

# Étude de matériaux photoconducteurs ultra rapides à faible gap et leurs applications dans les dispositifs et systèmes THz

par

Branko Petrov

Thèse présentée au département de physique  
en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES  
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Quebec, Canada, 16 juin 2017

Le 16 juin 2017

*le jury a accepté la thèse de Monsieur Branko Petrov dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Denis Morris  
Directeur de recherche  
Département de physique

Professeur René Côté  
Membre interne  
Département de physique

Tsuneyuki Ozaki  
Professeur  
Membre externe  
Centre Énergie Matériaux Télécommunications  
INRS

Professeur Louis Taillefer  
Président rapporteur  
Département de physique

Mojim najdražima

# Sommaire

Ce travail de thèse présente les résultats d'une étude des propriétés physiques de semi-conducteurs à faible gap et des caractéristiques de dispositifs de type antenne photoconductrice fabriquée sur de tels matériaux photoconducteurs. Le but de la présente étude est de développer un dispositif amélioré d'émission et de détection de radiation THz pulsée pour des systèmes de spectroscopie THz compacts requérant d'être couplés à des sources laser émettant à 1550 nm.

Des antennes photoconductrices ont été fabriquées sur un substrat photoconducteur (InGaAs et InGaAsP) dont les propriétés physiques ont été modifiées via un procédé de fabrication nécessitant l'implantation d'ions lourds à haute énergie suivit d'un recuit thermique rapide. Ce procédé de fabrication a déjà été mis au point dans le cadre d'un précédent travail de thèse: il donne lieu à une structure recristallisée inhomogène en profondeur qui présente un faible temps de vie des photoporteurs ( $< 1\text{ps}$ ), une grande résistivité ( $>1000\ \Omega\text{cm}$ ) et une mobilité de Hall ( $>300\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) convenable pour la fabrication de dispositifs THz. Dans le cadre du présent travail, une meilleure corrélation entre les propriétés structurales et électroniques du matériau photoconducteur, obtenu selon différentes conditions expérimentales d'implantation et de recuit, a été établie. L'effet des propriétés physiques du substrat sur les caractéristiques des antennes photoconductrices a également été discuté. Le temps de vie et la mobilité des photoporteurs ainsi que la résistivité du matériau ont été déterminés pour différentes conditions de fabrication des substrats photoconducteurs. Des courbes de photoconductivité en fonction de la fréquence des différents substrats photoconducteurs ont été obtenues à partir des mesures pompe optique - sonde THz. Deux sortes d'implantation ionique ont été effectuées, soit une implantation avec ions de Fe et une co-implantation de Fe et de P. Cette co-implantation vise à maintenir un équilibre stoechiométrique pour les matériaux ternaires. Différentes températures de recuit thermique rapide ont été utilisées. Pour caractériser le degré de cristallisation de chaque matériau et la taille de grain moyenne de ceux-ci, des mesures d'absorption par ellipsométrie ont été effectuées.

Le choix des conditions expérimentales pour la fabrication du substrat de base des antennes repose sur une implantation d'ions de Fe avec une énergie de plus de 2.5 MeV suivi d'un recuit à

500°C conférant au semi-conducteur une mobilité de  $>5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Avec cette optimisation des paramètres physiques, un spectromètre térahertz a été réalisé avec deux antennes photoconductrices quaternaire couplées à un laser opérant à 1550 nm. Une plage dynamique de plus de 65 dB allant à 3 THz est obtenue avec une bande passante pouvant atteindre plus de 1.5 THz à 20 dB. L'optimisation des matériaux ternaires (InGaAs) et quaternaires (InGaAsP) à des fins de spectroscopie térahertz est présentée avec différents types d'implantations et de recuit thermique.

Selon les résultats de la présente étude, le matériau quaternaire présente les meilleures caractéristiques pour le développement d'un spectromètre térahertz compact et entièrement fibré.

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>ii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Principes physiques des dispositifs térahertz</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction à la radiation THz . . . . .	5
1.2 Génération et détection d'ondes THz . . . . .	7
1.2.1 Émetteurs THz . . . . .	7
1.2.2 Détecteurs THz . . . . .	12
1.3 Modèle théorique pour la fonction de réponse des antennes photoconductrices .	17
1.3.1 Principe d'émission du champ THz . . . . .	21
1.3.2 Principe de détection du champ THz . . . . .	24
<b>2 Dispositifs THz: État de l'art</b>	<b>29</b>
2.1 État de l'art des antennes pour l'émission THz . . . . .	31
2.1.1 Matériaux absorbants à 800 nm . . . . .	31
2.1.2 Matériaux absorbants à 1550 nm . . . . .	37
2.2 État de l'art des antennes pour la détection THz . . . . .	42
2.2.1 Matériaux absorbants à 800 nm . . . . .	43
2.2.2 Matériaux absorbants à 1550 nm . . . . .	46
<b>3 Ingénierie des matériaux, fabrication des dispositifs THz et montage expérimental</b>	<b>50</b>
3.1 Caractérisation structurale sur InGaAs & InGaAsP . . . . .	50
3.2 Antennes photoconductrices . . . . .	61
3.3 Intégration des dispositifs . . . . .	63
3.4 Banc optique et spectromètre THz . . . . .	65
3.5 Principe des mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel . . . . .	70
3.6 Détermination de la photoconductivité dans le matériau . . . . .	72

3.7	Mesures de transmission différentielles de type POST	75
<b>4</b>	<b>Caractérisation des matériaux photoconducteurs</b>	<b>79</b>
4.1	Lien entre mesures ellipsométriques et fonction diélectrique optique	80
4.2	Lien entre fonction diélectrique optique et la structure de bandes	81
4.3	Mesures ellipsométriques sur InP	85
4.4	Mesures ellipsométriques sur matériaux ternaires InGaAs	86
4.4.1	Modélisations des fonctions diélectriques	91
4.4.2	Cristallographie des échantillons implantés	100
4.5	Mesures ellipsométriques sur matériau quaternaire InGaAsP	101
<b>5</b>	<b>Propriétés électroniques des matériaux InGaAs et InGaAsP</b>	<b>108</b>
5.1	Modèles de transport électronique dans des semi-conducteurs avec désordre	109
5.1.1	Modèle de Drude-Lorentz	109
5.1.2	Modèle de Drude-Plasmon	111
5.1.3	Modèle de Drude-Smith	112
5.1.4	Modèle des milieux effectifs	114
5.1.5	Modèle de transport par sauts	114
5.2	Mesures pompe-sonde et étude de la dynamique des photoporteurs	120
5.2.1	Analyses des cinétiques des couches ternaires	121
5.2.2	Analyse des mesures de photoconductivité résolues en temps des échantillons InGaAsP:Fe recuits à 500°C	128
5.3	Courbes de photoconductivité complexe	130
5.3.1	Matériaux ternaires	130
5.3.2	Matériaux quaternaires	139
<b>6</b>	<b>Antennes photoconductrices: Émetteurs et détecteurs THz</b>	<b>144</b>
6.1	Dispositifs THz sur InGaAsP	145
6.1.1	Géométries d'antennes analysées	145
6.1.2	Mesures courant-tension	146
6.1.3	Caractéristiques des antennes en émission	148
6.1.4	Caractéristiques des antennes en détection	152
6.1.5	Spectromètre THz	154
6.1.6	Effet des conditions de recuit sur les caractéristiques du spectromètre THz	155
6.1.7	Effet de la géométrie d'antenne sur les caractéristiques du spectromètre THz	157
6.2	Dispositifs THz sur InGaAs	160
6.2.1	Antennes d'émission	160

<i>Table des matières</i>	vii
6.2.2 Antennes de détection . . . . .	162
6.2.3 Transfert de couche sur un nouveau substrat . . . . .	163
<b>Conclusion</b>	<b>168</b>
<b>A Matériel supplémentaire</b>	<b>170</b>
A.1 Procédure de détermination de la photoconductivité en fonction de la fréquence	170
A.2 Configuration méso . . . . .	173
<b>B Processus de microfabrication d'antennes photoconductrices</b>	<b>175</b>
B.1 Étapes lors de la microfabrication . . . . .	175
B.2 Manipulations des dispositifs photoconducteurs . . . . .	180
<b>Bibliographie</b>	<b>186</b>

