps de recuit : non recuit en pointillés noirs ; recuit de 1 h en rouge ; recuit de 5 h en vert ; recuit de 8 h en violet.

La concentration maximale d'antimoine dans le pic statique diminue avec le temps de recuit. Cet effet peut être attribué à l'exodiffusion d'une partie de l'antimoine. Cet effet peut également expliquer qu'une composante de diffusion lente ne soit observée que pour le recuit d'une heure. Pour les recuits plus longs, la composante lente est masquée par la baisse de concentration, induite dans cette zone par l'exodiffusion.

La présence d'un pic statique, accompagné d'une composante de diffusion lente pour des concentrations d'antimoine supérieures à 1.10^{18} at.cm⁻³, rappelle le comportement de l'arsenic implanté et pourrait s'expliquer par la formation d'agrégats riches en antimoine. Cette hypothèse sera vérifiée par microscopie et les résultats présentés dans la section suivante.

Afin de définir de façon plus quantitative la diffusion, nous avons estimé le coefficient de diffusion de la composante rapide, selon la méthode décrite en section 3.3.2. Les valeurs estimées pour 1 h de recuit sont d'autant plus élevées que la concentration d'antimoine est faible. Pour des concentrations du profil initial (C_0) de $1,2.10^{18}$ et $3,9.10^{17}$ at.cm⁻³, les coefficients de diffusion sont respectivement estimés à $2,2.10^{-13}$ et $4,9.10^{-13}$ cm⁻².s⁻¹. Ce modèle simple ne suffit donc pas pour décrire correctement la diffusion de l'antimoine implanté. Il est cependant possible de comparer les coefficients obtenus pour une même concentration C_0 . En particulier, pour les trois temps de recuit étudiés, le coefficient de diffusion, estimé pour chaque C_0 dans la gamme étudiée, peut être considéré identique.

La Figure 4.6 présente les profils de concentration obtenus après une implantation à une dose de 2.10^{14} at.cm⁻² pour des temps de recuit de 1 h et 5 h. Le profil obtenu avant recuit est également présenté en pointillés. A la différence de la dose précédemment étudiée, un pic mobile est observé. En effet, après une heure de recuit, le profil de concentration présente un pic centré autour de 175 nm. Après 5 h de recuit, un maximum similaire est présent vers 210 nm. De plus, la concentration maximale de ces pics diminue avec le temps de recuit. Ces observations indiquent que ce pic mobile correspond à la résultante de la diffusion lente et de l'exodiffusion. Pour les deux temps de recuit, ce pic est épaulé par la composante de diffusion rapide. La frontière en concentration entre les composantes de diffusion lente et rapide est située vers 7.10^{17} at.cm⁻³.

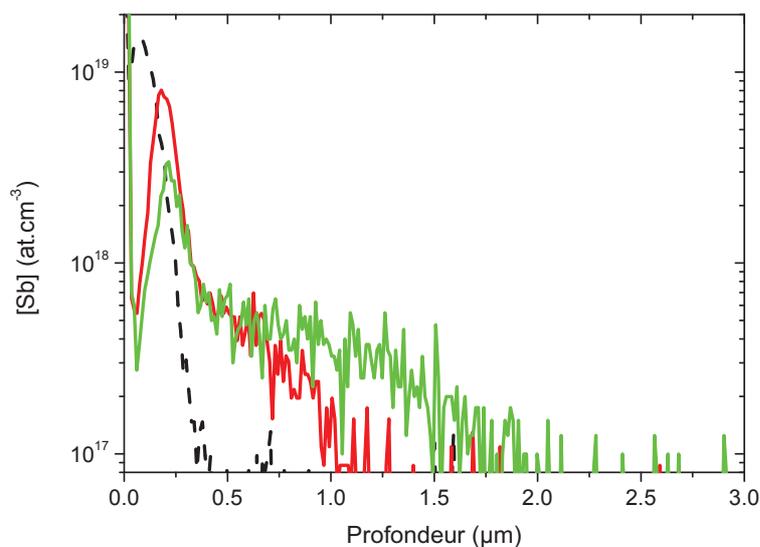


Figure 4.6 – Profils de concentration d’antimoine pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, implanté à 360 keV avec une dose de 2.10^{14} at.cm^{-2} , suivant le temps de recuit : non recuit en pointillés noirs ; recuit de 1 h en rouge ; recuit de 5 h en vert.

L’estimation du coefficient de diffusion montre, pour les deux temps de recuit, un coefficient qui augmente lorsque la concentration d’antimoine diminue. Pour une concentration C_0 de $3,9.10^{17}$ at.cm^{-3} , l’estimation de D_{Sb} nous permet d’obtenir les valeurs de $3,4.10^{-13}$ et $2,3.10^{-13}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement pour 1 h et 5 h de recuit. Ainsi, contrairement à la dose précédemment étudiée, une diminution de D_{Sb} est observée en augmentant le temps de recuit. De plus, les coefficients estimés pour une même concentration C_0 sont inférieurs à ceux estimés pour la dose précédente.

Nous avons réalisé la même étude pour la dose de 5.10^{13} at.cm^{-3} . La Figure 4.7 présente les profils obtenus. Pour 5 h de recuit, seule une composante de diffusion rapide est observée. Le profil, obtenu pour l’échantillon recuit 1 h, présente quant à lui deux composantes. Un pic centré autour de 180 nm et une composante de diffusion rapide pour des concentrations inférieures à 5.10^{17} at.cm^{-3} . Comme pour la dose de 2.10^{14} at.cm^{-2} , le pic peut être attribué à la résultante de l’exo-diffusion et d’une composante de diffusion lente. Notre estimation du coefficient de diffusion révèle également une augmentation de D_{Sb} avec la diminution de la concentration d’antimoine. Pour une concentration C_0 de $3,9.10^{17}$ at.cm^{-3} , D_{Sb} est estimé respectivement à $3,2.10^{-13}$ et $1,8.10^{-13}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour 1 h et 5 h de recuit. Nous observons donc également une différence de coefficient de diffusion pour les deux temps de recuit. De plus, ces coefficients sont à nouveau inférieurs à ceux estimés pour les doses précédentes.

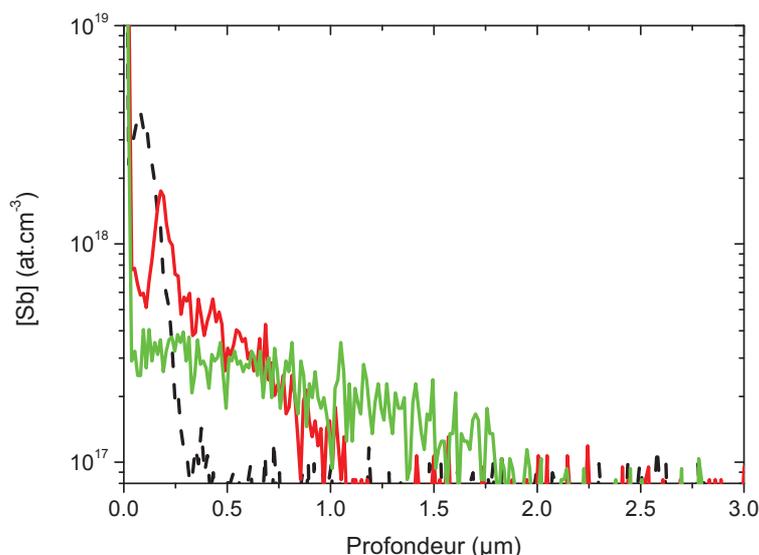


Figure 4.7 – Profils de concentration en antimoine pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, implanté à 360 keV avec une dose de 5.10^{13} at.cm^{-2} , suivant le temps de recuit : non recuit en pointillés noirs ; recuit de 1 h en rouge ; recuit de 5 h en vert.

Le Tableau 4.1 rassemble nos estimations du coefficient de diffusion de l'antimoine pour une concentration C_0 de $3,9.10^{17}$ at.cm^{-3} pour les trois doses d'implantation étudiées. Ces valeurs numériques permettent de comparer le comportement des différentes doses d'implantation et temps de recuit mais ne reflètent pas le coefficient de diffusion réel de l'antimoine. La concentration au-delà de laquelle la composante de diffusion lente est observée est également présentée pour chaque dose.

Dose (at.cm^{-2})	5.10^{13}	2.10^{14}	2.10^{15}
D_{Sb} après 1 h de recuit ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$3,2.10^{-13}$	$3,4.10^{-13}$	$4,9.10^{-13}$
D_{Sb} après 5 h de recuit ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,8.10^{-13}$	$2,3.10^{-13}$	$4,9.10^{-13}$
C_{max} (at.cm^{-3})	5.10^{17}	7.10^{17}	$1,0.10^{18}$

Table 4.1 – Estimation des coefficients de diffusion de l'antimoine pour une concentration initiale C_0 de $3,9.10^{17}$ at.cm^{-3} pour les différentes doses étudiées. La limite supérieure en concentration d'antimoine (C_{max}) pour la composante de diffusion rapide est également présentée pour chaque dose.

Notre étude met en évidence le comportement complexe de la diffusion de l'antimoine implanté dans $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$. Le modèle simple de diffusion utilisé pour l'arsenic ne suffit plus pour décrire le comportement de l'antimoine. En effet, la variation du coefficient de diffusion avec la concentration d'antimoine implique que le gradient

de concentration du dopant ne soit pas le seul moteur de sa diffusion. Ce comportement peut être lié à la présence des défauts ponctuels, induits par l'implantation ionique [87]. Notre étude indique une influence de la dose d'antimoine implantée mais également du temps de recuit, ce qui appuie cette hypothèse. En effet, en modifiant la création de défauts par la diminution de la dose, nous avons observé une diminution du coefficient de diffusion estimé pour une concentration donnée. De plus, une diminution de la limite de concentration entre la composante de diffusion rapide et de diffusion lente est également observée avec la diminution de la dose implantée. Cet effet peut être expliqué par une augmentation de la limite de solubilité de l'antimoine en présence de défauts liés à l'implantation ionique. Enfin, pour les deux doses étudiées les plus faibles, l'augmentation du temps de recuit montre une réduction du coefficient de diffusion. Ce comportement peut être expliqué par un effet transitoire lié aux dommages d'implantation.

Le comportement de diffusion de l'antimoine peut également être lié à la modulation du niveau de Fermi, induite par l'activation du dopant antimoine [88]. En effet, dans nos conditions de recuit, la concentration de dopant dépasse la concentration de porteurs intrinsèques sur une partie du profil diffusé. Selon le modèle de Hansen, la concentration de porteurs intrinsèques est estimée à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [89]. Il faut rappeler ici que, contrairement à notre étude, Bubulac rapporte un comportement gaussien pour la diffusion de l'antimoine implanté [81]. La composition en cadmium de l'alliage étudié n'est cependant pas précisée dans cette étude. Or la composition de l'alliage va directement impacter la concentration de porteurs intrinsèques et peut donc modifier le comportement de la diffusion d'antimoine, par l'intermédiaire d'un effet lié à la modulation du niveau de Fermi. Il serait intéressant d'étudier le comportement de la diffusion pour différentes compositions de CdHgTe, afin de tester cette hypothèse d'un impact de la modification du niveau de Fermi sur la diffusion de l'antimoine.

Nos études ne permettent finalement pas de conclure sur les mécanismes de diffusion de l'antimoine implanté. Le comportement observé est plus complexe que pour de l'arsenic et implique la présence d'un terme d'entraînement de la diffusion. Toutefois, il faut noter que, comme pour l'arsenic, une diminution du coefficient de diffusion est observée lorsque la dose d'ions implantés est réduite. Cet effet indique une influence des dommages liés à l'implantation ionique. De plus, l'absence de diffusion pour l'azote et le phosphore implantés peut être expliquée par la présence de dommages d'implantation.

4.3 Microstructure après recuit

Nous avons vu que les dommages d'implantation semblent influencer la diffusion de l'azote, du phosphore, de l'arsenic mais aussi de l'antimoine, implantés dans le CdHgTe. Nous allons maintenant nous intéresser aux défauts étendus présents après recuit en fonction de l'élément implanté. Ces études ont été réalisées par STEM sur

des échantillons de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ réalisés par EPL. Les échantillons étudiés sont les mêmes que ceux de la section 4.1, implantés à une dose de $2 \cdot 10^{15}$ at.cm^{-2} et à une énergie de 360 keV puis recuits 1 h, à la même température choisie dans la gamme 400–450 °C. Nous allons détailler les défauts résiduels pour chaque élément dans l'ordre croissant de leur masse.

