

Influence de la Non Stoechiométrie sur les Interactions Phonons-Dislocations dans GaAs:Te

J. JOUGLAR, P. L. VUILLERMOZ ET A. LAUGIER

Laboratoire de Physique de la Matière, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

Received June 23, 1976; in revised form October 14, 1976

In nonstoichiometric materials, the expressions for the phonon-dislocation relaxation time are not sufficient if they only take into account the strain field influence. Low temperature thermal conductivity measurements, associated with SEM micrographs, show that the impurity atmosphere formed around the dislocation after adequate heat treatment may increase the phonon-dislocation scattering cross section.

1. Introduction

L'interaction phonons-dislocations a été bien étudiée dans les halogénures alcalins (1-4) et dans les métaux (5-7). Selon Klemens (8) puis Ackerman (9), elle s'effectue par l'intermédiaire du champ de contrainte créé par la dislocation dans une région cylindrique dont le rayon moyen est inférieur à 100 distances interatomiques. Le calcul, à partir des mesures de conductibilité thermique, des concentrations en dislocations selon ce modèle, conduit à des résultats en bon accord avec ceux fournis par d'autres techniques dans le cas des métaux (7, 9), du germanium et du silicium (10) déformé plastiquement.

Avec des composés du type MX à caractère covalent ou ionique, où un écart important à la stoechiométrie peut exister (11), l'accord est moins bon par suite de la méconnaissance de l'arrangement géométrique des atomes dans et au voisinage de la dislocation (12, 13). L'influence de l'atmosphère d'impuretés et de défauts ponctuels qui l'entoure doit être prise en compte (14); la nature de cette atmosphère et le nombre même des dislocations dépendant du matériau, de ses impuretés, des traitements thermiques subis, on comprend alors les

difficultés d'interprétation des mesures de conductibilité thermique.

Dans cet article, on considère le cas particulier de GaAs:Te, où il est possible de préciser les paramètres évoqués ci-dessus pour les raisons suivantes:

(i) GaAs peut admettre une concentration non négligeable de défauts natifs ($\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) que l'on peut contrôler par des traitements thermiques convenables (11, 15).

(ii) une étude récente (16) au microscope électronique à balayage (MEB) a montré la formation d'une atmosphère importante autour des dislocations dans le cas du dopage avec le tellure. Ce n'est pas le cas pour les matériaux de type *p*.

(iii) on connaît, à la suite des travaux de Laister et Jenkins (17) sur GaAs:Te, l'influence des traitements thermiques sur le nombre des dislocations et leur décoration.

2. Procédure Expérimentale

Les échantillons proviennent d'un même lingot (axe de croissance 111) dopé au tellure ($n \approx 4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Avant traitement, la densité moyenne de dislocations estimée à partir des figures d'attaque est de 10^4 cm^{-2} . Le dispositif expérimental a été spécialement conçu pour

* Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

permettre d'étudier la conductibilité thermique $[K(T)]$ d'échantillons de dimensions réduites ($8 \times 3 \times 3$ mm), ce qui facilite l'obtention de l'équilibre thermodynamique pendant les traitements thermiques (18). Ceux-ci ont été effectués sous une pression d'arsenic de 0.1 atmosphère pendant 48 hr à 820 et 1080°C. Une trempe à l'eau (vitesse de trempe supérieure à 30 degrés/sec) termine le traitement. Ces paramètres, ainsi que le nombre de porteurs sont les mêmes que ceux utilisés par Laister et Jenkins (17). Ces auteurs ont observé au microscope électronique (transmission) que le traitement à 820°C favorise la formation de boucles de dislocations (dimensions 580 Å, concentration $3.5 \cdot 10^8$ cm⁻²) et que celui à 1080°C fait apparaître un nombre inférieur de dislocations ($5 \cdot 10^6$ cm⁻²) fortement décorées. Les échantillons traités ont été contrôlés au MEB puisque, dans le cas présent, la cathodoluminescence permet de bien observer les dislocations ainsi que leurs interactions avec les impuretés et les précipités (14).