# Liste des tableaux

3.1	Conditions expérimentales des implantations . . . . .	54
3.2	Substrats pour dispositifs THz . . . . .	61
5.1	Paramètres de lissage pour les courbes de cinétiques des échantillons ternaires implantés Fe et Fe+P. ( $\tau_r$ est le temps de montée et $\tau_{d1}$ est le temps de recombinaison	122
5.2	Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 5.13	125
5.3	Temps caractéristiques des échantillons ternaires avec un RTA = 500°C . . . . .	127
5.4	Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 5.15	128
5.5	Temps caractéristiques des échantillons quaternaires avec un RTA = 500°C . . . . .	129
5.6	Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 5.18	133
5.7	Paramètres de modélisation du transport mixte pour les échantillons ternaires avec $n = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ( $m_{\text{eff}}/m^*$ est le rapport entre la masse extraite et la masse effective avant implantation, $n_t$ , la densité de porteurs tunnel, $\tau_t$ le temps tunnel et $f$ la fraction cristalline) . . . . .	135
6.1	Dimension des antennes photoconductrice coplanaires et spot d'illumination . . . . .	146
6.2	Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 6.2	150
6.3	Dimension des antennes sur échantillon recuit PH <sub>3</sub> . . . . .	155
6.4	Caractéristiques du spectromètre avec des antennes sur échantillon recuit PH <sub>3</sub> . . . . .	156
6.5	Dimension des antennes de type H et coplanaire . . . . .	158
6.6	Caractéristiques du spectromètre avec différentes géométries d'antenne . . . . .	158
6.7	Dimension des antennes ternaires lors de l'émission et de la détection . . . . .	161

# Table des figures

1	Trois poudres distinctes . . . . .	2
2	Spectre d'absorption révélant les empreintes de chacune des poudres . . . . .	3
1.1	Spectre électromagnétique . . . . .	6
1.2	Principe d'émission de radiation par le transport vertical à la surface . . . . .	8
1.3	Processus d'émission THz . . . . .	11
1.4	Principe de fonctionnement d'un détecteur électro-optique . . . . .	13
1.5	Processus de détection THz . . . . .	14
1.6	Processus détaillé de la détection THz . . . . .	15
1.7	Schéma du principe d'émission et détection d'ondes dans le régime THz . . . . .	16
1.8	Schéma des différentes composantes électriques et magnétiques dans un dispositif	18
1.9	L'impulsion laser, le photocourant induit par l'impulsion et le champ THz radié en champ lointain . . . . .	23
1.10	L'effet de la durée de l'impulsion laser . . . . .	24
1.11	Contributions des différents termes multiplicatifs à la fonction de réponse expé- rimentale . . . . .	26
1.12	Signal THz en fonction du temps de relaxation et de l'impulsion laser . . . . .	27
2.1	Géométries d'antennes et spectres THz du LT-GaAs . . . . .	32
2.2	Saturation du signal THz en fonction de la puissance laser . . . . .	34
2.3	Comparaison d'une antenne à électrodes interdigitées avec une antenne dipôle et large ouverture . . . . .	35
2.4	Schéma de l'antenne THz à électrodes interdigitées sur GaAs . . . . .	37
2.5	Spectre THz normalisé en fonction de la fréquence pour un échantillon de In- AlAs/InGaAs . . . . .	38
2.6	Puissance et amplitude d'émission THz en fonction du dopage au Fe et la longueur d'onde . . . . .	39
2.7	Schéma de la structure InGaAsP dopé Fe . . . . .	40
2.8	Puissance THz intégrée et résistivité en fonction du niveau de dopage . . . . .	41

2.9	Puissance THz intégrée en fonction de la tension de polarisation . . . . .	41
2.10	Le signal THz en fonction de la densité d'excitation et de la taille du faisceau laser	44
2.11	Schéma d'une antenne bow-tie et d'une antenne avec contacts plasmoniques . .	45
2.12	Spectre en fréquence d'une antenne de détection en SI-GaAs . . . . .	46
2.13	Temps de vie des échantillons InGaAs:ErAs dopés Be . . . . .	47
2.14	Temps de vie du matériau multicouches InGaAs/InAlAs dopé Be . . . . .	47
3.1	Les empilements pour le ternaire et le quaternaire . . . . .	51
3.2	Évolution du gap direct de l'InGaAsP en fonction de la composition chimique. .	52
3.3	Simulation SRIM du bombardement d'ions de Fe sur un quaternaire et un ternaire	54
3.4	Caractéristiques du quaternaire avant et après implantation . . . . .	55
3.5	Les éléments clés pour le développement d'une antenne photoconductrice . . . .	57
3.6	Mobilité et résistivité du matériau quaternaire . . . . .	58
3.7	Les étapes du transfert de substrat . . . . .	60
3.8	Les étapes de microfabrication des antennes photoconductrices . . . . .	63
3.9	Les différentes géométries d'antennes photoconductrices . . . . .	64
3.10	Le support pour les dispositifs . . . . .	65
3.11	Le nouveau support et PCB pour les échantillons . . . . .	66
3.12	Montage d'émission/détection de radiation THz . . . . .	66
3.13	Simulations COMSOL de l'effet de lentilles de Si . . . . .	68
3.14	Trace du champ électrique dans la gamme THz provenant d'une paire d'antennes photoconductrices . . . . .	69
3.16	Processus de transmission de l'onde THz dans un échantillon. . . . .	71
3.17	Schéma d'une onde EM incidente sur un film . . . . .	74
3.18	Processus de spectroscopie pompe-sonde THz résolue en temps . . . . .	77
4.1	Structure de bande de InGaAs . . . . .	84
4.2	Fonctions diélectriques du substrat d'InP . . . . .	85
4.3	Courbes expérimentales des constantes diélectriques de l'InGaAs . . . . .	87
4.4	Évolution des dérivées secondes de la constante diélectrique en fonction du RTA	89
4.5	Le point critique $E_1$ et $\Gamma$ pour les composés ternaires en fonction du RTA . . . .	90
4.6	Comparaison des phases amorphe, cristalline et du vide en fonction du RTA . .	94
4.7	Comparaison des phases amorphe et cristalline en fonction du RTA . . . . .	96
4.8	Calcul de $\chi^2$ pour les différentes méthodes d'analyse . . . . .	97
4.9	La fraction du facteur d'élargissement et la fraction cristalline en fonction du RTA	98
4.10	Taille moyenne des grains pour les composés ternaire en fonction du RTA . . . .	100
4.11	L'emplacement du point critique, le facteur d'élargissement et les fractions cris- tallines des composés quaternaires implantés à 200°C en fonction du RTA . . .	102

4.12	Les fonctions diélectriques complexes sur quaternaire implanté à $-190^{\circ}\text{C}$ en fonction du RTA . . . . .	104
4.13	L'emplacement des points critiques et les facteurs d'élargissements des composés quaternaires implantés à $-190^{\circ}\text{C}$ en fonction du RTA . . . . .	105
4.14	Les fractions cristallines des composés quaternaires implantés à $-190^{\circ}\text{C}$ en fonction du RTA . . . . .	105
5.1	Modèle de conductivité classique dans un milieu homogène - Modèle de Drude .	110
5.2	Modèle de conductivité classique dans un milieu homogène - Modèle de Drude-Plasmon . . . . .	112
5.3	Modèle de conductivité classique dans un milieu hétérogène - Modèle de Drude-Smith	114
5.4	Schéma du modèle de conduction . . . . .	115
5.5	Schéma du modèle de conduction en fonction de la fréquence . . . . .	116
5.6	Modèle de conductivité classique dans un milieu hétérogène - Modèle de transport par sauts . . . . .	117
5.7	Diagramme de la conductivité par sauts . . . . .	118
5.8	Schéma du modèle de conduction en fonction de la fréquence . . . . .	119
5.9	Diagramme de bandes d'énergies lors de capture/recombinaison . . . . .	120
5.10	Cinétiques des porteurs lors des mesures POST . . . . .	122
5.11	Temps de montée et temps de recombinaison pour les échantillons ternaires . .	123
5.12	Amplitude maximal du signal de $\Delta T/T$ des divers échantillons . . . . .	124
5.13	Transmission différentielle et effet de la fluence sur le matériau ternaire . . . . .	125
5.14	Mesures de $\Delta T/T$ en fonction du substrat . . . . .	126
5.15	Transmission différentielle et effet de la fluence sur le matériau quaternaire . . .	128
5.16	Courbes de cinétiques sur matériaux quaternaire en fonction du substrat . . . . .	129
5.17	Photoconductivité complexe de l'échantillon cristallin ternaire . . . . .	131
5.18	Lissage de la photoconductivité du matériau InGaAs:Fe avec un RTA de $600^{\circ}\text{C}$ .	132
5.19	Photoconductivité en fonction de la fréquence pour les matériaux ternaires . . .	134
5.20	Temps tunnel pour les différents échantillons en fonction du RTA . . . . .	137
5.21	Longueur de localisation en fonction de la taille des grains . . . . .	138
5.22	Poids relatif de la conduction de type Drude en fonction du RTA pour les échantillons ternaires . . . . .	138
5.23	Conductivité complexe en fonction du substrat pour les échantillons quaternaires	140
6.1	Courbes I-V des trois détecteurs THz . . . . .	148
6.2	Émission THz en fonction de la puissance d'excitation . . . . .	149
6.3	Amplitude maximum d'émission THz . . . . .	151
6.4	Courants mesurés sur les antennes d'émission . . . . .	151