4.3.1 Couche implantée azote

L'imagerie STEM en champ clair (section 2.5.2) permet de visualiser les défauts étendus présents après recuit. La Figure 4.8 présente une image de la zone implantée réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$. La comparaison de cette image à la Figure 4.1 (a), réalisée avant recuit dans les mêmes conditions, met en évidence une importante modification des défauts étendus. Après recuit, quelques lignes de dislocations résiduelles sont observées entre la surface et environ $1 \mu\text{m}$ de profondeur. De plus, des contrastes clairs de forme triangulaire sont observés dans cette même zone. Le profil de concentration en azote, superposé sur la Figure 4.8, met en évidence la présence de défauts étendus sur toute la zone de présence de l'azote.

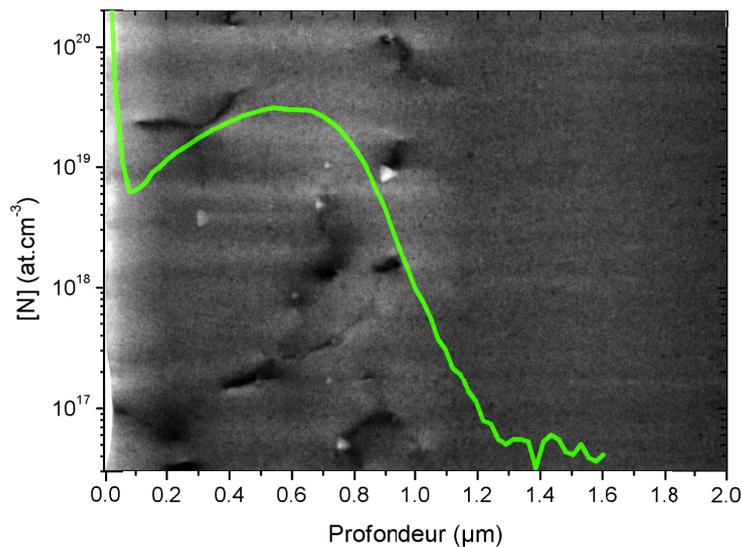


Figure 4.8 – Image BF-STEM, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté azote et recuit 1 h. Le profil de concentration correspondant est superposé à l'image.

La Figure 4.9 présente deux images BF-STEM réalisées respectivement selon des axes $\langle 211 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Pour ces deux images, la surface de l'échantillon est maintenant située vers le haut. L'observation de contrastes triangulaires dans les deux

cas indique la formation de cavités tétraédriques. Ces dernières sont généralement liées à une ou plusieurs dislocations. L'interaction entre ces deux types de défauts pourrait contribuer à diminuer la mobilité des dislocations et ainsi expliquer leur présence après une heure de recuit. En effet, nous avons montré, au cours de la section 3.2, la grande mobilité des dislocations dans CdHgTe et surtout, l'absence de dislocation après une heure de recuit.

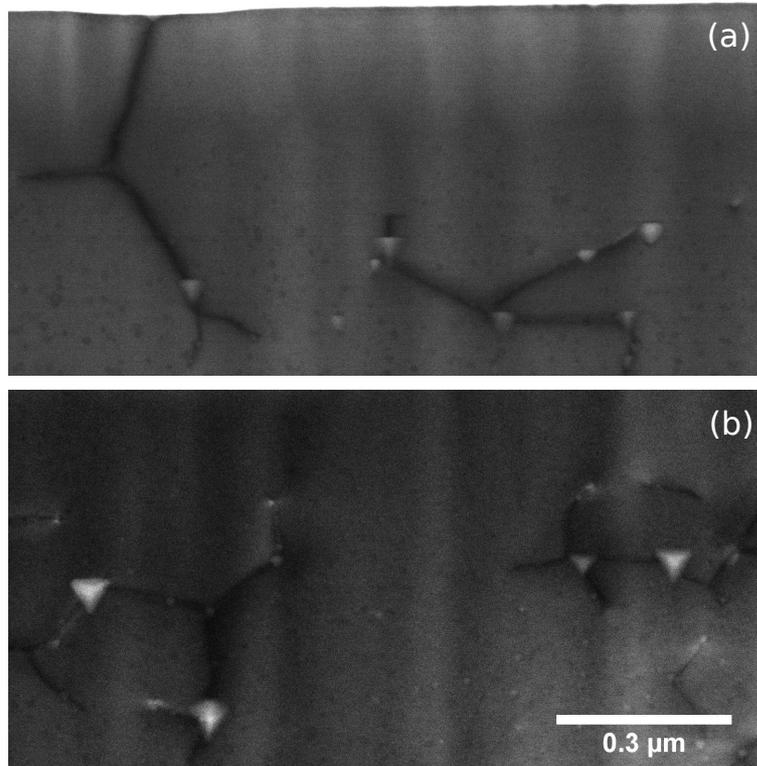


Figure 4.9 – Images BF-STEM, réalisées selon un axe de zone $\langle 211 \rangle$ (a) et $\langle 111 \rangle$ (b), de cavités et dislocations dans un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté azote et recuit 1 h.

Il faut noter que ces observations constituent la première mise en évidence de la formation de cavités tétraédriques dans CdHgTe. Nous nous sommes intéressés à l'origine de leur géométrie tétraédrique.

Une cavité peut être décrite comme un cristal négatif. Ainsi, sa géométrie est conditionnée par l'énergie de surface des différentes facettes et va suivre le principe de minimisation de l'énergie [90]. Pour les cristaux cubiques faces centrées, lorsque les énergies des principaux plans cristallins sont proches, les cavités présentent généralement une géométrie d'octaèdre tronqué limitée par des plans $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ [90, 91, 92]. La géométrie tétraédrique, observée dans notre cas, indique donc que la différence d'énergie entre les différents plans cristallins est suffisante pour qu'un type de plans soit privilégié, au détriment de la minimisation de la surface totale.

En effet, la géométrie tétraédrique permet l'utilisation d'un seul type de plans cristallins. Les Figures 4.9 et 4.10 permettent de définir que le type de plans favorisé est de type $\{111\}$ en montrant des tétraèdres selon différents angles. De plus, la Figure 4.10 présente une image haute résolution d'une cavité tétraédrique, réalisée en STEM-HAADF selon un axe de zone $\langle 10\bar{1} \rangle$. Dans ce mode d'imagerie, décrit en section 2.5.2, le contraste est sensible aux variations du nombre atomique moyen sur l'épaisseur traversée [93]. Ainsi dans notre cas, le contraste observé au niveau de la cavité est directement proportionnel à l'épaisseur de cavité traversée et prouve sa géométrie tétraédrique.

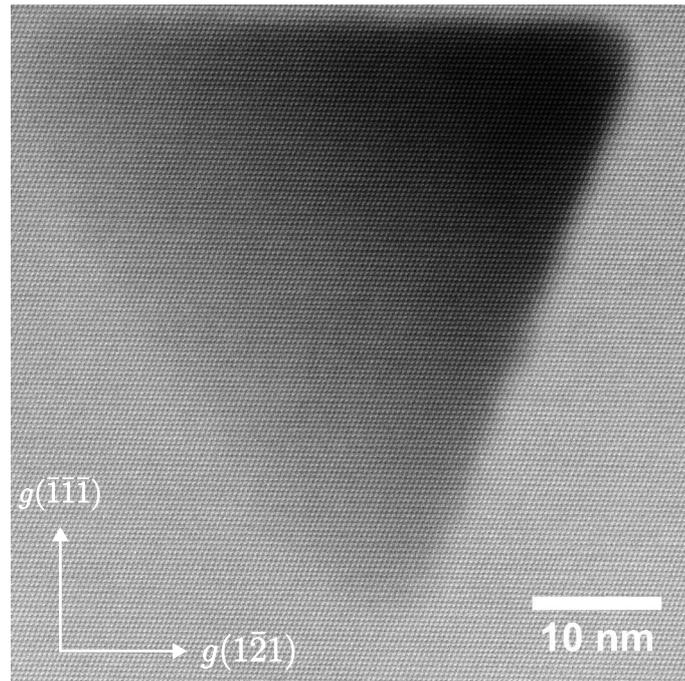


Figure 4.10 – Image haute résolution STEM-HAADF d'une cavité tétraédrique dans $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, réalisée selon un axe de zone $[10\bar{1}]$. Le contraste obtenu met en évidence la forme tétraédrique de la cavité. La croissance de l'échantillon est selon la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ contenue dans le plan de l'image.

Il faut noter qu'en utilisant uniquement des plans de types $\{111\}$, deux orientations des tétraèdres seraient possibles. En particulier, pour une observation réalisée selon un axe $\langle 211 \rangle$ (Figure 4.9a), des triangles pointant vers le haut ou vers le bas devraient être visibles. Or seul un type d'orientation est observé. Cet effet peut s'expliquer par la polarité des plans cristallins dans notre alliage. En effet, comme nous l'avons décrit en section 1.2, la structure non centro-symétrique implique différentes polarités pour certaines surfaces. En particulier, les plans $\{111\}$ peuvent être constitués uniquement d'atomes de tellure ou d'atomes de cadmium et de mercure. Par convention, les surfaces terminées par les anions tellure sont indexées par un nombre impair d'indices de Miller négatifs et sont accompagnées de la lettre B. De

façon complémentaire, les faces terminées par les cations mercure et cadmium sont indexées par un nombre pair d'indices de Miller négatifs ainsi que par la lettre A [3].

Afin de déterminer la polarité des faces des tétraèdres, nous nous sommes basés sur la polarité du substrat utilisé pour l'épitaixie. La croissance est réalisée sur des substrats de CdZnTe orientés $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_B$. La Figure 4.10 présente une image haute résolution d'une cavité tétraédrique réalisée selon un axe de zone $\langle 10\bar{1} \rangle$. Dans ces conditions, la direction de croissance est incluse dans le plan imagé, comme indiqué en légende. La surface de l'échantillon est donc située vers le haut de l'image. Cette visualisation met en évidence que la face supérieure de la cavité est parallèle au plan de croissance. La surface libre, à l'intérieur de la cavité, est inversée par rapport à la surface de l'échantillon. Elle est donc de type $(111)_A$. Nous avons vu que toutes les cavités sont orientées de façon identique et constituées du même type de plan pour toutes leurs faces. Toutes les faces des cavités sont donc de nature cationique.

Nous avons ainsi une description complète de la structure cristallographique de ces cavités tétraédriques résumée sur la Figure 4.11, représentant une cavité dépliée, observée de l'intérieur. Les quatre faces correspondent aux plans $\{111\}$ de nature cationique et les arêtes correspondent aux directions $\langle 110 \rangle$.

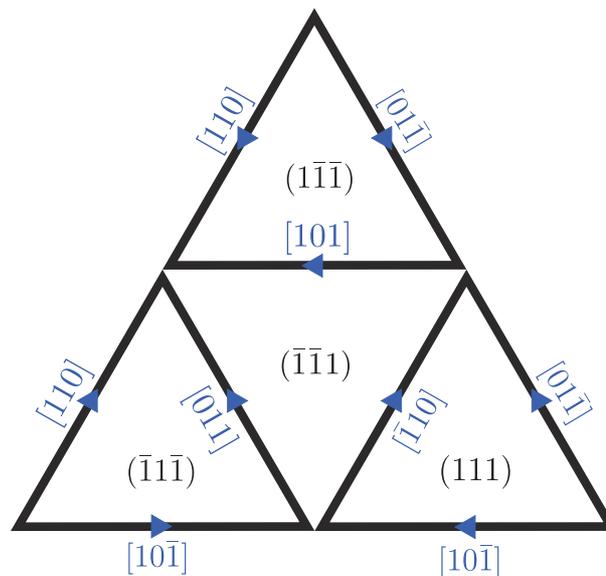


Figure 4.11 – Représentation schématique de la cristallographie d'une cavité dépliée, observée de l'intérieur.

La quantité importante de dommages dans la zone de présence de l'azote, mise en évidence par ces études, montre que ces conditions d'implantation et de recuit ne sont pas appropriées pour réaliser un dopage de bonne qualité.

4.3.2 Couche implantée phosphore

Les dommages résiduels, dans le cas de l'implantation de phosphore, ont été étudiés par BF-STEM selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$. La Figure 4.12 présente une image de la zone implantée. La surface de l'échantillon est visible en haut de l'image. Quelques dislocations résiduelles sont observées entre 130 et 500 nm sous la surface. Deux triangles clairs, pointant vers le bas indiquent la présence de cavités tétraédriques, dont l'orientation est identique à celle déterminée dans le cas de l'implantation d'azote. Ces deux cavités sont liées à une dislocation, comme c'était le cas pour l'implantation d'azote. De plus, des contrastes noirs sont observés entre 130 nm et 500 nm de profondeur.