3. Resultats Experimentaux

Les courbes $K(T)$ relatives aux échantillons avant et après traitement sont rassemblées sur la Fig. 1. Au-dessus de 100 K, la conductibilité

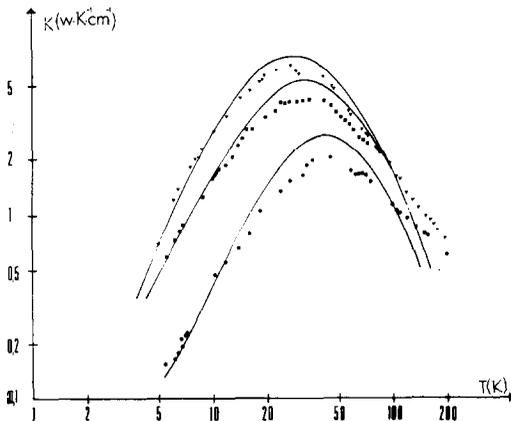


FIG. 1. Influence des traitements thermiques sur la conductibilité thermique $K(T)$ de GaAs. De haut en bas: ▼ matériau de base, ■ cristal traité à 820°C et trempé à l'eau, ● cristal traité à 1080°C et trempé à l'eau. Les courbes continues correspondent au modèle de Callaway limité à la première intégrale. (Eq. (2)).

thermique est la même pour tous les échantillons. Le traitement thermique a pour conséquence de réduire notablement la conductibilité pour les températures inférieures à 50 K et de déplacer faiblement le maximum de la courbe vers les hautes températures. Ces effets sont d'autant plus marqués que la température du traitement est élevée. Les Figures 2 et 3 représentent les observations au MEB effectuées sur deux échantillons traités à 820 et 1080°C, respectivement. Des dislocations fortement décorées apparaissent uniquement sur le second avec une densité de l'ordre de 10^6 cm⁻² en accord avec les valeurs indiquées plus haut (17). Par contre, les dislocations ne sont pas visibles sur le matériau traité à 820°C, le matériau de référence (non traité) présentant le même aspect alors que, selon Laister et Jenkins (17), leur nombre est supérieur à 10^8 cm⁻². Cette contradiction sera expliquée plus loin.

4. Analyse des Resultats

Dans le domaine des basses températures, le modèle de Callaway (19) permet d'analyser les résultats des mesures de conductibilité thermique: il prend en compte les divers mécanismes de relaxation par l'intermédiaire du temps de relaxation combiné τ_c tel que:

$$\tau_c^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (1)$$

Utilisant l'approximation de Debye, la conductivité due aux phonons à basse température peut être exprimée par:

$$K(T) = \frac{k}{2\pi^2 v} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \tau_c \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2)$$

Cas d'un Cristal Pur

La conductibilité thermique dépend habituellement de trois temps de relaxation: τ_1 , effet des parois du cristal: $\tau_1^{-1} = v/L$, avec L : longueur de Casimir, v : vitesse moyenne des phonons ($3.3 \cdot 10^5$ cm/s), τ_2 , effet isotopique (influence des défauts ponctuels): $\tau_2^{-1} = A \omega^4$, τ_3 , interaction à 3 phonons de type normal ou unklapp: $\tau_3^{-1} = B\omega^2 T^3$.

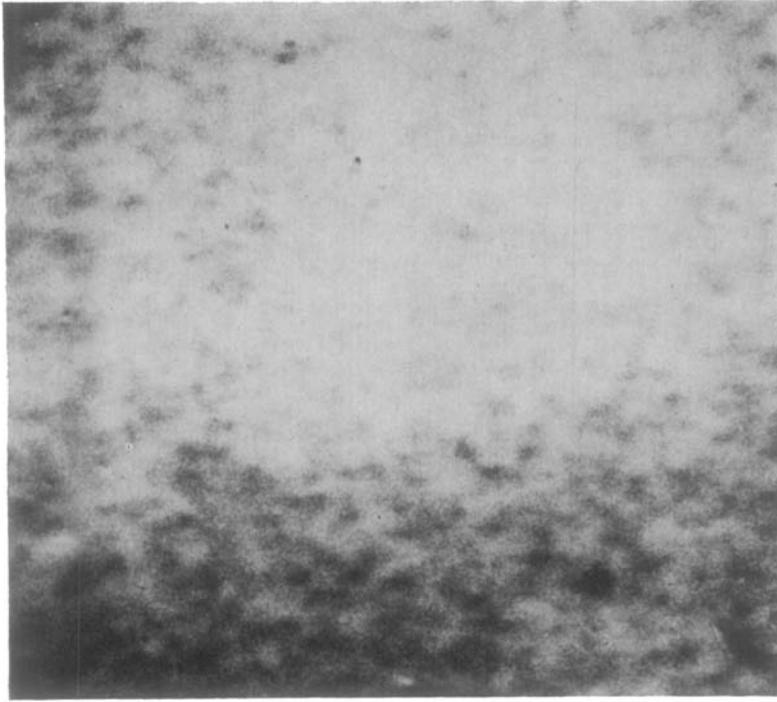


FIG. 2. Image obtenue par cathodoluminescence du cristal chauffé à 820°C (conditions 20 kV, $2 \cdot 10^{-8}$ A, $\times 1000$).