6.5	Traces THz en fonction des différents détecteurs . . . . .	153
6.6	Spectre de fréquences pour les trois détecteurs . . . . .	154
6.7	Traces THz et spectres de fréquences en fonction des différents émetteurs . . . . .	157
6.8	Traces THz et spectres de fréquences en fonction des différents émetteurs . . . . .	159
6.9	Traces THz et spectres de fréquences en fonction des différents émetteurs . . . . .	161
6.10	Traces THz et spectres de fréquences en fonction des différents détecteurs ternaires . . . . .	163
6.11	Traces THz et spectres de fréquences en fonction des différents substrats . . . . .	165
A.1	Comportement de la phase $\phi$ . . . . .	172
B.1	Les antennes photoconductrices de type coplanaire . . . . .	180

# Introduction

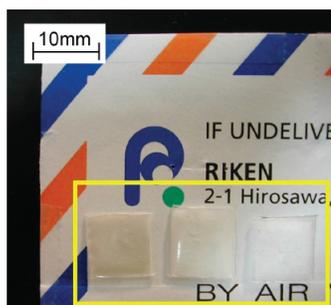
Les rayons-THz se situent entre 100 GHz et 10 THz, correspondant à une gamme d'énergie de 0.4 meV à 40 meV soit entre l'infrarouge proche et les micro-ondes [1, 2]. Les spécificités de ce type de rayonnement sont l'effet non-ionisant due à une faible énergie des photons, une grande sensibilité quant au contenu en eau, un couplage aux modes de vibration de basse énergie de certaines molécules due à la vibration et la rotation de la molécule, la transmission au travers des plastiques et céramiques et une grande réflexion par les métaux. Ces spécificités peuvent être mise à profit dans de nombreuses applications dans les domaines de l'environnement, de la sécurité, de la médecine, de la pharmacologie, de la science des matériaux ou encore dans le domaine du contrôle de qualité en industrie. En effet, bien des sphères de la société nécessitent des méthodes de mesures non-invasives pour la détection de produits spécifiques. Un exemple commun est le scanner aux rayons-X permettant d'examiner les os et les dents dans un cadre médical mais aussi de détecter des armes lors de fouilles aux aéroports. L'avantage de cette technique est sa rapidité et la précision pour certains types d'objets. Malheureusement, cette technique est défailante sur certains aspects. L'énergie des rayons-X est assez élevée pour ioniser des atomes ce qui peut être néfaste à l'humain sur une période prolongée. Les films photographiques peuvent aussi être détruits par les rayons-X. Les éléments plus lourds, tel que le plomb, ne peuvent être traversés complètement par ce type de sonde. De plus, les matières réduites en poudres ne peuvent être bien identifiées par des sondes à rayons-X. Par conséquent, en imagerie médicale, la radiation THz peut être utilisée par exemple pour la détection de vaisseaux sanguins sains d'une dent. Par rapport à la radiation X, la résolution spatiale est quelque peu perdue mais la radiation THz possède l'avantage d'être non-ionisante.

Les applications pour ce genre de rayonnement électromagnétique sont nombreuses. Par exemple, le tri de plastique est régulé par des techniques optiques. En ce moment, il est possible de faire un tel tri avec une série de lampes infrarouges sur presque tous les composés. Par contre, les plastiques noirs, en plus d'absorber dans le visible, absorbent également dans l'infrarouge ce qui résulte en une difficulté quant à la distinction de ces différents composants. Une application de la spectroscopie THz dans le domaine du tri est donc nécessaire puisque les plastiques, peu

importe la couleur, vont afficher des signatures distinctes tant en réflexion qu'en transmission dans la gamme THz. En effet, une des utilités des rayons-THz est également de détecter les signatures spectrales de certains composés, associées à des modes de vibration de faible énergie de molécules ou constituants intégrés à ces composés. Ces mesures sont donc riches en information sur les matériaux analysés.

Un autre exemple d'application de la spectroscopie dans le domaine THz se trouve dans l'industrie des pâtes et papiers. D'un point de vue économique, l'industriel est intéressé de savoir en temps réel des paramètres tels l'épaisseur, le taux d'humidité et l'orientation des fibres des produits du bois. Le papier, ainsi que plusieurs diélectriques dont les vêtements, le bois, la céramique et le plastique, sont eux aussi opaques dans le visible mais transparents dans la gamme de fréquences THz. Des techniques d'analyse de l'amplitude des impulsions transmises, et d'analyse des échos d'impulsions réfléchies sur les interfaces de matériaux en couche peuvent donc être utilisées pour caractériser l'indice de réfraction et l'épaisseur de structures composites.

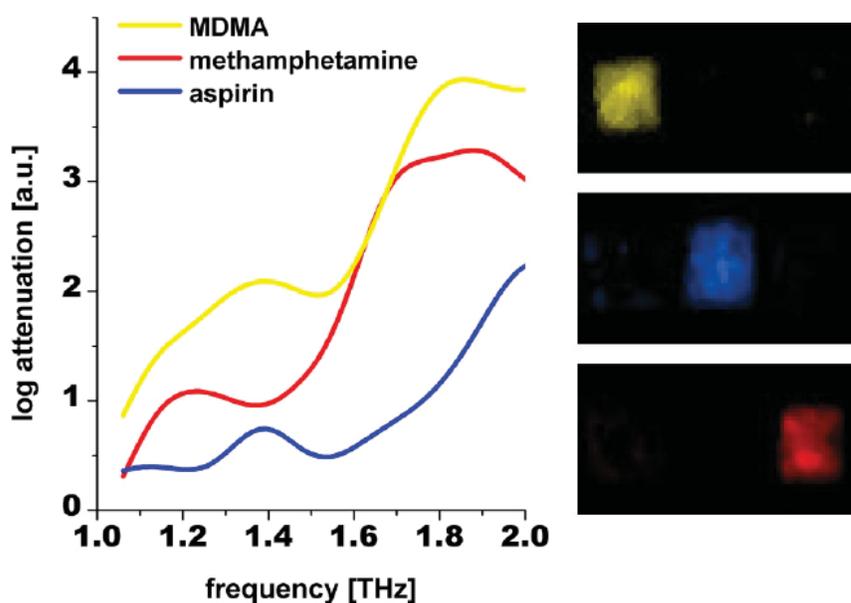
En physique de la matière condensée, la radiation THz est principalement utilisée en conjonction avec la technique de spectroscopie THz dans le domaine temporel. Des impulsions THz large-bande (0.1 à quelques THz) sont alors utilisées afin de sonder l'absorption due aux excitations de faible énergie (excitons, par exemple) ou encore à la conductivité du matériau. Des techniques pompe optique - sonde THz peuvent également être utilisées afin de d'étudier la dynamique de divers phénomènes comme le transport des charges dans les nanostructures semiconductrices [3], la relaxation de l'énergie des quasi-particules dans les supraconducteurs [4], ou encore la rotation de Kerr (effet magnéto-optique) dans les isolants topologiques 3D [5]. En effet, une rotation Kerr de  $65^\circ$  a été observé sur le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , possible isolant topologique 3D.



**Figure 1** Trois poudres distinctes soit de l'aspirine, de la metamphétamine et de l'ecstasy (MDMA).  
Figure tirée de [6].