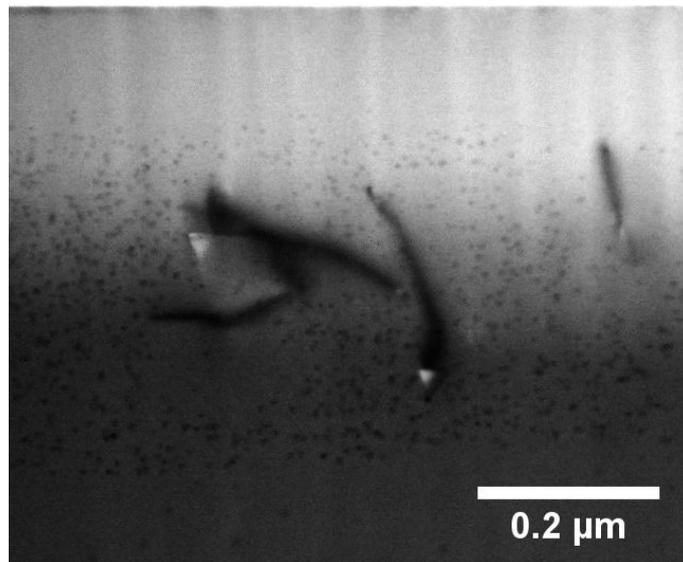


Figure 4.12 – Image BF-STEM selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$ d'un échantillon de Cd_{0,3}Hg_{0,7}Te implanté phosphore et recuit 1 h.

La Figure 4.13 présente à nouveau la zone endommagée par BF-STEM selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$. Cette fois, le profil de concentration de phosphore obtenu sur le même échantillon est superposé à l'image. Cette représentation montre que la zone présentant les contrastes sombres est centrée sur le maximum de concentration de phosphore. De plus, un grand nombre de petites zones sombres sont observées dans la section où la concentration de phosphore est supérieure à $3 \cdot 10^{19}$ at.cm⁻³. Cette correspondance semble indiquer une limite de solubilité. Ainsi, ces contrastes sombres pourraient provenir de la formation d'agrégats riches en phosphore. L'observation de dislocations, uniquement dans la zone de présence de ces contrastes, va dans le sens de cette hypothèse. En effet, l'interaction d'agrégats avec les dislocations peut entraîner une diminution de la mobilité des dislocations. La masse réduite du phosphore rend cependant sa détection délicate en EDX. Nous n'avons pas pu

vérifier par cette méthode notre hypothèse, comme ce fut le cas pour l'arsenic. Des études complémentaires seront donc nécessaires pour comprendre de façon certaine la nature de ces défauts. La sonde atomique tomographique présente notamment une résolution suffisante pour obtenir plus d'information sur ces défauts de taille nanométrique et permettrait potentiellement de mettre à jour leur nature chimique. Par ailleurs, comme pour le cas de l'azote, ces études montrent que ces conditions d'implantation et de recuit ne sont pas appropriées pour réaliser un dopage de bonne qualité.

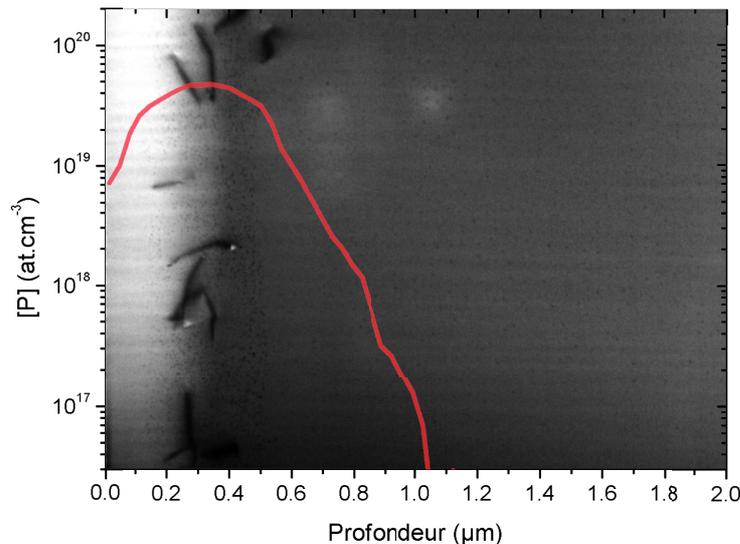


Figure 4.13 – Image BF-STEM, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'un échantillon de Cd_{0,3}Hg_{0,7}Te implanté phosphore et recuit 1 h. Le profil de concentration correspondant est superposé à l'image.

4.3.3 Couche implantée arsenic

Cette partie vient compléter les résultats exposés en section 3.2.2. De façon similaire à ce que nous avons présenté pour les deux éléments précédents, la Figure 4.14 permet de visualiser simultanément les défauts résiduels et la présence d'arsenic. Contrairement aux éléments plus légers, très peu de défauts étendus sont observables. Sur l'ensemble de la zone imagée, le défaut le plus visible est une cavité tétraédrique, située à 550 nm sous la surface. Cette cavité présente la même orientation que pour nos précédentes observations. Comme c'était le cas pour l'azote et le phosphore, une dislocation liée à cette cavité est observée.

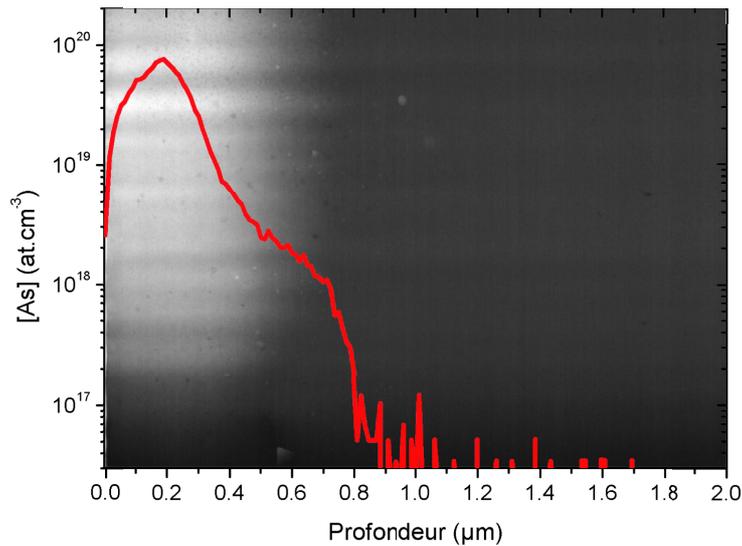


Figure 4.14 – Image BF-STEM, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté arsenic et recuit 1 h. Le profil de concentration correspondant est superposé à l'image.

Dans la zone où un pic statique est observé par SIMS, l'image BF-STEM présente quelques contrastes sombres. Nous avons attribué ces derniers à la formation d'agrégats riches en arsenic au cours de la section 3.2.2. Ces agrégats ont été imagés en haute résolution et deux d'entre eux sont présentés sur la Figure 4.15. Ces images ont été réalisées en STEM-HAADF selon un axe de zone $\langle 10\bar{1} \rangle$. Les agrégats apparaissent légèrement plus sombres que le cristal de CdHgTe qui l'entoure, ce qui confirme une différence de composition chimique, que nous avons mise en évidence par EDX, avec la présence d'une importante concentration d'arsenic. Ce dernier étant plus léger que les trois éléments du cristal, la masse moyenne est réduite au niveau de l'agrégat et induit une baisse d'intensité dans l'image HAADF. Le contraste est cependant faible car l'agrégat est de taille réduite par rapport à l'épaisseur de la lame. Les deux agrégats sont facettés et aucun défaut cristallin n'est observé à leur proximité. Le cristal de CdHgTe ne semble donc pas perturbé par leur présence. Le moiré observé sur les deux images de la Figure 4.15 montre que ces agrégats sont ordonnés. Il est donc possible de parler de nanocristaux riches en arsenic. La nature chimique exacte ainsi que la structure cristallographique de ces nanocristaux n'ont pas pu être déterminées et nécessitent des études complémentaires. Leur taille pourrait en particulier permettre une étude par nanodiffraction électronique afin de déterminer leurs structures cristallographiques.

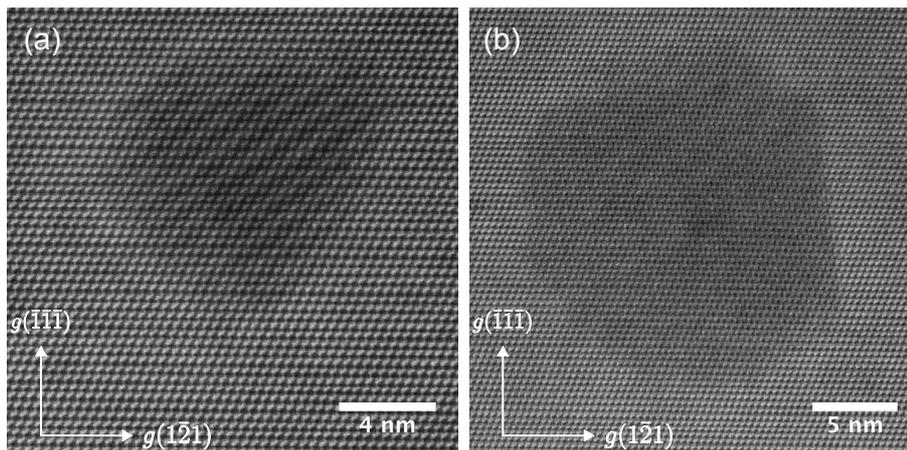


Figure 4.15 – Images haute résolution HAADF-STEM de nanocristaux riches en arsenic dans $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, réalisées selon un axe de zone $[10\bar{1}]$. Le contraste sombre indique une densité plus faible que celle de la matrice de cristal environnante.

La Figure 4.14 indique la formation de cavités tétraédriques. La répartition en profondeur de ces cavités a été étudiée par une technique d'imagerie tomographique utilisant un microscope double colonne FIB / MEB. Ce procédé, appelée FIB 3D, consiste à réaliser les images MEB d'une succession de coupes FIB, dans un processus de type « *slice and view* ». Il est ainsi possible d'analyser un volume de matière beaucoup plus important qu'en STEM.

En pratique, l'imagerie FIB 3D a été réalisée sur un microscope double colonne Zeiss NVision 40. Un dépôt de platine, puis de carbone, est réalisé en surface de l'échantillon afin de le protéger des dommages pouvant être causés par les ions. Une large tranchée dans l'échantillon est réalisée à fort courant. La face ainsi révélée est ensuite alternativement polie finement par FIB (partie *slice*) et imagée par MEB (partie *view*). La partie *slice* est réalisée par un faisceau d'ions gallium à faible courant (300 pA à 40 keV) afin d'enlever une fine tranche de matériau. La partie *view* est réalisée par MEB à 1,5 keV en utilisant les électrons secondaires. L'ensemble de cette procédure est réalisée sans que l'échantillon ne soit déplacé. L'épaisseur des sections réalisées par FIB peut descendre jusqu'à 2 nm. L'épaisseur moyenne des tranches FIB est vérifiée en fin d'acquisition par mesure de la longueur gravée. Les légers désalignements entre deux images successives, liés aux éventuelles dérives mécaniques ou électriques, sont corrigés par translation en utilisant le plugging MultiStackReg de ImageJ [94]. Finalement, le volume ainsi reconstruit présente un voxel isométrique de 2 nm de côté. Cette résolution nous permet d'imager de façon certaine les cavités dont la dimension caractéristique est supérieure ou égale à 8 nm. Le volume total imagé est ensuite projeté selon l'axe des découpes successives, de sorte que chaque pixel contienne la valeur minimale de l'intensité de la pile d'images.

La Figure 4.16 présente le résultat de cette procédure sur le même échantillon que celui présenté Figure 4.14. L'image ainsi obtenue présente en sombre l'ensemble des

cavités observées. Il est possible d'en dénombrer 35 pour une surface analysée de $5,44 \mu\text{m}^2$. La densité surfacique de cavités est donc de $6,4 \mu\text{m}^{-2}$. Nous avons également étudié leur distribution en profondeur en représentant le nombre de cavité en fonction de la profondeur (Figure 4.17). Une colonne représente le nombre de cavités dans un intervalle de 10 nm. Cette représentation met en évidence que la plupart des cavités sont observées entre 240 et 330 nm sous la surface. Cet intervalle de profondeur correspond à la partie la plus profonde du pic statique de concentration d'arsenic, visible sur la Figure 4.14. De plus, au cours de la section 3.2.2, nous avons observé un maximum de nanocristaux autour de 150 nm. Ces derniers ne semblent donc pas localisés aux mêmes profondeurs que les cavités.