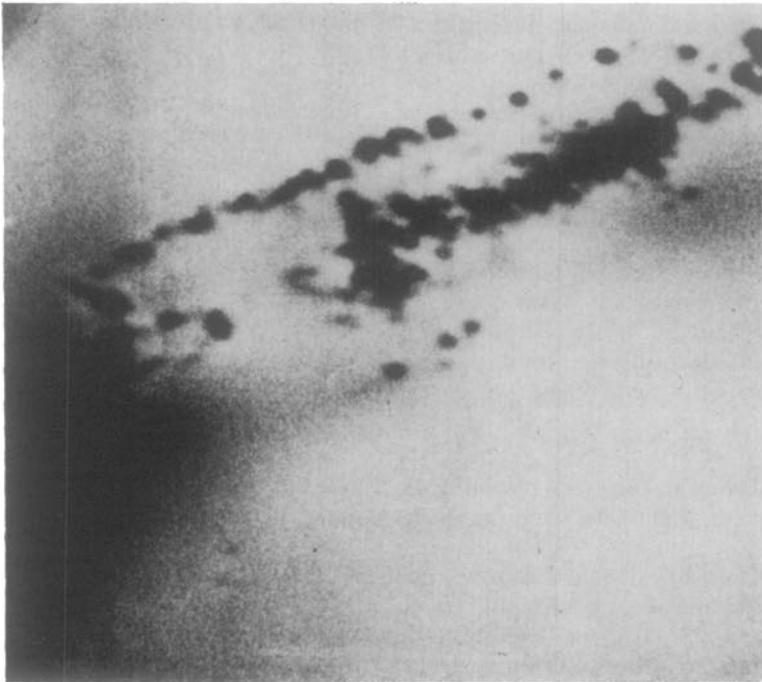


FIG. 3. Image obtenue par cathodoluminescence du cristal chauffé à 1080°C (conditions 20 kV, $3 \cdot 10^{-8}$ A, $\times 1000$).

Cas des Précipités

Comme il a été montré précédemment (15), la loi de variation de $K(T)$ pour GaAs à basse température ne peut s'expliquer que si l'on considère des microprécipités (diamètre ≈ 20 Å, concentration $\approx 10^{17}$ cm $^{-3}$).

Des précipités similaires ont été observés récemment (20) en microscopie électronique à haute résolution dans GaAs dopé au chrome. Le temps de relaxation correspondant s'exprime d'une manière simple (21) dans les deux cas suivants:

$$\text{pour } qa \gg 1 \quad \tau_4^{-1} = S \frac{\pi a^2}{4} v$$

$$\text{pour } qa \ll 1 \quad \tau_4^{-1} = S \frac{\pi}{4v^3} a\omega^4$$

avec q : vecteur d'onde, a : diamètre des précipités, S : concentration en précipités.

L'introduction de τ_4 permet de décrire correctement les résultats expérimentaux obtenus avec le matériau de référence, mais non ceux fournis par les échantillons traités.

Cas des Dislocations

Afin de connaître l'influence des dislocations sur la courbe $K(T)$, on a effectué le calcul en ajoutant un temps de relaxation τ_5 lié aux interactions dislocations-phonons. Selon Klemens, ce mécanisme contribue à la résistivité thermique sous la forme de deux termes:

le premier, dû au coeur de la dislocation, est indépendant de la température,

le second, dû au champ de contrainte, est très nettement prépondérant et varie comme l'inverse du carré de la température. Ce mécanisme d'interaction se traduit par un temps de relaxation τ_5 de la forme:

$$\tau_5^{-1} = c \cdot N_d b^2 \gamma^2 \omega$$

avec N_d : nombre de dislocations par unité de surface, b : vecteur de Burgers, γ : constante de Grüneisen.

La valeur numérique de la constante c a été évaluée successivement par Klemens (8) et Ackerman (9).