Dans le domaine de la sécurité, la spectroscopie THz permet aussi de détecter certaines drogues et substances potentiellement dangereuses. En effet, plusieurs matériaux possèdent des empreintes spécifiques dans la gamme THz. La figure 1 montre trois sachets de poudres

qui contiennent des substances différentes [6]. Une fois mis dans l'enveloppe, il est impossible d'identifier ces poudres par spectroscopie proche IR (avec des longueurs d'ondes allant de 700 nm à 2500 nm). Ces drogues peuvent donc transitées à chaque jour par courrier. Dans la majorité des pays, il est impossible d'ouvrir le courrier des particuliers sans un mandat au préalable, ce qui laisse passer beaucoup d'enveloppes sans pour autant connaître le contenu de ces dernières. Dans les drogues les plus répandues, l'ecstasy et la metamphétamine sont facilement acheminées à travers le monde par un tel processus. La spectroscopie proche IR n'est pas utile dans ce genre de situation à cause de l'absence d'empreintes distinctes. De plus, dans le cas de l'infrarouge, l'absorption et la diffusion dans le papier faussent la prise de mesures. Heureusement, entre 1.0 THz et 2.0 THz, il est possible d'obtenir le spectre d'absorption des trois poudres (gauche de la figure 2) et donc de les identifier (droite de la figure 2) sans jamais avoir à ouvrir l'enveloppe. La spectroscopie THz et l'imagerie THz peuvent identifier ces drogues à partir de leurs empreintes spectrales reliées à l'absorption. Dans cet exemple, avec les moyens de détection employés, il est possible d'identifier une substance d'une concentration aussi faible que  $\sim 20 \text{ mg/cm}^3$  [6].



**Figure 2** Spectre d'absorption révélant les empreintes de chacune des poudres (à gauche) et les configurations spatiales identifiées à chacune des poudres (à droite). Figure tirée de [6].

Les applications décrites plus haut font généralement appel à la radiation THz pulsée produite et détecté à l'aide d'antennes photoconductrices à base de GaAs semi-insolant ou de GaAs crû à basse température. Ces antennes sont principalement utilisées de pair avec des sources laser émettant à 800 nm [7–14]. Pour répondre à ces applications, les systèmes THz sont souvent imposants et coûteux ce qui est une problématique pour une commercialisation de masse de ce

type de technologie. Le principal défi entourant la spectroscopie THz actuelle est de concevoir un système à la fois robuste, compact et peu sensible à l'environnement (vibration, humidité, température). Pour ce faire, il faut privilégier des systèmes pouvant être produits en grande quantité et par conséquent moins coûteux avec l'apport de certaines technologies déjà matures: les antennes photoconductrices fabriquées sur des matériaux semi-conducteurs à faible gap opérants de pair avec des sources laser pulsées émettant à 1550 nm.

Ce projet de thèse vise à étudier l'effet de l'ingénierie de matériaux semi-conducteurs à faible gap (InGaAs et InGaAsP) sur leurs propriétés électroniques dans le but d'améliorer les performances de dispositifs d'émission et de détection de radiation THz pulsée. Le travail vise également à déterminer les caractéristiques de différents types d'antennes photoconductrices dans le but d'optimiser les performances d'un montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel, couplé à une source laser à fibre optique émettant à 1550 nm.

## Chapitre 1

# Principes physiques des dispositifs térahertz

Ce chapitre traite des différents concepts physiques à la base du fonctionnement des dispositifs d'émission et de détection de rayonnement térahertz pulsé. Une brève introduction au gap THz est présentée afin de statuer sur l'importance du rayonnement THz dans plusieurs domaines d'applications. Par la suite, différentes méthodes d'émission et de détection sont explicitées et un modèle théorique décrivant bien la fonction de réponse d'une antenne photoconductrice typique est présenté.

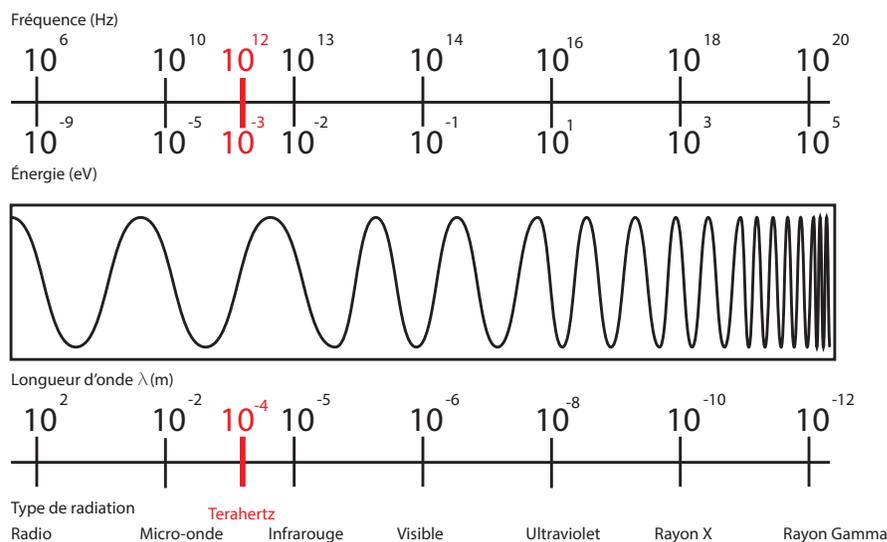
## 1.1 Introduction à la radiation THz

---

Les ondes électromagnétique dans la gamme THz (ondes THz) se situent entre  $0.1 \times 10^{12}$  Hz et  $10 \times 10^{12}$  Hz [1,2]. De plus, il est possible d'obtenir quelques unités équivalentes correspondantes à une onde électromagnétique de fréquence égale à 1 THz :

- la période de l'onde électromagnétique :  $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$
- la longueur d'onde :  $\lambda = 300 \text{ }\mu\text{m}$
- l'énergie du photon associé :  $E = 4.14 \text{ meV}$  ou  $0.33 \text{ cm}^{-1}$
- la température équivalente à cette énergie de photon :  $T = E/k_B = 48 \text{ K}$

La gamme de fréquences THz est une gamme de fréquences difficilement accessible due à l'énergie caractéristique de ces ondes. Les sources électroniques peuvent aisément générer des ondes de basses fréquences (ondes radio et micro-ondes) tandis que les sources laser peuvent émettre sur une large bande en hautes fréquences, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Dans la gamme THz, située entre les micro-ondes et l'infrarouge moyen, il existe peu de sources compactes de



**Figure 1.1** Le spectre électromagnétique avec des exemples de radiation. Les ondes électromagnétiques qui le constituent peuvent être interprétées telles des photons avec une fréquence correspondant à une énergie précise. La radiation THz, illustrée en rouge, est la gamme de fréquences d'intérêt dans le cadre de la présente étude.

radiation disponibles commercialement et plus précisément dans le domaine de la spectroscopie THz pulsée résolue en temps avec des antennes photoconductrices. Au niveau du développement d'applications des différents types d'ondes électromagnétiques, cette plage de fréquences est souvent désignée par le terme "gap térahertz".

Toutefois, il existe des sources THz bien connues, par exemple la radiation du corps noir qui rayonne dans une large gamme de fréquences. Ce type de rayonnement est dit incohérent et par conséquent, des utilisations qui nécessitent l'amplitude et la phase de l'onde ne peuvent être réalisées. Néanmoins, le synchrotron donne accès à d'importantes régions du spectre électromagnétique, dont la gamme THz, de manière cohérente. Il existe aussi d'autres infrastructures de grande taille, telles que les laser à électrons libres, mais les applications de ces sources sont limitées à l'étude des matériaux.

Pour des applications de masse, de nombreux efforts sont consacrés au développement de sources THz compactes. D'une part, il existe des sources compactes d'ondes continues telles que les antennes photoconductrices avec mélange de fréquence, les sources laser à cascade quantique et la diode Gunn. D'autre part, avec des méthodes de génération et de détection du champ THz à l'aide d'antennes photoconductrices ou de cristaux électro-optiques excités par des impulsions laser, il est possible de concevoir des sources compactes d'ondes pulsées. De tels dispositifs

permettent l'émission et la détection de rayonnement THz cohérent. Les différents matériaux étudiés dans le cadre du présent travail sont catégorisés comme des matériaux ultrarapides puisqu'ils possèdent des très grandes mobilités et un temps de vie de photoporteurs très court.