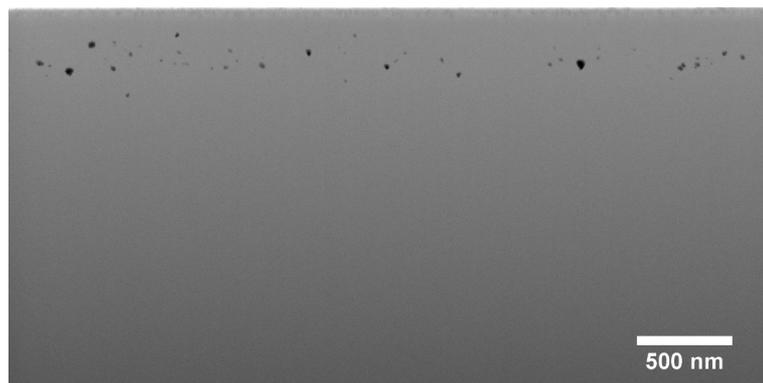


Figure 4.16 – Image résultant de la projection du volume reconstruit d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté arsenic et recuit 1 h. Les cavités apparaissent en sombre.

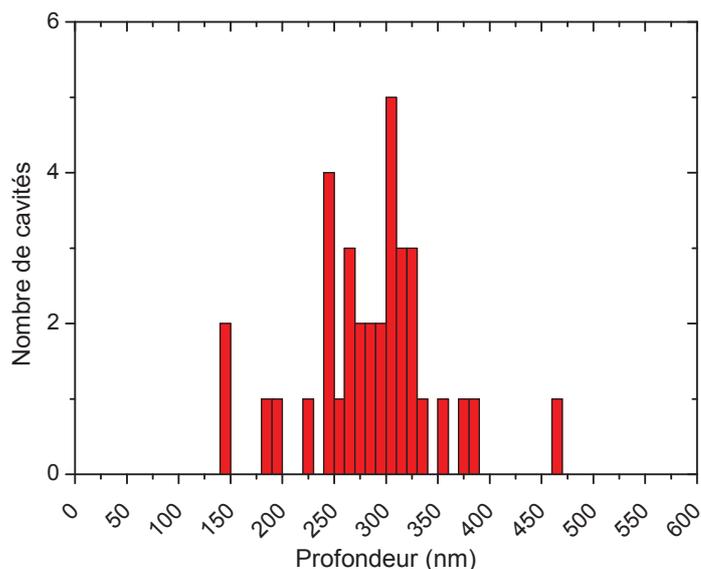


Figure 4.17 – Distribution en profondeur des cavités tétraédriques d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté arsenic et recuit 1 h. Une colonne correspond au nombre de cavités dans une tranche de 10 nm.

4.3.4 Couche implantée antimoine

Comme pour les autres éléments étudiés, la Figure 4.18 présente simultanément le profil de concentration d'antimoine et une image BF-STEM de la zone implantée. Cette image, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, met également en évidence la présence de cavités dans la zone de diffusion retardée. Il faut cependant noter que, contrairement aux autres éléments, ces cavités ne sont pas tétraédriques. De plus, des contrastes sombres sont observés au niveau du pic statique et de la composante de diffusion retardée.

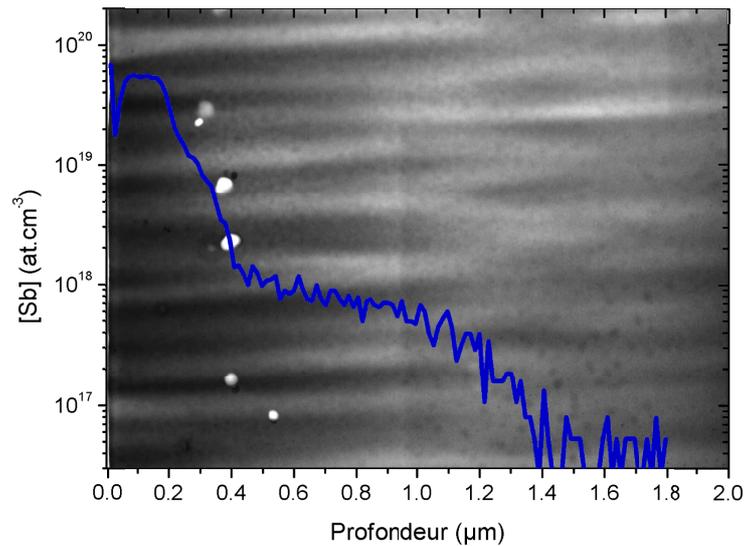


Figure 4.18 – Image BF-STEM, réalisée selon un axe de zone $\langle 110 \rangle$, d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté antimoine et recuit 1 h. Le profil de concentration correspondant est superposé à l'image.

L'échantillon présenté Figure 4.18 a été étudié par STEM-EDX selon la méthodologie décrite en section 2.5.2. Nos conditions d'analyse étant limitées par la dégradation sous faisceau d'électrons de l'échantillon, seules des concentrations d'antimoine supérieures à 0,5 % atomique sont détectables. Le profil SIMS présenté par la Figure 4.18 permet de déduire un maximum de concentration d'antimoine à 0,19 % atomique. Malgré les faibles concentrations moyennes mesurées en SIMS, d'importantes surconcentrations sont mises en évidence sur la Figure 4.19. Cette illustration présente la cartographie chimique réalisée dans la zone implantée où un pixel jaune indique une concentration d'antimoine supérieure à 0,5 % atomique. Une image BF-STEM de cette même zone est également présentée en niveau de gris. La surface de l'échantillon est située en haut de l'image. Cette représentation met en évidence la formation d'agrégats riches en antimoine. Il faut noter que les deux agrégats imagés sont localisés à proximité d'une cavité. Ces défauts riches en antimoine sont observés entre 30 et 200 nm sous la surface et sont généralement accompagnés d'une cavité. Ces profondeurs correspondent à l'observation du pic statique par SIMS. Ainsi, comme nous l'avons envisagé, le pic statique est lié à la formation d'agrégats riches en antimoine.

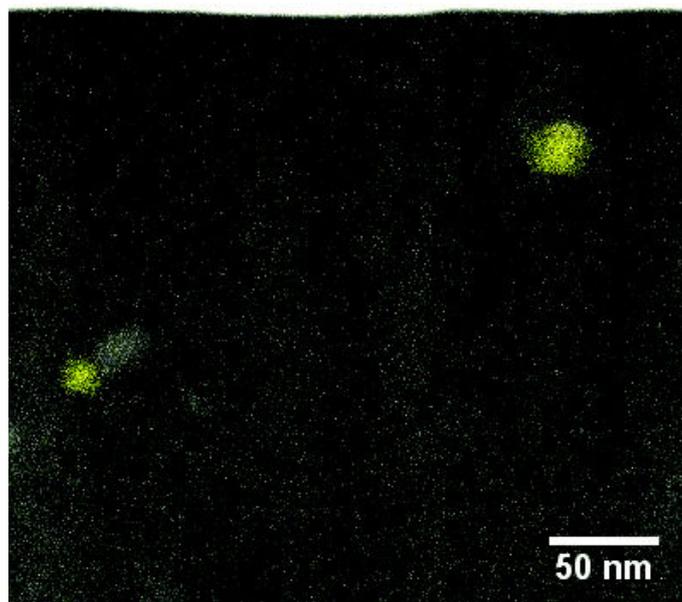


Figure 4.19 – Superposition d’une image BF-STEM et d’une cartographie chimique de concentration d’antimoine par STEM-EDX pour un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté antimoine et recuit 1 h.

La Figure 4.20 présente les images en haute résolution des deux agrégats mis en évidence par la Figure 4.19. Ces images ont été réalisées par BF-STEM selon un axe de zone $\langle 10\bar{1} \rangle$. Ce mode d’imagerie met en évidence la présence d’une cavité à proximité de chaque agrégat. Cette observation pourrait contribuer à expliquer la géométrie non tétraédrique des cavités. En effet, la formation d’une interface entre la cavité et l’agrégat peut suffisamment modifier l’énergie de surface pour impacter la géométrie de la cavité. Dans ce cas, pour un volume donné, l’énergie minimale n’est plus conditionnée à l’utilisation des plans $\{111\}$. La Figure 4.20 montre également la présence de moirés au niveau des deux agrégats. Ces derniers sont donc ordonnés et nous pouvons, comme dans le cas de l’arsenic, parler de nanocristaux riches en antimoine. La nature chimique exacte ainsi que la structure cristallographique de ces nanocristaux n’ont pas pu être déterminées et nécessitent des études complémentaires.

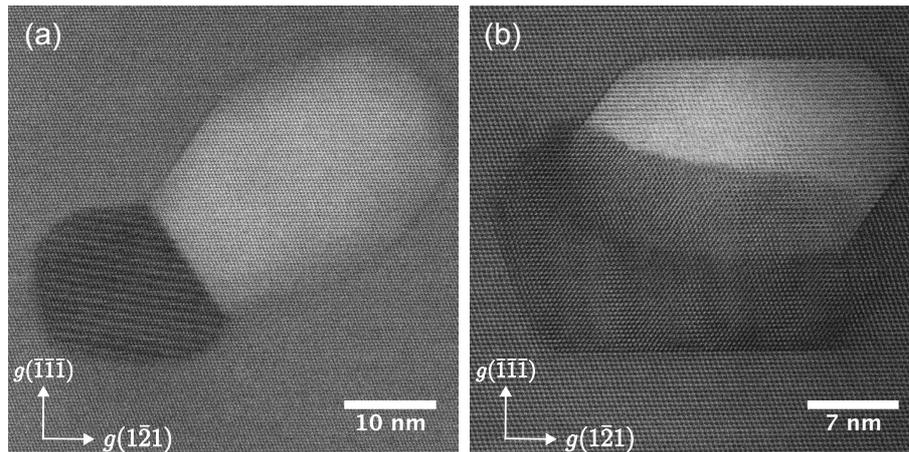


Figure 4.20 – Images haute résolution BF-STEM de nanocristaux riches en antimoine accompagnés de cavités dans $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$, réalisées selon un axe de zone $[10\bar{1}]$.

La répartition en profondeur ainsi que la densité surfacique de ces cavités a été étudiée par FIB 3D. La Figure 4.21 présente le résultat de la projection du volume étudié. 144 cavités peuvent être dénombrées pour une surface analysée de seulement $2,16 \mu\text{m}^2$. La densité surfacique est donc bien plus élevée que pour l'arsenic avec une valeur numérique de $65,5 \mu\text{m}^{-2}$.

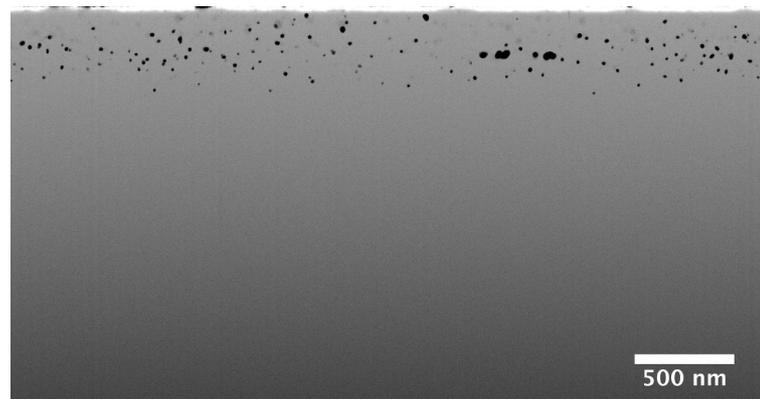


Figure 4.21 – Image résultant de la projection du volume reconstruit d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté antimoine et recuit 1 h. Les cavités apparaissent en sombre.

La distribution en profondeur des cavités est présentée par la Figure 4.22. Comme précédemment, une colonne représente le nombre de cavités dans un intervalle de 10 nm. Le maximum de concentration de cavités est ainsi localisé entre 230 et 240 nm. Cette zone correspond à la frontière entre le pic bloqué et la composante de diffusion lente du profil de concentration d'antimoine, présenté Figure 4.18. De plus, les cavités sont observées entre 20 et 420 nm de profondeur elles sont donc, comme les nanocristaux, uniquement présentes au niveau du pic statique et de la

composante de diffusion lente. Ces observations sont rassurantes sur la qualité du matériau dopé dans la région de diffusion de l'antimoine. Sous réserve d'éliminer la partie endommagée, le dopage de CdHgTe par implantation d'antimoine paraît intéressant. Nous allons donc nous intéresser à ses propriétés électriques.