Pour illustrer l'influence spécifique de ce dernier temps de relaxation, on a calculé les courbes théoriques de la Fig. 4 en donnant aux

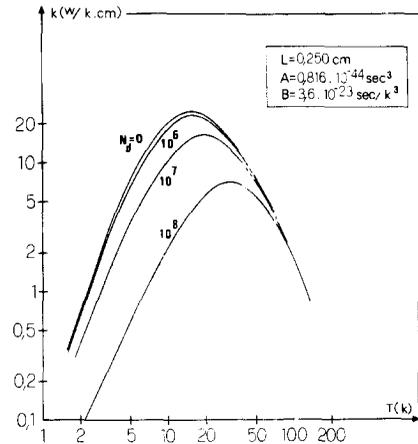


FIG. 4. Influence de la concentration en dislocations N_d sur la variation de K en fonction de T , d'après le modèle de Callaway. De haut en bas: $N_d = 0, 10^6, 10^7, 10^8$ (cm $^{-2}$) (Aucun précipité).

paramètres entrant dans les Eq. (1) et (2), les valeurs suivantes:

$$L = 0.250 \text{ cm}, \quad A = 0.816 \cdot 10^{-44} \text{ sec}^3,$$

$$B = 3.6 \cdot 10^{-23} \text{ sec/k}^3, \quad S = 0,$$

$$N_d = 0, \text{ cristal parfait},$$

$$N_d = 10^6, 10^7, 10^8 \text{ cm}^{-2},$$

$$c = 2.3 \text{ d'après (7, 9).}$$

On constate qu'il faut introduire une densité en dislocations supérieure à 10^6 cm $^{-2}$ pour qu'apparaisse une influence notable sur les courbes $K(T)$. L'allure générale de ces courbes est en accord avec le comportement expérimental décrit dans le paragraphe 3. Cependant, il est nécessaire, pour parfaire l'accord, d'introduire les précipités comme expliqué plus haut.

Les courbes ainsi calculées, représentées Fig. 1, décrivent bien le comportement des matériaux de référence ou traités à 820°C. L'accord est moins satisfaisant pour ceux chauffés à 1080°C. Les paramètres utilisés pour le calcul sont indiqués dans le Tableau I.

5. Discussion

En comparant les valeurs des concentrations N_d en dislocations obtenues par conductibilité thermique et par microscopie électronique, on constate les points suivants:

TABLEAU I

VALEURS DES PARAMÈTRES UTILISÉS DANS LES ANALYSES NUMÉRIQUES DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (MODÈLE DE CALLAWAY)

	$B(10^{-23} s/K^3)$	$A(10^{-44} s^3)$	L (cm)	a (Å)	S (cm ⁻³)	N_d (cm ⁻²)		
						$K(T)$	MET	MEB
Référence	3.6	1.86	0.330	30	10 ¹⁵	0	—	—
820°C	3.6	1.86	0.250	16	3·10 ¹⁵	10 ⁸	3.5·10 ⁸ *	—†
1080°C	4.68	2.33	0.340	18	3·10 ¹⁶	10 ⁸	10 ⁶ *	10 ⁶

* D'après réf. (17).

† Inobservables.

(a) *Echantillon chauffé à 820°C.* On a une bonne corrélation entre la densité en boucles de dislocation directement observées par MET (17) et par conductibilité thermique. Ceci a été déjà remarqué (7). Au contraire, comme on l'a déjà indiqué, le MEB donne $N_d = 0$.

(b) *Echantillon chauffé à 1080°C.* Le modèle de Klemens-Ackerman conduit à des concentrations en dislocations N_d beaucoup trop élevées ($\approx 10^8$ cm⁻²). Il y a un facteur 100 entre ce mode d'analyse et le comptage direct par MEB (10⁶ cm⁻²) et par MET. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ces divergences.

Comme l'a suggéré Klemens, il est possible qu'à haute température les dislocations se regroupent. Une telle association se comporte comme une dislocation unique dont le vecteur de Burgers est la somme des vecteurs individuels. Ce regroupement n'est pas suffisant toutefois pour réduire fortement le désaccord avec l'expérience, à moins de supposer un renforcement de la diffusion lié à un arrangement géométrique particulier des dislocations. Une telle hypothèse a déjà été formulée pour les halogénures alcalins (1-4).

Une partie du désaccord peut provenir de l'atmosphère d'impuretés drainée par la dislocation. En effet, les atomes situés sur le bord du plan atomique supplémentaire en excès n'ont pas un nombre correct de voisins. Dans les solides covalents, ou faiblement ioniques, les électrons de conduction peuvent être préférentiellement capturés par ces liaisons atomiques flottantes. Friedel (22) admet que, à basse température, 1/10 de celles-ci piège un électron. Au-delà de cette valeur, la répulsion

coulombienne exercée par les électrons s'oppose à une saturation plus complète. Dans un semiconducteur de type n , une telle dislocation se trouve au centre d'une zone cylindrique chargée négativement et de rayon R tel que:

$$R \approx b \left(\frac{f}{C_d - C_a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(d'après (22). C_d et C_a : concentrations en donneurs et accepteurs, b : vecteur de Burgers, f : pourcentage de liaisons atomiques flottantes (0.1) Soit, pour l'échantillon utilisé:

$$R_{\text{GaAs:Te}} = 500 \text{ \AA}.$$

La dislocation attire les impuretés ionisées positives (Te⁺ dans le cas présent) responsables du caractère n du matériau. De plus, les atomes de Te ayant une taille supérieure à celle des atomes de Ga et As auront tendance à diffuser vers une zone où l'arrangement cristallin est dilaté. En conséquence, il se forme une atmosphère de dopant le long de l'axe qui provoque l'ancrage de la dislocation.