## 1.2 Génération et détection d'ondes THz

---

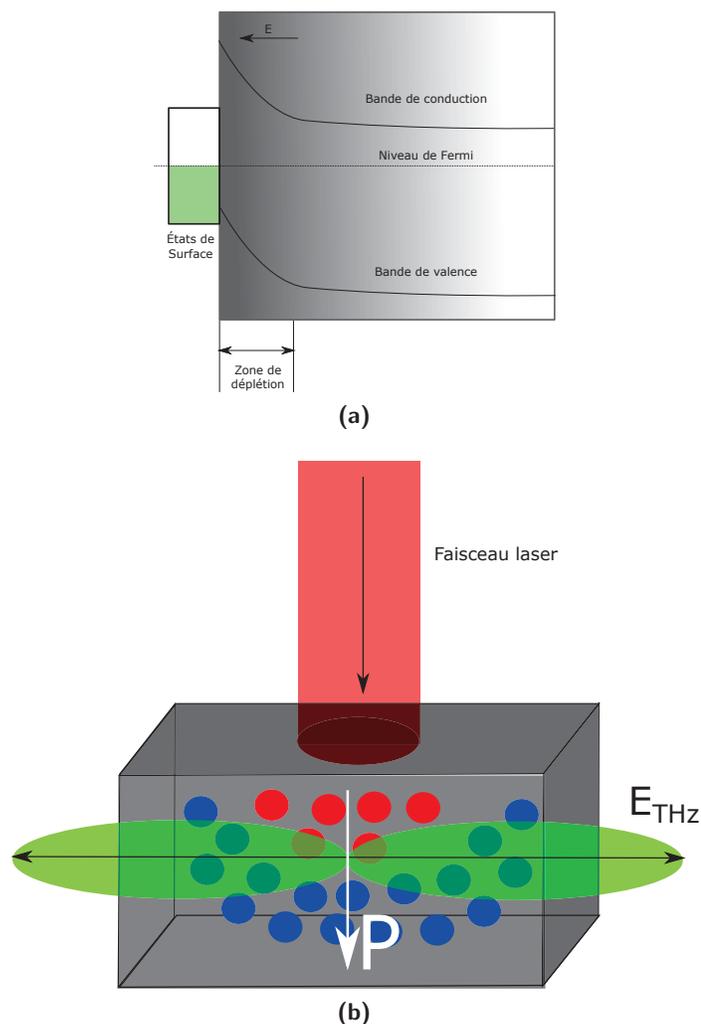
La section 1.2 décrit la génération et la détection d'ondes THz par le biais de matériaux ultrarapides. Le fonctionnement de la plupart des dispositifs THz à l'état solide fait appel à l'un ou à plusieurs des phénomènes physiques, soit:

- le rayonnement dipolaire: phénomène lié à l'accélération de charges en présence d'un champ électrique;
- l'effet photo-Dember qui est une polarisation induite par la différence de mobilité des deux types de porteurs de charge;
- l'effet d'optique non-linéaire: redressement optique, battement entre deux ondes, effet Pockels;
- la photoconductivité: courant généré en présence d'une excitation optique et électrique.

Ces phénomènes physiques seront expliqués plus en détail dans la description des différents types de dispositifs THz. La section 1.2.1 traite des émetteurs tandis que la section 1.2.2 traite des détecteurs.

### 1.2.1 Émetteurs THz

Plusieurs émetteurs de radiation THz sont basés sur l'utilisation de matériau photoconducteur et d'une source d'excitation laser. Suite à l'excitation laser, l'accélération des photoporteurs est à l'origine du rayonnement THz émis en champ lointain. Les caractéristiques de quelques types d'émetteurs à base de semi-conducteurs sont résumées dans ce qui suit.



**Figure 1.2** Principe d'émission de radiation par le transport vertical à la surface d'un semi-conducteur (a) lié au courant de photoporteurs en présence du champ de déplétion et (b) lié au courant résultant de la diffusion asymétrique des deux types de photoporteurs défini par l'effet photo-Dember

### Émission THz par le transport vertical en surface d'un semi-conducteur

Le transport vertical des photoporteurs générés en surface d'un semi-conducteur peut être une source de rayonnement THz. Le principe de ce type d'émetteur est illustré à la figure 1.2. Le cas d'un échantillon de GaAs dopé en électrons (dopé n) est schématisé à la figure 1.2a. Le niveau de Fermi pour le volume du matériau est proche de la bande de conduction, et par conséquent il est plus élevé que le niveau de Fermi des états de surface plus proche du centre du gap. Cela entraîne donc une zone de déplétion où la densité d'électrons est moindre. En présence d'un champ de déplétion (courbure des bandes d'énergie liées aux pièges de surface), le

transport s'effectue par dérive des photoporteurs. Sous une illumination pulsée, la génération d'un transitoire de photocourant est aussi régie par les mécanismes ultrarapides de capture et de recombinaison des photoporteurs par les pièges de surface. Ce transitoire de photocourant conduit à l'émission d'impulsions THz, préférentiellement dans la direction parallèle à la surface du semi-conducteur. L'amplitude de ce champ THz, peut s'exprimer selon la relation [15]:

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial N(t)}{\partial t} e E_S \sin \theta \quad (1.1)$$

avec  $N$  le nombre de photoporteurs,  $E_S$  le champ intrinsèque et  $\theta$  l'angle du faisceau par rapport à la normale du matériau. Il en résulte que la radiation est dépendante de l'angle du faisceau laser qui illumine le matériau. L'angle optimal est de  $90^\circ$  ce qui correspond à un faisceau rasant la surface.

Toutefois l'émission d'une impulsion THz par la tranche d'un échantillon peut être polluée par les réflexions totales internes à l'interface semi-conducteur/air. En pratique, la configuration de détection exploite plutôt l'angle d'émission associée au minimum de perte par transmission (angle de Brewster). Par contre, l'efficacité de tels émetteurs de radiation est limitée par une amplitude relativement faible du champ de déplétion. Ce champ de déplétion est réduit à forte densité d'excitation. L'augmentation du niveau de dopage accentue l'amplitude du champ de déplétion, mais ces porteurs libres réabsorbent une plus grande partie du champ THz rayonné. Puisque le contrôle de l'efficacité de la radiation passe par le champ de déplétion qui est régi par le niveau de Fermi, il s'avère que cette méthode de génération de rayonnement THz est grandement limitée.

Par ailleurs, même en l'absence d'un champ de déplétion, il est possible de générer un photocourant transitoire qui est le résultat de la diffusion asymétrique des électrons et des trous dans la plupart des semi-conducteurs. C'est le cas de l'effet photo-Dember. Le cas schématisé sur la figure 1.2b représente l'effet photo-Dember sur l'InAs où l'asymétrie des porteurs de charge est particulièrement importante. De la même manière que dans le cas de la présence d'un champ de déplétion, le champ THz est émis préférentiellement dans la direction parallèle à la surface par la tranche de l'échantillon. Ce gradient de charge se traduit par la diffusion de porteurs vers le volume. L'équation de diffusion, en fonction de la densité de porteurs  $N$ , peut s'écrire comme:

$$\frac{\partial N_i(z, t)}{\partial t} = G(z, t) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_B T \mu_i(z, t) \frac{\partial N_i}{\partial z} \right) \pm \frac{\partial}{\partial z} [\mu_i(z, t) E(z, t) N_i(z)] \quad (1.2)$$

avec  $\mu$ , la mobilité des différents porteurs,  $i = e, h$ ,  $G$  le terme de génération par excitation laser, et  $z$  la coordonnée spatiale normale à la surface du matériau. Les matériaux qui peuvent participer à l'effet Photo-Dember doivent être de mobilités différentes pour les électrons et les trous de sorte

que la séparation spatiale entre les deux porteurs de charge engendre une polarisation importante. Cette variation rapide de la polarisation entraîne un transitoire de courant qui rayonne dans la gamme THz. Toutefois, comme dans le cas des matériaux avec des zones de déplétion, la nature même du matériau doit être modifiée pour changer le champ THz.