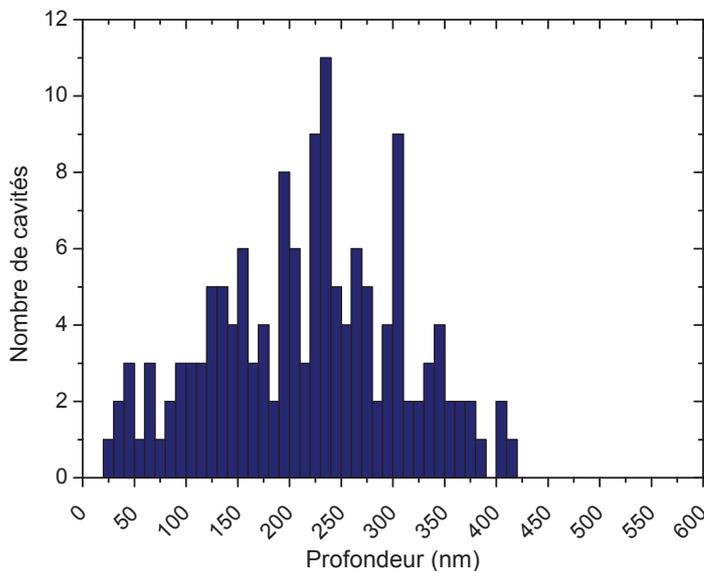


Figure 4.22 – Distribution en profondeur des cavités d'un échantillon de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ implanté antimoine et recuit 1 h. Une colonne correspond au nombre de cavités dans une tranche de 10 nm.

4.4 Mesures électriques

Au cours de ce chapitre, nous avons pu voir que, parmi les éléments étudiés, seuls l'antimoine et l'arsenic diffusent lors du recuit d'activation. Le comportement accepteur de l'arsenic a été mis en évidence en section 3.4. Nous avons montré en particulier que l'activation était liée à l'arsenic mobile lors du recuit d'activation. Nous nous sommes donc intéressés au comportement électrique de l'antimoine mobile.

Afin d'éviter les complications liées à la structure électrique p sur n rencontrées en section 3.5, nous avons utilisé pour ces mesures une couche épitaxiée de $\text{Cd}_{0,3}\text{Hg}_{0,7}\text{Te}$ de $2,9 \mu\text{m}$, réalisée par EJM au sein du laboratoire. Cet échantillon a été implanté avec des ions antimoine accélérés à 360 keV et une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Nous avons ensuite utilisé un recuit de 8 h à la même température choisie dans la gamme 400-450 °C afin de faire diffuser l'antimoine sur toute l'épaisseur de la couche. Cet échantillon est ensuite recuit 120 h à 200 °C sous pression saturante de mercure, afin

de révéler le dopage de type p lié à l'antimoine, en abaissant le niveau de lacunes de mercure sous le niveau de dopage résiduel du matériau.

La Figure 4.23 présente le profil de concentration de l'antimoine suite au recuit. L'interdiffusion de la couche et du substrat est également présentée par le profil de la composition en cadmium de l'alliage (x_{Cd}). Il faut noter ici que l'augmentation de la composition en cadmium n'a pas modifié la diffusion de l'antimoine. En effet, le profil de concentration est identique à celui présenté Figure 4.5 de la section 4.2.3 pour un échantillon de 6 μm d'épaisseur, recuit dans les mêmes conditions.

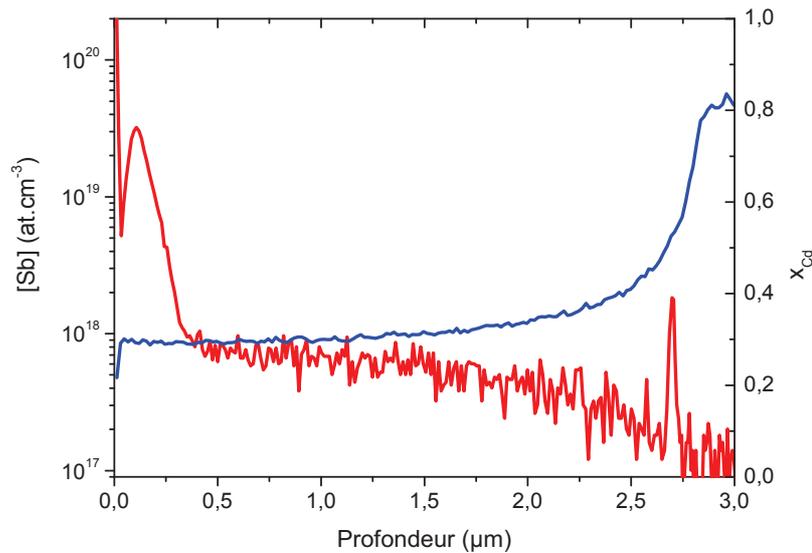


Figure 4.23 – Profil de concentration de l'antimoine après 8 h de recuit (courbe rouge, échelle de droite) et composition en cadmium de l'alliage (x_{Cd}) (courbe bleue, échelle de gauche).

La partie statique de l'antimoine est supprimée par gravure chimique des 500 premiers nanomètres de la couche. Cette étape est réalisée selon la même méthode que celle utilisée pour les mesures différentielles (section 2.6.3). Trois échantillons ainsi préparés ont été mesurés selon la méthode Van der Pauw classique sous un champ magnétique de 0,5 T à 77 K. Ces mesures mettent en évidence un comportement électrique moyen de type p pour tous les échantillons. La concentration surfacique moyenne de porteurs est estimée à $2,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et la mobilité moyenne est elle estimée à $145 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En considérant une répartition homogène des porteurs sur toute l'épaisseur de la couche, nous obtenons une densité volumique moyenne de $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Afin d'obtenir une estimation du taux d'activation électrique de l'antimoine, il faut comparer cette densité surfacique de porteurs à l'intégrale de la concentration d'antimoine dans la couche mesurée. Cette dernière est estimée à $1,34 \cdot 10^{14} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$, par intégration entre 0,5 et 2,6 μm du profil SIMS présenté

Figure 4.23. Le taux d'activation moyen de l'antimoine implanté dans CdHgTe est donc estimé à 21,7 %.

Il faut garder à l'esprit que notre estimation du taux d'activation représente une moyenne sur toute l'épaisseur dopée et suppose une concentration constante de porteur et d'antimoine. Malgré ces hypothèses, cette étude met en évidence un taux d'activation inférieur à celui que nous avons estimé pour la partie mobile de l'arsenic en section 3.4. Ainsi, à la différence de l'arsenic implanté, seule une part réduite de l'antimoine mobile présente un comportement accepteur. Il faut cependant noter que la mesure Van der Pauw utilisé ici permet uniquement d'accéder au comportement électrique moyen de l'échantillon. Ainsi, l'observation d'un taux d'activation faible peut être liée à un effet de compensation entre les porteurs de type accepteur et donneur. Il est donc possible qu'une part plus importante d'antimoine présente un comportement accepteur mais que ce comportement soit masqué par le comportement donneur d'une autre partie de l'antimoine ou de défauts ponctuels. L'utilisation de la mesure MEMSA permettrait de mettre à jour les différents types de porteurs présents. Cette étude permet néanmoins de mettre en évidence que, sous nos conditions d'implantation et de recuit, le comportement électrique dominant de l'antimoine est bien de type accepteur.

4.5 Conclusion

Les travaux présentés au cours de ce chapitre nous ont permis d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes liés au dopage par implantation d'arsenic par comparaison avec le comportement des éléments azote, phosphore et antimoine. De plus, nous avons ainsi précisé le comportement d'éléments jusqu'alors peu étudiés.

L'étude des défauts étendus, liés à l'implantation ionique d'azote, de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, met en évidence un comportement similaire pour le régime de saturation des défauts. Dans tous les cas, les défauts étendus sont observés au-delà de la zone où est stoppée la majorité des ions implantés. Cette zone endommagée est d'autant moins étendue que la masse de l'ion implanté est grande, de façon cohérente avec l'évolution du pouvoir d'arrêt nucléaire avec la masse de l'ion. Cependant, la répartition relative de ces défauts et des ions implantés diffère selon la masse de l'atome implanté. Pour l'azote et le phosphore, l'ensemble des ions implantés est localisé dans la zone de défauts étendus, contrairement à l'arsenic et l'antimoine pour lesquels une partie des ions est localisée au-delà de la zone de défauts.

La localisation de l'azote et du phosphore exclusivement dans la zone de présence des défauts permet d'apporter une explication au phénomène de piégeage observé pour ces deux éléments. En effet, lors du recuit, la correction des défauts étendus libère des défauts ponctuels, qui peuvent former des agrégats statiques avec les atomes implantés, et empêcher ainsi leur diffusion. Dans le cas de l'antimoine, nous avons mis en évidence l'influence des dommages d'implantation sur la diffusion en variant

la dose implantée. De plus, contrairement au cas de l'arsenic, les équations de diffusion doivent faire intervenir un terme d'entraînement pour décrire correctement les profils de diffusion expérimentaux. L'origine de ce terme nécessiterait cependant des études complémentaires afin d'être mieux comprise. Dans l'ensemble, tous les éléments étudiés montrent un ralentissement des processus de diffusion sous l'influence des dommages d'implantation. Ces observations viennent conforter nos observations de l'influence des dommages d'implantation lors de la diffusion de l'arsenic.

Après recuit, l'étude de la microstructure de la zone implantée a permis de mettre en évidence la formation de cavités tétraédriques pour l'azote, le phosphore et l'arsenic. Les faces de ces tétraèdres sont les plans $\{111\}$, de nature cationique, et leurs arêtes les directions $\langle 110 \rangle$. De plus, dans le cas des implantations arsenic et antimoine, nous avons mis en évidence la formation de nanocristaux riches en dopant. Leur formation permet d'expliquer la présence d'un pic statique dans les profils de diffusion. Dans le cas de l'antimoine, les cavités sont généralement liées aux nanocristaux et elles ne présentent plus une géométrie tétraédrique. La nature chimique et cristallographique des nanocristaux reste à déterminer avec précision.

L'utilisation du FIB 3D a permis de mesurer avec une meilleure statistique la densité mais aussi la répartition en profondeur des cavités dans le cas de l'arsenic et de l'antimoine. Pour ces éléments, la répartition relative des cavités et des nanocristaux montre une disparité pour l'arsenic, qui n'est pas observée pour l'antimoine.

Enfin, nous avons mis en évidence l'activation en site accepteur de plus de 21 % de l'antimoine implanté qui a diffusé lors du recuit d'activation. Malgré un comportement visiblement plus complexe que le dopant arsenic, le comportement accepteur de l'antimoine est majoritaire. Ces premières études montrent un comportement intéressant de l'antimoine pour le dopage de CdHgTe. On retiendra en particulier que l'antimoine présente un coefficient de diffusion de près d'un ordre de grandeur supérieur à celui de l'arsenic dans les mêmes conditions.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a abordé l'ensemble de la problématique du dopage de type p de CdHgTe par implantation ionique d'arsenic, de l'incorporation jusqu'à l'activation en passant par la diffusion. Pour chaque point considéré, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en oeuvre avec comme objectif la compréhension des mécanismes de dopage. Ces travaux s'inscrivent ainsi en amont des technologies de détection infrarouge, développées au laboratoire. Nous allons rappeler ici les principaux résultats obtenus, ainsi que les perspectives ouvertes.

Nos travaux ont permis une meilleure connaissance des dommages induits par l'implantation ionique d'arsenic dans CdHgTe. Du fait de la nature fortement ionique des liaisons chimiques dans ce matériau, les défauts étendus, induits par l'implantation, sont observés bien plus profondément que la zone dans laquelle est stoppée la majorité des ions implantés. Du point de vue des propriétés électriques, un comportement donneur est observé dans la zone de présence des défauts étendus. Plus profondément, un comportement donneur avec une mobilité électrique plus élevée a été associé à la présence de défauts ponctuels. Nos travaux ont également mis en évidence un effet de recuit sous irradiation, lors de l'implantation ionique. De plus, la dose critique de saturation des défauts a pu être estimée vers 2.10^{14} at.cm⁻².