Ce comportement spécifique du dopant est particulièrement visible sur des images de cathodoluminescence obtenues avec un MEB (16). On observe l'existence autour de la dislocation d'une large zone (jusqu'à 30 μm) dans laquelle le dopage est différent du dopage moyen du matériau. Les photographies 2 et 3 montrent les aspects caractéristiques observés. Conformément à l'étude détaillée de la référence (16), le contraste observé sur la Fig. 3 (1080°C) peut s'expliquer par la variation de la concentration en tellure au voisinage des dislocations. Dans ces con-

ditions, il est normal de ne rien observer sur le matériau traité à 820°C (Fig. 2) car la température trop basse diminue le nombre des lacunes et réduit la vitesse de diffusion des défauts et impuretés. Ceci explique la contradiction apparente indiquée au paragraphe III.

6. Conclusion

Les expressions du temps de relaxation phonon-dislocation qui ne prennent en compte que l'influence du champ de contrainte sont insuffisantes dans le cas de GaAs:Te. En effet, par suite de la concentration importante de Te le long de la dislocation, la modification locale des propriétés élastiques du milieu et l'élargissement géométrique du défaut se traduisent par une augmentation de la section efficace de diffusion phonon-dislocation et, éventuellement, par une modification de la dépendance en fréquence. Ces phénomènes dépendent de l'histoire thermique du matériau. Un tel comportement doit s'observer dans les matériaux où l'écart à la stoechiométrie n'est pas négligeable.

Acknowledgments

Les auteurs remercient D. Bois pour des suggestions et discussions fructueuses et C. Schiller pour les clichés.

References

1. R. L. SPROULL, M. MOSS, AND H. WEINSTOCK, *J.A.P.* **30**, 334 (1954).
2. M. MOSS, *J.A.P.* **36**, 3308 (1965).
3. M. MOSS, *J.A.P.* **37**, 4168 (1966).
4. A. TAYLOR, H. R. ALBERS, AND R. O. POHL, *J.A.P.* **36**, 2270 (1965).
5. W. R. G. KEMP, P. G. KLEMENS, AND R. J. TAINSH, *Phil. Mag.* **4**, 845 (1959).
6. J. N. LOMER AND H. N. ROSENBERG, *Phil. Mag.* **4**, 467 (1959).
7. R. W. KLAFFKY, N. S. MOHAN, AND D. H. DAMON, *Phys. Rev.* **B11**, 1297 (1975).
8. P. G. KLEMENS, *Solid State Phys.* **7**, (1958) (Ed. by F. Seitz and D. Turnbull).
9. M. W. ACKERMAN, *Phys. Rev.* **B5**, 2751 (1972).
10. M. SATO AND K. SUMINO, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 1075 (1974).
11. R. M. LOGAN AND D. T. J. HURLE, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1739 (1971).
12. R. LABUSH AND W. SCHRÖTER, *Proc. Int. Conf. Lattice Defects Semicond., Freiburg* **56** (1974).
13. P. PETROFF, *Proc. Int. Conf. Lattice Defects Semicond., Freiburg* **73** (1974).
14. P. G. KLEMENS, *J.A.P.* **42**, 968 (1971).
15. P. L. VUILLERMOZ, A. LAUGIER, AND P. PINARD, *Phys. Status Solid (b)* **63**, 271 (1974).
16. C. SCHILLER AND D. BOIS, *Rev. Phys. Appl.* **9**, 361 (1974).
17. D. LAISTER AND G. M. JENKINS, *Phil. Mag.* **23**, 1077 (1971).
18. P. L. VUILLERMOZ, Thèse, Lyon (1973).
19. J. CALLAWAY, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
20. J. B. VANDER SANDE AND E. T. PETERS, *J.A.P.* **45**, 1298 (1974).
21. J. W. SCHWARTZ AND C. T. WALKER, *Phys. Rev.* **155**, 969 (1967).
22. J. FRIEDEL, *Dislocations*, Pergamon Press, New York (1967).