### Émission par redressement optique dans des cristaux électro-optiques

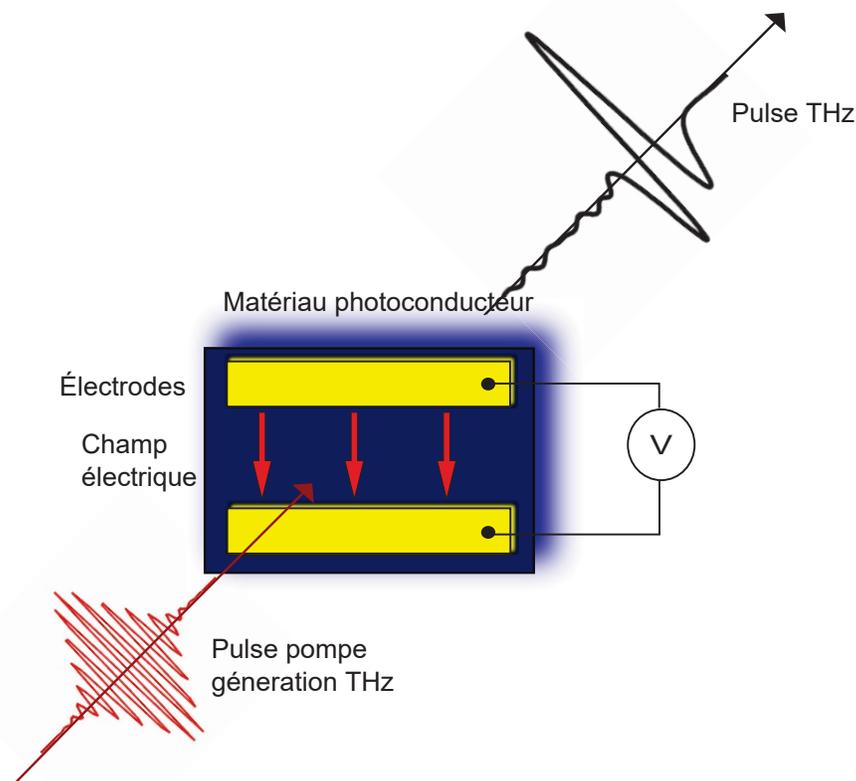
Ce type d'émetteur de radiation THz pulsée nécessite l'utilisation de sources à impulsions laser ultra-courtes et de cristaux électro-optiques. L'émission s'effectue par un phénomène d'optique non-linéaire correspondant au redressement optique de l'amplitude du champ optique d'excitation. De façon équivalente, la génération des fréquences basses (THz) résulte d'un mélange non-linéaire de plusieurs fréquences hautes contenues dans le paquet d'ondes optiques. Le champ THz rayonné est proportionnel à la dérivée temporelle seconde de la polarisation électrique  $P(t)$  induite dans le cristal électro-optique [15]:

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2 P(t)}{\partial t^2}. \quad (1.3)$$

Par contre, la puissance laser requise pour avoir une émission THz est très grande dues aux relations de Manley-Rowe [16]. En effet, les relations de Manley-Rowe donnent une limite théorique pour la conversion d'un photon d'une fréquence à une autre fréquence par le processus non-linéaire, comme dans le cas des cristaux électro-optiques de ZnTe utilisés pour l'émission d'ondes dans la gamme THz. La puissance radiée maximale est une fonction du rapport des énergies des photons pompe et des photons émis. Cela veut dire que dans le rouge (ou proche infrarouge), seulement 0.3% de ces photons va être converti en photons THz. De récentes publications montrent qu'il est possible de franchir cette limite théorique mais l'utilisation de grande énergie laser est toujours requise [17]. De la même manière, pour un photon provenant du lointain infrarouge, le maximum de conversion peut être au plus  $\sim 15\%$  [18]. Étant donné que le champ THz émis est proportionnel au carré de l'amplitude du champ de l'onde optique, l'utilisation d'un amplificateur laser, capable de délivrer des impulsions de grande énergie ( $>0.1$  mJ/impulsion) est requise pour exciter ce type d'émetteurs. Ces amplificateurs laser sont relativement compacts mais le coût de telles sources est considérablement plus élevé que celui des oscillateurs laser de type Ti:Saphir ou laser à fibre optique. De plus, le taux de répétition des amplificateurs laser est encore limité à typiquement 10 kHz alors que les oscillateurs laser peuvent fonctionner à un taux de répétition de 100 MHz ce qui est un avantage indéniable pour des mesures spectroscopiques à faible bruit. Pour la construction de systèmes de spectroscopie et d'imagerie THz bas coût, les cristaux électro-optiques ne sont pas recommandés en tant qu'émetteur.

### Émission par effet photoconducteur

La figure 1.3 illustre un émetteur THz de type antenne photoconductrice. Celle-ci est constituée de deux électrodes métalliques déposées sur un substrat photoconducteur (généralement un matériau semi-conducteur). Une tension de polarisation est appliquée entre les deux électrodes



**Figure 1.3** L'émission THz dans une antenne photoconductrice.

créant un champ électrique statique orienté principalement dans le plan de la couche du substrat qui a pour effet d'accélérer les photoporteurs de manière latérale à la surface. Par la suite, l'impulsion laser frappe le matériau excitant ainsi des photoporteurs qui sont des paires électrons trous. Ces photoporteurs sont ensuite accélérés vers les électrodes par le champ constant produisant ainsi un transitoire de courant. Le transitoire de photocourant est la source du rayonnement THz émis par l'antenne. Ce rayonnement est émis préférentiellement dans la direction normale à la surface (trace noire de la figure 1.3). À cause du saut d'indice de réfraction en surface de l'antenne, séparant l'antenne et le vide, le rayonnement est surtout émis par la face arrière du dispositif. En pratique, il est possible de récolter une plus grande partie du rayonnement THz

en accolant sur cette face arrière du substrat une lentille hémisphérique d'indice comparable à celui du substrat. Loin du régime de saturation, où le rayonnement du champ THz n'est plus linéaire face à la fluence laser, le courant transitoire de photoporteurs rayonne un champ électromagnétique dans la gamme THz. Ce rayonnement THz, provenant du courant transitoire  $J(t)$ , peut s'écrire comme:

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial J(t)}{\partial t} \propto e\mu E_{\text{biais}} \frac{\partial N(t)}{\partial t} \quad (1.4)$$

où  $N(t)$  est la densité des photoporteurs,  $\mu$  est la mobilité,  $e$  est la charge électrique et  $E_{\text{biais}}$  est le champ électrique provenant du potentiel de biais. À noter que les processus de création et d'accélération de photoporteurs sont quasi-instantanés, une fois l'impulsion laser effectuée. L'émission se passe dans l'ordre d'une picoseconde et la désexcitation est complètement découplée des autres processus se réalisant sur une échelle de temps plus longue.

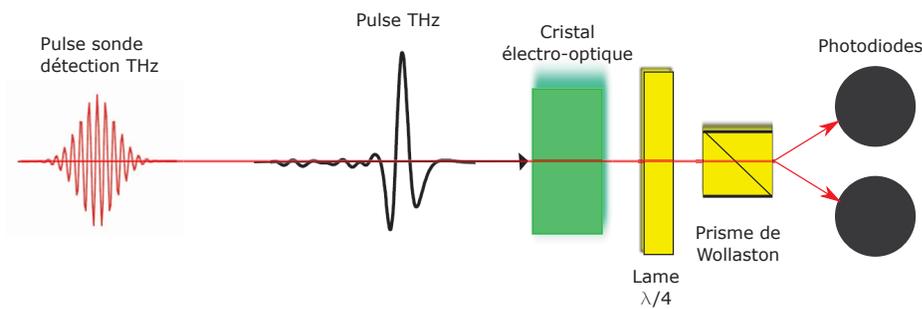
Le régime de saturation s'installe quand la fluence du laser devient importante. À de hautes fluences, en plus des problèmes de thermalisation, le nombre de photoporteurs devient important face aux mécanismes de relaxation ce qui écrante le champ électrique. En effet, en haut d'un seuil critique de puissance laser, le système devient saturé et tous les photoporteurs excédentaires ne servent qu'à produire un champ électrique inverse contrant ainsi l'amplitude du courant transitoire. Il s'avère que la séparation physique des charges crée une polarisation dans le matériau avec un champ s'opposant au champ statique. L'optimisation de la géométrie d'antenne est donc primordiale pour diminuer l'effet de l'écrantage et de la saturation. La géométrie des antennes peut également influencer le contenu en fréquence des impulsions THz émises, simplement par des résonances électromagnétiques liées aux réflexions des ondes par les frontières des électrodes. Le profil spatial d'émission dépend également de la géométrie de l'antenne. À cause de la diffraction de la lumière, les antennes, dites à faible ouverture (espace inter-électrodes  $< \lambda$ ), possèdent un profil d'émission plus large que les antennes à large ouverture. Dans le cadre de la présente étude, les antennes à faible ouverture ont été principalement investiguées afin de tirer profit du champ électrique fort, pour des tensions de polarisation relativement petites ( $< 80$  V). Avec l'utilisation d'une lentille de collection hémisphérique, l'influence de l'espace inter-électrodes sur le profil spatial d'émission est toutefois minimisée.