Le procédé de recuit sous pression saturante de mercure, optimisé en début de thèse, a été utilisé pour corriger les dommages induits par l'implantation ionique. Nous avons montré que nos conditions de recuit permettent de retrouver très rapidement une bonne qualité cristalline en corrigeant la plupart des défauts étendus. Ce traitement thermique est également responsable de la diffusion de l'arsenic. Nous avons montré qu'un modèle simple permet d'estimer le coefficient de diffusion de la partie mobile de l'arsenic, et que le mercure joue un rôle majeur dans ce processus de diffusion. De plus, les dommages d'implantation semblent responsables d'un ralentissement de la diffusion de l'arsenic. Ces études ont également permis de définir la limite de solubilité de l'arsenic dans l'alliage CdHgTe pour les trois compositions les plus utilisées dans nos domaines d'application. Ces résultats permettent de déterminer quelle peut être la concentration maximale de dopant arsenic pour ces différents alliages. Lorsque la concentration est trop élevée, nous avons observé, par microscopie électronique en transmission, la formation de nanocristaux riches en arsenic. Il s'agit de la première mise en évidence expérimentale de ces défauts. Leur formation permet d'expliquer pourquoi une partie de l'arsenic ne participe ni à la diffusion ni au dopage. Ainsi, afin de garantir une qualité de matériau optimale, ces concentrations limites ne devront pas être dépassées. La nature chimique et cristallographique

précise de ces nanocristaux reste cependant à déterminer.

Le recuit sous pression saturante de mercure permet non seulement de corriger la plupart des dommages, mais également d'activer en sites accepteurs le dopant arsenic. En effet, après une heure de recuit, nous avons mis en évidence le comportement accepteur induit par l'arsenic pour deux compositions de CdHgTe. Le procédé de mesures différentielles, développé au cours de ces travaux, a permis d'accéder à une estimation du profil de densité de porteurs en utilisant la technique d'analyse de spectre de mobilité (MEMSA). Ces mesures différentielles prouvent que les nanocristaux riches en arsenic ne sont pas actifs électriquement. De plus, une grande partie de l'arsenic qui a diffusé lors du recuit d'activation présente un comportement accepteur. Ces observations ont permis de proposer la formation puis la diffusion du complexe accepteur AsHg_8 , afin d'expliquer de façon cohérente l'ensemble de nos résultats. Ces travaux constituent ainsi une base de travail pour la modélisation de la diffusion de l'arsenic implanté dans le CdHgTe.

En parallèle des travaux sur l'arsenic, nous avons étudié l'implantation des éléments azote, phosphore et antimoine. Comme l'arsenic, ces éléments appartiennent tous au groupe 15 du tableau périodique. Par comparaison, leur étude a permis d'obtenir une meilleure compréhension du comportement de l'arsenic. Ces travaux ont également permis de définir l'intérêt technologique de chacun de ces dopants potentiels.

L'étude des dommages induits par l'implantation ionique de ces quatre éléments montre que la répartition relative des défauts étendus et des ions implantés diffère en fonction de leur masse atomique. Pour l'azote et le phosphore, l'ensemble des ions implantés est localisé dans la zone de défauts étendus, contrairement aux cas de l'arsenic et de l'antimoine, pour lesquels une partie des ions est localisée au-delà de la zone de défauts.

Lorsque le même recuit utilisé pour activer l'arsenic est appliqué aux éléments azote et phosphore, un phénomène de piégeage de ces derniers est observé. Ce phénomène a été expliqué par la formation de complexes statiques, impliquant les dopants et des défauts ponctuels libérés par la correction des défauts étendus. Pour l'antimoine, le recuit d'activation induit une diffusion qui ne peut plus être décrite par le modèle utilisé pour décrire le comportement de l'arsenic. Les équations de diffusion de l'antimoine doivent faire intervenir un terme d'entraînement, dont l'origine n'est pas encore comprise, pour décrire correctement les profils de diffusion expérimentaux. Nos travaux montrent cependant une diffusion beaucoup plus rapide que dans le cas de l'arsenic, même si les dommages d'implantation semblent responsables d'un ralentissement de la diffusion de l'antimoine. Ainsi, pour les quatre éléments étudiés, les processus de diffusion dépendent beaucoup des dommages induits par l'implantation ionique.

Après le recuit d'activation, l'étude de la microstructure de la zone implantée a permis de mettre en évidence un second point commun aux quatre éléments : la formation de cavités nanométriques. Pour l'azote, le phosphore et l'arsenic, ces cavités sont des tétraèdres limités par des faces formées de plans $\{111\}$ de nature cationique

et des arêtes selon les directions $\langle 110 \rangle$. Cette géométrie est expliquée par la différence d'énergie de surface des plans cationiques et anioniques. Pour l'antimoine, la formation de nanocristaux riches en antimoine a été mise en évidence. De plus, les cavités observées ne sont alors plus tétraédriques, et sont généralement accolées à un nanocristal. Cette proximité suggère que l'abandon de la géométrie tétraédrique pourrait résulter de la modification de l'énergie du fait de la création d'une interface commune entre la cavité et le nanocristal. La densité surfacique des cavités a été estimée pour l'arsenic à $6,4 \mu\text{m}^{-2}$ et pour l'antimoine à $65,5 \mu\text{m}^{-2}$. Ces cavités sont uniquement observées à proximité de la surface des échantillons, dans les zones de forte concentration de dopant pour lesquelles la diffusion est bloquée ou fortement ralentie. Très peu de défauts étendus sont observés dans les zones de diffusion des dopants, ce qui indique qu'une bonne qualité cristalline y est conservée.

L'étude de la microstructure des échantillons implantés par les éléments azote et phosphore a montré qu'il demeure de nombreux défauts étendus résiduels après recuit. Ces observations, ajoutées à l'effet de piégeage de ces éléments lors du traitement thermique montrent que ces conditions d'implantation et de recuit ne sont pas appropriées pour réaliser un dopage de bonne qualité. Dans des conditions similaires, le comportement de l'antimoine semble plus favorable, avec une part importante de l'antimoine qui est mobile lors du recuit et une bonne qualité cristalline qui est conservée dans la zone de diffusion. De plus, nous avons mis en évidence l'activation en site accepteur de plus de 21 % de l'antimoine qui a diffusé lors du recuit d'activation. Ces premières études montrent un comportement intéressant de l'antimoine pour le dopage de CdHgTe, d'autant plus qu'il présente l'avantage d'avoir un coefficient de diffusion bien plus important que celui de l'arsenic.

En définitive, même si le comportement de l'antimoine est prometteur, parmi les éléments étudiés, l'arsenic présente les meilleures caractéristiques pour être utilisé comme dopant de type p. En effet, nos conditions de recuit permettent l'activation d'une grande partie de l'arsenic en site accepteur, tout en permettant de retrouver une bonne qualité cristalline dans la zone implantée. Nos travaux ont également permis de dégager les principales variables influant sur la diffusion de l'arsenic implanté. De plus, nous avons déterminé l'évolution avec la profondeur de la densité de porteurs liés à l'arsenic. Ces informations constituent une base de connaissances importante pour l'optimisation de la profondeur de la jonction p-n et pourront également être utilisées comme base de travail pour modéliser la diffusion de l'arsenic. Par ailleurs, nous avons défini les limites supérieures de concentration d'arsenic qu'il est possible d'incorporer dans CdHgTe sans dégrader sa qualité cristalline, pour les trois compositions de l'alliage les plus utilisées dans nos domaines d'application. Ces travaux ont également permis de mettre à jour une diminution du coefficient de diffusion lorsque la zone endommagée par l'implantation ionique coïncide avec la zone de présence des atomes implantés. Il serait intéressant d'étudier l'influence de ce ralentissement sur le taux d'activation de l'arsenic. En effet, l'interaction des défauts avec l'arsenic pourrait nuire à la qualité du dopage. De plus, cet effet pourrait être réduit en ajustant les conditions d'implantation ionique. Enfin pour aller plus

loin dans l'étude de la qualité du dopage, il paraît indispensable de mesurer la durée de vie des porteurs associés à l'arsenic.

Bibliographie

- [1] A. Rogalski, HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook, *Reports on Progress in Physics* 68 (10) (2005) 2267–2336. doi:10.1088/0034-4885/68/10/R01.
URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/68/i=10/a=R01>
- [2] G. Destéfanis, Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment, *Journal of Crystal Growth* 86 (1-4) (1990) 700–722. doi:10.1016/0022-0248(90)90798-P.
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90798-P](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(90)90798-P)
- [3] D. B. Holt, Surface polarity and symmetry in semiconducting compounds, *Journal of Materials Science* 23 (3) (1988) 1131–1136. doi:10.1007/BF01154024.
URL <http://link.springer.com/10.1007/BF01154024>
- [4] M. Martyniuk, J. M. DeLL, L. Faraone, Mechanical and Thermal Properties, in : P. Capper, J. W. Garland (Eds.), *Mercury Cadmium Telluride : Growth, Properties and Applications*, Wiley, 2011, Ch. Mechanical, pp. 154–197.
- [5] G. L. Hansen, Energy gap versus alloy composition and temperature in Hg_{1-x}Cd_xTe, *Journal of Applied Physics* 53 (10) (1982) 7099. doi:10.1063/1.330018.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/53/10/10.1063/1.330018>
- [6] R. Beneyton, L'incorporation du thallium dans une matrice III-V : préparation de GaTlAs et InTlAs par EJM, Ph.D. thesis, Ecole Centrale Lyon (2004).
- [7] P. Capper, Liquid Phase Epitaxy of MCT, in : P. Capper, J. W. Garland (Eds.), *Mercury Cadmium Telluride : Growth, Properties and Applications*, Wiley, 2011, pp. 95–110.
- [8] M. Neubert, K. Jacobs, R. Krause-Rehberg, T. Abgarjan, P. Gille, W. Hoerstel, Mercury vacancy equilibria in Hg_{1-x}Cd_xTe, *Journal of Applied Physics* 79 (10) (1996) 7563. doi:10.1063/1.362412.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/79/7563/1>
- [9] H. R. Vydyanath, C. H. Hiner, Annealing behavior of undoped Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te epitaxial films at low temperatures, *Journal of Applied Physics* 65 (8) (1989) 3080. doi:10.1063/1.342703.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/65/3080/1>
- [10] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics*, 4th Edition, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. doi:10.1007/978-3-540-93804-0.
URL <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-540-93804-0>

- [11] H. R. Vydyanath, Lattice Defects in Semiconducting Hg_{1-x}Cd_xTe Alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 128 (12) (1981) 2609–2619.
URL <http://link.aip.org/link/?JES/128/2609/1>
- [12] L. O. Bubulac, Behavior of implantation-induced defects in HgCdTe, *Journal of Vacuum Science and Technology* 21 (1) (1982) 251. doi:10.1116/1.571728.
URL <http://link.aip.org/link/?JVSTAL/21/251/1>
- [13] F. Seitz, D. Turnbull, F. Kröger, H. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Physics* 3 (1956) 307–435.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708601356>
- [14] K. D. Mynbaev, V. I. Ivanov-Omskiĭ, Doping of epitaxial layers and heterostructures based on HgCdTe, *Semiconductors* 40 (1) (2006) 1–21. doi:10.1134/S1063782606010015.
URL <http://link.springer.com/10.1134/S1063782606010015>
- [15] M. Boukerche, J. Reno, I. K. Sou, C. Hsu, J. P. Faurie, Indium doping of HgCdTe layers during growth by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 48 (25) (1986) 1733. doi:10.1063/1.96818.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/48/25/10.1063/1.96818>
- [16] D. Shaw, P. Capper, Extrinsic Doping, in : P. Capper, J. W. Garland (Eds.), *Mercury Cadmium Telluride : Growth, Properties and Applications*, Wiley, 2011, Ch. Extrinsic, pp. 318–335.
- [17] H. R. Vydyanath, Amphoteric behaviour of group V dopants in (Hg, Cd)Te, *Semiconductor Science and Technology* 5 (3S) (1990) S213–S216. doi:10.1088/0268-1242/5/3S/047.
URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/5/i=3S/a=047>
- [18] M. A. Berding, A. Sher, Amphoteric behavior of arsenic in HgCdTe, *Applied Physics Letters* 74 (5) (1999) 685. doi:10.1063/1.122987.
URL <http://link.aip.org/link/?APPLAB/74/685/1>
- [19] H. R. Vydyanath, L. S. Lichtmann, S. Sivananthan, P. S. Wijewarnasuriya, P. Faurie, Annealing experiments in heavily arsenic-doped (Hg,Cd)Te, *Journal of Electronic Materials* 24 (5) (1995) 625–634. doi:10.1007/BF02657971.
URL <http://www.springerlink.com/content/e607035780588802/>
- [20] M. A. Berding, A. Sher, Arsenic incorporation during MBE growth of HgCdTe, *Journal of Electronic Materials* 28 (6) (1999) 799–803. doi:10.1007/s11664-999-0073-3.
URL <http://www.springerlink.com/content/954v177284146857/>
- [21] C. D. Maxey, M. U. Ahmed, P. Capper, C. L. Jones, N. T. Gordon, M. White, Investigation of parameters to obtain reduced Shockley-Read traps and near radiatively limited lifetimes in MOVPE-grown MCT, *Journal of Materials*

- Science : Materials in Electronics 11 (7) (2000) 565–568. doi:10.1023/A:1026595818457.
URL <http://www.springerlink.com/content/m74u088177g6020t/>
- [22] M. Zandian, A. C. Chen, D. D. Edwall, J. G. Pasko, J. M. Arias, p-type arsenic doping of HgCdTe by molecular beam epitaxy, Applied Physics Letters 71 (19) (1997) 2815. doi:10.1063/1.120144.
URL <http://link.aip.org/link/?APPLAB/71/2815/1>
- [23] D. Chandra, H. F. Schaake, M. A. Kinch, F. Aqariden, C. F. Wan, D. F. Weirauch, H. D. Shih, Activation of Arsenic as an Acceptor in Hg_{1-x}Cd_xTe under Equilibrium Conditions, Semiconductors 31 (7) (2002) 715–719.
- [24] T. Tung, L. V. Dearmond, R. F. Herald, P. E. Herning, M. H. Kalisher, D. A. Olson, R. F. Risser, A. Stevens, S. J. Tighe, State of the art of Hg-melt LPE HgCdTe at Santa Barbara Research Center, Proc. SPIE Vol. 1735 1735 (1992) 109–134.
URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1992SPIE.1735..109T>
- [25] H. R. Vydyanath, Mechanisms of incorporation of donor and acceptor dopants in (Hg,Cd)Te alloys, Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures 9 (3) (1991) 1716. doi:10.1116/1.585405.
URL http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=4967183&abstractAccess=no&userType=
- [26] J. W. Garland, C. H. Grein, B. Yang, P. S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, S. Sivananthan, Evidence that arsenic is incorporated as As₄ molecules in the molecular beam epitaxial growth of HgCdTe:As, Applied Physics Letters 74 (14) (1999) 1975. doi:10.1063/1.123718.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/74/14/10.1063/1.123718>
- [27] D. Shaw, Conductivity type conversion in HgCdTe, Journal of Materials Science : Materials in Electronics 11 (2) (2000) 169–177.
URL <http://www.springerlink.com/index/h632544456p02x11.pdf>
- [28] H. F. Schaake, Kinetics of activation of group V impurities in HgCdTe alloys, Journal of Applied Physics 88 (4) (2000) 1765. doi:10.1063/1.1302738.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/88/1765/1>
- [29] H. F. Schaake, On the kinetics of the activation of arsenic as a p-type dopant in HgCdTe, Journal of Electronic Materials 30 (6) (2001) 789–793. doi:10.1007/BF02665874.
URL <http://www.springerlink.com/content/13w72n7065172117/>
- [30] J. E. Hails, S. J. Irvine, D. J. Cole-Hamilton, J. Giess, M. R. Houlton, A. Graham, As Doping in (Hg,Cd)Te: An Alternative Point of View, Journal of Electronic Materials 37 (9) (2008) 1291–1302. doi:10.1007/s11664-008-0452-1.
URL <http://www.springerlink.com/content/k6m357u625u04723/>

- [31] X. Biquard, I. Alliot, P. Ballet, Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe: p-type doping linked to nonsubstitutional As incorporation in an unknown AsHg₈ structure, *Journal of Applied Physics* 106 (10) (2009) 103501. doi:10.1063/1.3255989.
URL <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v106/i10/p103501/s1&Agg=doi>
- [32] D. Shaw, The incorporation and diffusivity of As in Hg_{0.8}Cd_{0.2} Te, *Semiconductor Science and Technology* 15 (9) (2000) 911–919. doi:10.1088/0268-1242/15/9/307.
URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/15/i=9/a=307>
- [33] L. Mollard, G. Destefanis, N. Baier, J. Rothman, P. Ballet, J. P. Zanatta, M. Tchagaspanian, A. M. Papon, G. Bourgeois, J. P. Barnes, C. Pautet, P. Fougères, Planar p-on-n HgCdTe FPAs by Arsenic Ion Implantation, *Journal of Electronic Materials* 38 (8) (2009) 1805–1813. doi:10.1007/s11664-009-0829-9.
URL <http://www.springerlink.com/content/t34266711p283274/>
- [34] L. O. Bubulac, D. S. Lo, W. E. Tennant, D. D. Edwall, J. C. Chen, J. Ratusnik, J. C. Robinson, G. Bostrup, p on n ion-implanted junctions in liquid phase epitaxy HgCdTe layers on CdTe substrates, *Applied Physics Letters* 50 (22) (1987) 1586. doi:10.1063/1.97788.
URL <http://link.aip.org/link/?APPLAB/50/1586/1>
- [35] J. F. Ziegler, *Ion Implantation : Science and Technology*, Academic Pr, 1988.
- [36] P.-N. Favennec, *L'implantation ionique. Pour la microélectronique et l'optique*, Elsevier Masson, 1993.
- [37] J. Williams, *Ion implantation of semiconductors*, *Materials Science and Engineering : A* 253 (1) (1998) 8–15.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509398007059>
- [38] R. Webb, M. Bailey, C. Jeynes, G. Grime, J. F. Ziegler, M. Ziegler, J. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (11) (2010) 1818–1823.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862>
- [39] Transmission electron microscopy of the induced damage by argon implantation in (111) HgCdTe at room temperature, *Journal of Applied Physics* 92 (10) (2002) 5745. doi:10.1063/1.1512695.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/92/5745/1>
- [40] L. O. Bubulac, J. Bajaj, W. E. Tennant, M. Zandian, J. Pasko, W. V. M. Levige, Characteristics and uniformity of group V implanted and annealed HgCdTe heterostructure, *Journal of Electronic Materials* 25 (8) (1996) 1312–1317. doi:10.1007/BF02655025.
URL <http://www.springerlink.com/content/a61736566v87n187/>

- [41] L. Pelaz, L. A. Marqués, J. Barbolla, Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon, *Journal of Applied Physics* 96 (11) (2004) 5947. doi:10.1063/1.1808484.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/96/11/10.1063/1.1808484>
- [42] G. Bahir, R. Kalish, Structure of ion-implanted and annealed Hg_{1-x}Cd_xTe, *Journal of Applied Physics* 54 (6) (1983) 3129. doi:10.1063/1.332469.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/54/3129/1>
- [43] M. Huber, A. Laesecke, D. Friend, Correlation for the vapor pressure of mercury, *Industrial & engineering chemistry research* 45 (21) (2006) 7351–7361.
URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060560s>
- [44] R. Wilson, Ion implantation and SIMS profiling of impurities in II-VI materials (HgCdTe and CdTe), *Journal of Crystal Growth* 86 (1-4) (1990) 735–743. doi:10.1016/0022-0248(90)90800-Z.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202489090800Z>
- [45] B. Schmidt, K. Wetzig, Materials Analysis by Ion Beams, in : *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*, Springer Vienna, Vienna, 2013, pp. 301–376. doi:10.1007/978-3-211-99356-9.
URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-211-99356-9>
- [46] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, Atomic scattering concepts, in : Academic Press (Ed.), *Materials Analysis by Ion Channeling*, 1982, pp. 213–220.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122526800500176>
- [47] W. Brandt, Channeling in crystals, *Scientific American* (1968) 91–98.
- [48] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, Dechanneling by defects, in : *Materials Analysis by Ion Channeling*, 1982, Ch. 4, pp. 88–116.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122526800500115>
- [49] J. Lindhard, Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles, *Matematisk-fysiske meddelelser* 34 (14) (1965) 64.
URL http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=4546261
- [50] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, Interaction of ion beams with surfaces, in : *Materials Analysis by Ion Channeling*, Elsevier, 1982, Ch. 1, pp. 12–36. doi:10.1016/B978-0-12-252680-0.50008-5.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122526800500085>
- [51] K. L. Conway, Use of Rutherford backscattering and channeling in the study of (Hg,Cd)Te, *Journal of Vacuum Science and Technology* 21 (1) (1982) 212.

- doi:10.1116/1.571718.
URL <http://link.aip.org/link/?JVSTAL/21/212/1>
- [52] L. Nowicki, A. Turos, R. Ratajczak, A. Stonert, F. Garrido, Modern analysis of ion channeling data by Monte Carlo simulations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 240 (1-2) (2005) 277–282.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X05010827>
- [53] E. Bø gh, Defect studies in crystals by means of channeling, *Canadian Journal of Physics* 46 (6) (1968) 653–662. doi:10.1139/p68-081.
URL <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p68-081>
- [54] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, Defect depth distributions, in : *Materials Analysis by Ion Channeling*, 1982, Ch. 5, pp. 117–135.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122526800500127>
- [55] S. T. Picraux, Ion channeling studies of the crystalline perfection of epitaxial layers, *Journal of Applied Physics* 44 (2) (1973) 587. doi:10.1063/1.1662229.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/44/2/10.1063/1.1662229>
- [56] M. L. Swanson, The study of lattice defects by channelling, *Reports on Progress in Physics* 45 (1) (1982) 47–93. doi:10.1088/0034-4885/45/1/002.
URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/45/i=1/a=002>
- [57] Z. Feng, S. Yao, L. Hou, R. Jin, Depth dependent elastic strain in ZnO epilayer: combined Rutherford backscattering/channeling and X-ray diffraction, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 229 (2) (2005) 246–252. doi:10.1016/j.nimb.2004.11.020.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X0401256X>
- [58] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*, 2nd Edition, Springer, 2009.
- [59] C. Humphreys, Fundamental concepts of stem imaging, *Ultramicroscopy* 7 (1) (1981) 7–12.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399181900176>
- [60] D. M. Maher, D. C. Joy, The formation and interpretation of defect images from crystalline materials in a scanning transmission electron microscope, *Ultramicroscopy* 1 (3) (1976) 239–253.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399176900383>
- [61] P. Phillips, M. Brandes, M. Mills, M. De Graef, Diffraction contrast STEM of dislocations: Imaging and simulations, *Ultramicroscopy* 111 (9) (2011)

- 1483–1487.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399111001781>
- [62] P. Phillips, M. Mills, M. De Graef, Systematic row and zone axis STEM defect image simulations, *Philosophical Magazine* 91 (16) (2011) 2081–2101. doi:10.1080/14786435.2010.547526.
URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2010.547526>
- [63] D. B. Williams, C. B. Carter, Quantitative X-ray Analysis, in : *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 2009, pp. 639–662. doi:10.1007/978-0-387-76501-3.
URL <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-76501-3>
- [64] J. Rothman, J. Meilhan, G. Perrais, J.-P. Belle, O. Gravrand, Maximum entropy mobility spectrum analysis of HgCdTe heterostructures, *Journal of Electronic Materials* 35 (6) (2006) 1174–1184. doi:10.1007/s11664-006-0238-2.
URL <http://www.springerlink.com/content/n5222k34141m7u4n/>
- [65] E. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, *American Journal of Mathematics* 2 (3) (1879) 287–292.
URL <http://www.jstor.org/stable/10.2307/2369245>
- [66] L. Van Der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res.Rep* 13 (1).
- [67] W. A. Beck, J. R. Anderson, Determination of electrical transport properties using a novel magnetic field-dependent Hall technique, *Journal of Applied Physics* 62 (2) (1987) 541. doi:10.1063/1.339780.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/62/2/10.1063/1.339780>
- [68] C. Lobre, D. Jalabert, I. Vickridge, E. Briand, D. Benzeggouta, L. Mollard, P. Jouneau, P. Ballet, Quantitative damage depth profiles in arsenic implanted HgCdTe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 313 (2013) 76–80. doi:10.1016/j.nimb.2013.07.019.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.07.019>
- [69] L. O. Bubulac, Behavior of implantation-induced defects in HgCdTe, *Journal of Vacuum Science and Technology* 21 (1) (1982) 251. doi:10.1116/1.571728.
URL http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=4955219&abstractAccess=no&userType=inst
- [70] L. O. Bubulac, D. S. Lo, W. E. Tennant, D. D. Edwall, J. C. Chen, J. Ratusnik, J. C. Robinson, G. Bostrup, p on n ion-implanted junctions in liquid phase epitaxy HgCdTe layers on CdTe substrates, *Applied Physics Letters* 50 (22) (1987) 1586. doi:10.1063/1.97788.
URL <http://link.aip.org/link/?APPLAB/50/1586/1>