### 1.2.2 Détecteurs THz

La radiation THz peut être détectée à l'aide de l'effet pyroélectrique, de l'effet photoconducteur, par le biais d'un bolomètre ou par l'effet optique non-linéaire. Dans cette section, les dispositifs permettant la détection cohérente de la radiation THz pulsée, soit l'antenne photoconductrice et le cristal électro-optique, seront abordés.

### Échantillonnage électro-optique dans un cristal électro-optique

L'effet électro-optique peut être utilisé pour détecter l'amplitude instantanée du champ électrique d'une impulsion THz. C'est par le biais d'une sonde optique et d'un cristal électro-optique qui fait office de détecteur qu'il est possible de réaliser la mesure du champ THz.



**Figure 1.4** Principe de fonctionnement d'un détecteur électro-optique

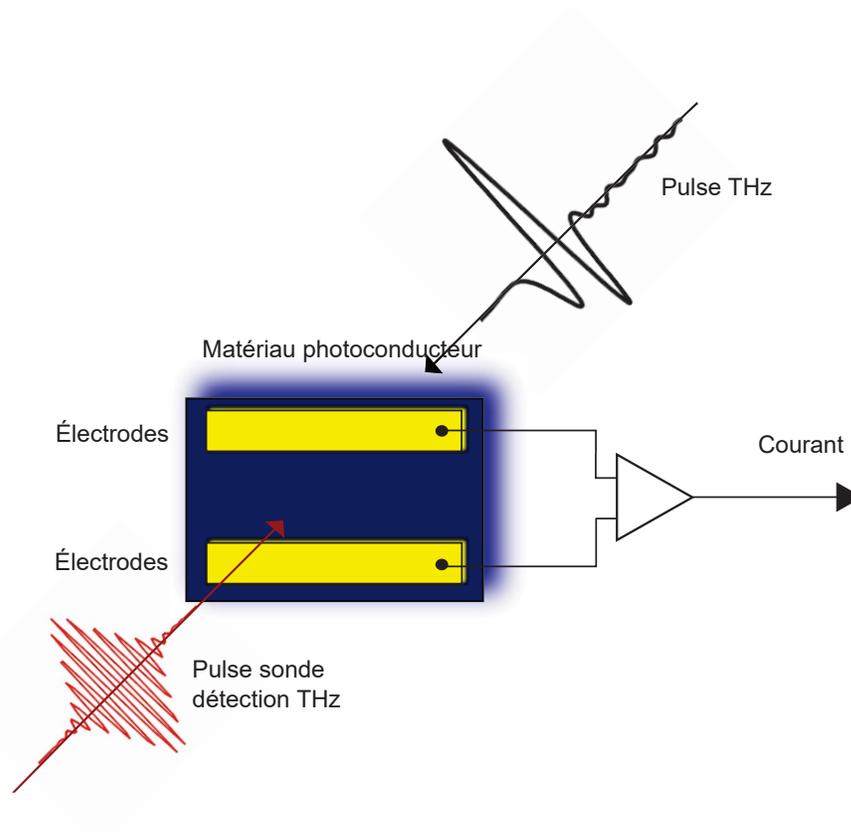
La figure 1.4 illustre le principe de fonctionnement d'un détecteur électro-optique. Le faisceau THz et le faisceau sonde optique, incidents sur le cristal, sont colinéaires. Le champ THz induit dans le cristal une biréfringence qui modifie la polarisation linéaire du faisceau sonde. À l'aide d'une cellule de Pockels, constituée d'une lame  $\lambda/4$ , d'un prisme de Wollaston et de deux photodiodes couplées à un circuit d'amplification, il est possible de détecter un signal en tension proportionnel au changement de l'angle de polarisation du faisceau sonde, lors de son passage à travers le cristal électro-optique. Le changement de polarisation est converti en un changement d'intensité par le prisme. La présence d'une paire de photodiodes balancées est requise pour abaisser le bruit laser. Ce signal,  $S$ , est directement proportionnel à l'amplitude instantanée du champ THz:

$$S = I_0 \sin 2\phi \sin \Gamma \approx I_0 \Gamma \sin 2\phi \quad (1.5)$$

avec  $I_0$ , l'intensité laser,  $\phi$  l'angle entre la polarisation du faisceau pompe et du grand axe de l'ellipsoïde de l'indice de réfraction dans un cristal zinc-blende comme le ZnTe induite par le champ THz.  $\Gamma$  est un retard de phase proportionnel à la différence entre le petit et le grand axe de cette même ellipsoïde d'indice de réfraction du cristal électro-optique,  $\Delta n \propto E_{\text{THz}}$ . Pour obtenir l'allure complète du paquet d'ondes THz, il suffit d'échantillonner chaque point de ce paquet d'onde à l'aide d'une ligne à délai. Cet échantillonnage, dit électro-optique, est possible, car l'impulsion sonde est ultra-courte en comparaison à l'impulsion THz.

### Détection à l'aide d'une antenne photoconductrice

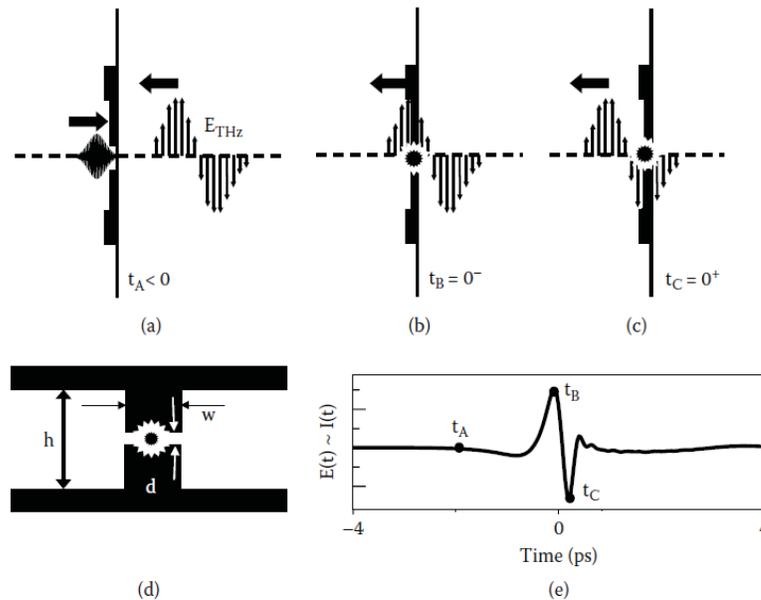
La figure 1.5 illustre le processus de détection basé sur l'utilisation d'une antenne photoconductrice. Une impulsion sonde et une ligne à délai sont utilisées pour échantillonner le



**Figure 1.5** La détection THz avec une antenne photoconductrice

champ électrique de l'impulsion THz. L'avantage de la spectroscopie THz comparativement à la spectroscopie proche infrarouge est la variation lente du champ électrique dans le temps. En effet, c'est grâce à cette variation qu'il est possible de détecter le champ THz avec une simple mesure de courant. À l'inverse de l'émission, la détection requiert une lecture de courant des photoporteurs influencés par le champ THz incident. L'impulsion sonde crée des photoporteurs dans la région inter-électrodes de l'antenne et ces porteurs sont mis en mouvement sous l'influence du champ THz qui est orienté dans la direction normale aux électrodes. Un photocourant proportionnel à l'amplitude instantanée du champ THz peut alors être détecté. La forme complète de l'impulsion THz est obtenue par échantillonnage du champ THz à l'aide de la ligne à délai.