- [71] B. Pellicciari, State of the art of LPE HgCdTe at LIR, *Journal of Crystal Growth* 86 (1-4) (1990) 146–160. doi:10.1016/0022-0248(90)90712-T.
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90712-T](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(90)90712-T)
- [72] G. A. Umana-Membreno, H. Kala, J. Antoszewski, Z. H. Ye, W. D. Hu, R. J. Ding, X. S. Chen, W. Lu, L. He, J. M. Dell, L. Faraone, Depth Profiling of Electronic Transport Parameters in n-on-p Boron-Ion-Implanted Vacancy-Doped HgCdTe, *Journal of Electronic Materials* 42 (11) (2013) 3108–3113. doi:10.1007/s11664-013-2659-z.
URL <http://link.springer.com/10.1007/s11664-013-2659-z>
- [73] L. Bubulac, Defects, diffusion and activation in ion implanted HgCdTe, *Journal of Crystal Growth* 86 (1-4) (1990) 723–734. doi:10.1016/0022-0248(90)90799-Q.
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90799-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(90)90799-Q)
- [74] K. Nordlund, J. Keinonen, E. Rauhala, T. Ahlgren, Range profiles in self-ion-implanted crystalline Si, *Physical Review B* 52 (21) (1995) 15170–15175. doi:10.1103/PhysRevB.52.15170.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.15170>
- [75] J. Linnros, G. Holmén, Dose rate dependence and time constant of the ion-beam-induced crystallization mechanism in silicon, *Journal of Applied Physics* 62 (12) (1987) 4737. doi:10.1063/1.339027.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/62/4737/1>
- [76] Y. Quéré, Dechanneling of fast particles by lattice defects, *Journal of Nuclear Materials* 53 (1974) 262–267. doi:10.1016/0022-3115(74)90254-2.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311574902542>
- [77] P. S. Wijewarnasuriya, S. Sivananthan, Arsenic incorporation in HgCdTe grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 72 (14) (1998) 1694. doi:10.1063/1.121154.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/72/14/10.1063/1.121154>
- [78] D. Shaw, The diffusion of arsenic in Hg 0.8 Cd 0.2 Te, *Semiconductor Science and Technology* 9 (9) (1994) 1729–1732. doi:10.1088/0268-1242/9/9/025.
URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/9/i=9/a=025>
- [79] D. Chandra, M. W. Goodwin, M. C. Chen, J. A. Dodge, Influence of Hg pressure on diffusion coefficient of As in HgCdTe, *Journal of Electronic Materials* 22 (8) (1993) 1033–1037. doi:10.1007/BF02817521.
URL <http://www.springerlink.com/content/w4h7424136m85413/>
- [80] D. Chandra, M. W. Goodwin, M. C. Chen, L. K. Magel, Variation of arsenic diffusion coefficients in HgCdTe alloys with temperature and hg pressure: Tuning of p on n double layer heterojunction diode properties, *Journal of Electronic Materials* 24 (5) (1995) 599–608. doi:10.1007/BF02657968.
URL <http://www.springerlink.com/content/m5763t61j4867106/>

- [81] L. Bubulac, Diffusion of As and Sb in HgCdTe, *Journal of Crystal Growth* 123 (3-4) (1992) 555–566. doi:10.1016/0022-0248(92)90617-R.
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90617-R](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(92)90617-R)
- [82] L. O. Bubulac, Dynamics of arsenic diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HgCdTe on GaAs/Si substrates, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 9 (3) (1991) 1695. doi:10.1116/1.585402.
URL <http://link.aip.org/link/?JVTBD9/9/1695/1>
- [83] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, clarendon Edition, Oxford, 1979.
URL http://books.google.fr/books/about/The_Mathematics_of_Diffusion.html?id=eHANhZwVouYC&pgis=1
- [84] A. C. Chen, M. Zandian, D. D. Edwall, R. E. Wames, P. S. Wijewarnasuriya, J. M. Arias, S. Sivananthan, M. Berding, A. Sher, MBE growth and characterization of in situ arsenic doped HgCdTe, *Journal of Electronic Materials* 27 (6) (1998) 595–599. doi:10.1007/s11664-998-0021-7.
URL <http://www.springerlink.com/content/mm0305v2882801v8/>
- [85] C. Lobre, P.-H. Jouneau, L. Mollard, P. Ballet, Characterization of the Microstructure of HgCdTe with p-Type Doping, *Journal of Electronic Materials* doi:10.1007/s11664-014-3147-9.
URL <http://link.springer.com/10.1007/s11664-014-3147-9>
- [86] D. Shaw, Diffusion of group IV, V and VII impurities in HgCdTe, in : P. Capper (Ed.), *Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds*, iee Edition, London, 1993, Ch. Diffusion, pp. 137–142.
- [87] S. Mirabella, D. De Salvador, E. Napolitani, E. Bruno, F. Priolo, Mechanisms of boron diffusion in silicon and germanium, *Journal of Applied Physics* 113 (3) (2013) 031101. doi:10.1063/1.4763353.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/113/3/10.1063/1.4763353>
- [88] H. G. Robinson, M. A. Berding, W. J. Hamilton, K. Kosai, T. DeLyon, W. B. Johnson, B. J. Walker, Enhanced diffusion and interdiffusion in HgCdTe from fermi-level effects, *Journal of Electronic Materials* 29 (6) (2000) 657–663. doi:10.1007/s11664-000-0201-6.
URL <http://www.springerlink.com/content/h4791303g2281267/>
- [89] G. L. Hansen, J. L. Schmit, Calculation of intrinsic carrier concentration in Hg_{1-x}Cd_xTe, *Journal of Applied Physics* 54 (3) (1983) 1639. doi:10.1063/1.332153.
URL <http://link.aip.org/link/?JAPIAU/54/1639/1>
- [90] M. Castell, Wulff shape of microscopic voids in UO₂ crystals, *Physical Review B* 68 (23) (2003) 235411. doi:10.1103/PhysRevB.68.235411.
URL http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Y1C9104iB4u6tESqtRk&page=1&doc=1

- [91] T. Ueki, M. Itsumi, T. Takeda, Octahedral void defects observed in the bulk of Czochralski silicon, *Applied Physics Letters* 70 (10) (1997) 1248. doi:10.1063/1.118543.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/70/10/10.1063/1.118543>
- [92] S. Kondo, Y. Katoh, L. L. Snead, Unidirectional formation of tetrahedral voids in irradiated silicon carbide, *Applied Physics Letters* 93 (16) (2008) 163110. doi:10.1063/1.3005650.
URL <http://link.aip.org/link/?APPLAB/93/163110/1>
- [93] D. B. Williams, C. B. Carter, Amplitude Contrast, in : *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 2009, pp. 371–388.
- [94] National Institutes of Health, ImageJ.
URL <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

Liste des symboles

ϵ	Paramètre énergétique sans dimensions
ψ_c	Angle critique de canalisation
σ_{ss}	Facteur de décanalisation du défaut dans l'approximation de diffusion multiple
σ_{ss}	Facteur de décanalisation du défaut dans l'approximation de simple diffusion
a	Rayon atomique d'écrantage
a_0	Rayon de Bohr
a_{CdTe}	Paramètre de maille du CdTe
a_{CMT}	Paramètre de maille de l'alliage CdHgTe
a_{HgTe}	Paramètre de maille du HgTe
D_{As}	Coefficient de diffusion de l'arsenic
D_P	Coefficient de diffusion du phosphore
D_{Sb}	Coefficient de diffusion de l'antimoine
e	Charge élémentaire
E_g	Energie du gap
x_{Cd}	Composition en cadmium de l'alliage CdHgTe
$[V^{''}]$	Concentration de lacunes de mercure
BF	Bright-field
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EJM	Epitaxie par jets moléculaires
EPL	Epitaxie en phase liquide
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FIB	Focused ion beam
HAADF	High-angle annular dark-field

LWIR	Long Wavelength InfraRed
MEB	Microscope électronique à balayage
MEMSA	Mesure électrique par analyse de spectre de mobilité
MET	Microscopie électronique en transmission
MOVPE	Epitaxie en phase vapeur organométalliques
MWIR	Mid Wavelength InfraRed
RBS-c	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford en configuration canalisée
R _p	Parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau incident
SIMS	secondary ion mass spectrometry
STEM	Scanning transmission electron microscopy
SWIR	Short Wavelength InfraRed

Résumé

Ce travail de thèse aborde l'ensemble de la problématique du dopage de type p de CdHgTe par implantation ionique d'arsenic, de l'incorporation jusqu'à l'activation en passant par la diffusion. Pour chaque point considéré, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre avec comme objectif la compréhension des mécanismes de dopage.

Les dommages induits par le processus d'implantation ionique ont été étudiés d'un point de vue structural et électrique, afin de déterminer leur influence sur les processus de diffusion et d'activation du dopant. Un effet de recuit sous irradiation a été mis en évidence lors de l'implantation ionique, avec une dose critique de saturation des défauts estimée à 2.10^{14} at.cm⁻². Un modèle simple a permis d'estimer le coefficient de diffusion de la partie mobile de l'arsenic et de montrer que le mercure joue un rôle majeur dans ce processus de diffusion. La limite de solubilité de l'arsenic dans CdHgTe a été déterminée pour les trois compositions d'alliage les plus utilisées dans les domaines d'applications infrarouges. Lorsque la concentration en arsenic dépasse cette limite, la formation de nanocristaux riches en arsenic a été mise en évidence expérimentalement pour la première fois en combinant la microscopie électronique en transmission et la cartographie chimique à l'échelle nanométrique. La formation de ces nanocristaux permet d'expliquer pourquoi une partie de l'arsenic ne participe ni à la diffusion ni au dopage. La nature chimique et cristallographique précise de ces nanocristaux reste encore à déterminer. La mesure du profil de densité de porteurs a montré que les nanocristaux riches en arsenic ne sont pas actifs électriquement et que près de 100 % de l'arsenic mobile lors du recuit d'activation présente un comportement accepteur. La formation du complexe accepteur AsHg₈ a été proposée afin d'expliquer les processus de diffusion et d'activation de l'arsenic dans CdHgTe.

L'implantation des éléments azote, phosphore et antimoine a également été étudiée, et leurs comportements comparés à celui de l'arsenic. Pour les éléments azote et phosphore, un phénomène de piégeage, bloquant la diffusion des dopants, a été mis en évidence et rend ces éléments inappropriés pour réaliser un dopage de bonne qualité. L'antimoine présente une diffusion beaucoup plus rapide que l'arsenic. De plus, l'activation en site accepteur de plus de 21 % de l'antimoine ayant diffusé lors du recuit d'activation a été démontrée. Même si le comportement de l'antimoine est prometteur, parmi les éléments étudiés, l'arsenic présente les meilleures caractéristiques dans le cadre d'une utilisation en tant que dopant de type p. Nos conditions de recuit permettent l'activation d'une grande partie de l'arsenic en site accepteur, tout en permettant de retrouver une bonne qualité cristalline dans la zone implantée.

Mots clés : Dopage, CdHgTe, Arsenic, MET, Diffusion, RBS

Abstract

This thesis addresses the incorporation of arsenic in HgCdTe but also its activation and the related diffusion during high temperature annealing. For each item, a large panel of characterization tools was used in order to obtain a better understanding of p-type doping of HgCdTe by arsenic implantation.

Irradiation induced annealing during ion implantation has been demonstrated with a saturation fluence of about 2.10^{14} at.cm⁻². A simple model enabled us to evaluate the diffusion coefficient of arsenic and to evidence the major role of mercury in the diffusion process. The solubility limit of arsenic in the HgCdTe alloy was determined for the three most common compositions used for infrared applications. For arsenic concentration over this limit, the formation of arsenic-rich nanocrystals was demonstrated by transmission electron microscopy coupled with nano-scale chemical mapping. This first experimental evidence of arsenic clustering explains why some of the arsenic does not participate in the diffusion process. However, the exact chemical and crystallographic nature of these nanocrystals remains unknown. The measurement of the depth profile of carrier density allows us to demonstrate the electrical inactivity of arsenic-rich nanocrystals. On the other hand, almost 100 % of the mobile arsenic is found to be activated as an acceptor. The formation of AsHg₈ complexes was proposed to explain the activation and the diffusivity of arsenic in HgCdTe.

Ion implantation of nitrogen, phosphorus and antimony was studied and its behavior compared to that of arsenic. For nitrogen and phosphorus, a trapping effect that blocks the dopant diffusion was observed. Therefore, a good quality doping cannot be achieved under these conditions. Antimony exhibits a faster diffusion than arsenic and the activation as an acceptor of more than 21 % of mobile antimony was demonstrated. Even if the antimony behavior seems interesting, arsenic exhibits the most promising properties for HgCdTe doping among all studied elements. As well as restoring a good crystal quality, our annealing conditions allow the activation of most of arsenic as an acceptor.

Keywords : Doping, HgCdTe, Arsenic, TEM, Diffusion, RBS