La figure 1.6 montre les détails du processus de détection. En (e), une trace THz obtenue après la détection est également illustrée. Les différents points montrent les emplacements du champ THz en fonction de l'impulsion laser par rapport à l'antenne de détection (d), et en fonction du temps (a)-(c). En (a), le rayonnement THz et l'impulsion laser ne sont pas encore arrivés sur l'antenne. Il y a donc une absence de photocourant (point  $t_A$  sur la trace THz (e)).

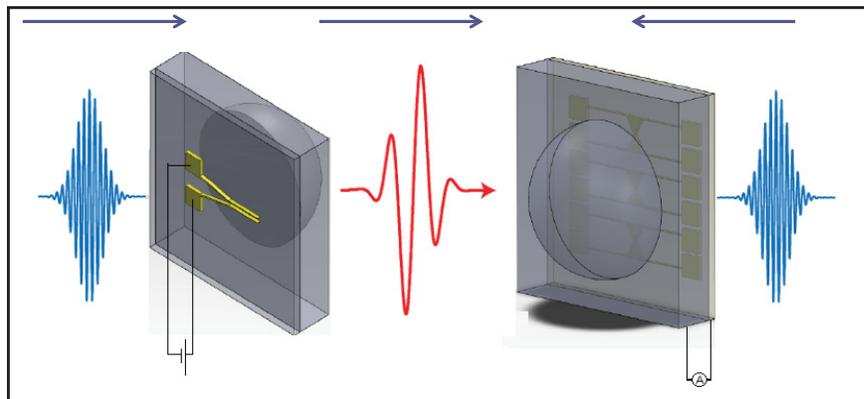


**Figure 1.6** La détection THz avec une antenne photoconductrice. Figure tirée de [19].

Dès que le rayonnement THz et l'impulsion laser coïncident sur l'antenne, un courant est mesuré. En effet, l'excitation laser crée de nouveau des photoporteurs mais cette fois-ci, ces derniers sont affectés par le champ électrique THz incident et ils oscillent en fonction de ce dernier créant un courant allant d'une électrode à l'autre du gap optique de l'antenne photoconductrice. Au temps  $t_B$  (b), l'amplitude du champ THz est maximale, ce qui se traduit par la mesure maximale du courant sur la courbe (e). En bougeant la ligne à délai mécanique, il est donc possible de varier le temps entre l'impulsion laser et l'impulsion THz puisque la différence des parcours optique du faisceau laser et du faisceau THz régit l'évolution en temps du système. À un temps encore plus long, et par conséquent à un délai plus long, un autre point du champ THz est sondé, le point  $t_C$ . C'est ainsi qu'avec une ligne à délai précise, tout le rayonnement THz émis qui se rend à l'antenne de détection, peut être détecté dans le domaine temporel. Pour obtenir le contenu en fréquence de l'impulsion THz, il suffit de prendre une transformée de Fourier du signal permettant à un tel système d'être utilisé comme spectromètre.

### **Paire d'antennes photoconductrices émetteur/récepteur**

La figure 1.7 schématise la génération et la détection THz par le biais d'antennes photoconductrices. C'est en effet une utilisation de base de la spectroscopie THz résolue en temps par l'entremise d'antennes photoconductrices. Le gap entre les électrodes étant petit ( $< 1 \text{ THz} \sim 0.3 \text{ mm}$ ), des lentilles de Si sont apposées sur le dos de chacune des antennes pour collimater



**Figure 1.7** Émission et détection d'ondes dans le régime THz. Les impulsions bleues représentent le laser femtoseconde pulsé et l'impulsion rouge, l'amplitude du champ électrique de la radiation THz. Les flèches représentent la direction de propagations des différentes impulsions.

le faisceau de radiation. Les impulsions bleues représentent le faisceau laser qui génère des photoporteurs dans la couche photoconductrice. L'impulsion rouge est la forme temporelle du champ électrique provenant de la radiation THz. Un ordre de grandeur, dans le domaine temporel, sépare les deux types d'impulsions ce qui permet de traiter chacune d'elles séparément.

L'utilisation d'antennes photoconductrices procure un accès plus sélectif à la bande de fréquences par le biais des géométries d'antennes sélectionnées. Le fait de ne pas avoir besoin d'un amplificateur laser présente un avantage pour la configuration compact du système. De plus, les antennes photoconductrices ne sont pas régies par les relations de Manley-Rowe mais bien par le rendement énergétique de la conversion dans le circuit électronique ce qui, en principe, ne nécessite pas l'utilisation de système laser à haute puissance. Les antennes photoconductrices procurent donc la méthode la plus robuste pour contrôler la puissance, la forme et la direction de la radiation. En plus, le laser incident n'est pas limité à des angles rasants, tel que les matériaux avec des champs de déplétion. À l'instar de l'effet photo-Dember, c'est la géométrie des électrodes qui régit la direction de propagation des porteurs. Finalement, c'est par l'entremise de photoporteurs induits directement par le laser que la radiation a lieu, contrairement aux cristaux électro-optiques, où les phénomènes non-linéaires requièrent une grande puissance laser pour être opérationnels.

En résumé, les principes d'émission et de détection d'une antenne photoconductrice reposent sur des critères précis qui sont régis par le matériau photoconducteur et le laser d'opération. Les matériaux photoconducteurs typiques sont des semi-conducteurs tels que le GaAs, le Si, l'InGaAs et l'InGaAsP. Plusieurs méthodes de croissance, dopage, implantation et empilement de couches

sont préconisées pour obtenir des matériaux performants, tant au niveau de l'émission qu'au niveau de la détection de radiation THz pulsée [7–14, 20–27]. Une grande mobilité des photoporteurs, des temps de vie très courts et un matériau résistif sont requis pour une performance optimale des dispositifs fabriqués sur ce type de matériaux. Pour obtenir une émission THz provenant des matériaux photoconducteurs, un courant transitoire doit être généré de sorte que le champ électromagnétique qui en découle comporte des fréquences dans la gamme THz. Ce courant transitoire est créé à partir des photoporteurs du matériau excité par un laser pulsé. Pour être adéquate, l'énergie des photons d'excitations doit être suffisamment élevée pour réussir à peupler la bande de conduction, donc plus grande que le gap, mais assez basse pour ne pas peupler des niveaux haut en énergie. Ce dernier critère assure un temps de recombinaison rapide des photoporteurs. Si l'énergie est trop haute, les photoporteurs peuvent se loger dans des vallées satellites ce qui augmenterait leur temps de vie et par conséquent l'émission THz ne sera pas assez importante. De plus, le laser doit avoir une largeur d'impulsion plus petite que l'émission THz désirée ( $\sim 10$ -100 fs) et un haut taux de répétition de l'ordre du MHz.

### 1.3 Modèle théorique pour la fonction de réponse des antennes photoconductrices

---

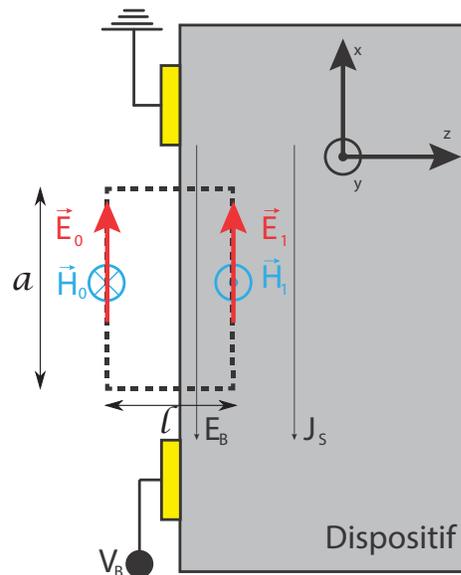
Cette section, en plus d'expliquer les bases du modèle théorique du principe d'émission et de détection d'antennes photoconductrices, démontre l'effet des différentes propriétés physiques des matériaux et des caractéristiques laser sur la fonction de réponse d'une paire émetteur/détecteur THz qu'il faut comprendre et contrôler afin de l'optimiser. Il s'avère que le temps de vie des photoporteurs, le temps de relaxation du momentum des photoporteurs, la masse effective et la mobilité des photoporteurs, de même que les caractéristiques du faisceau laser d'excitation affectent la fonction de réponse des dispositifs d'émission et de détection. Ces différents éléments clés, essentiels pour la réalisation d'un système de spectroscopie THz résolue dans le temps avec des matériaux absorbants à 1550 nm, sont investigués.

Basé sur un modèle théorique et appuyé par une approche analytique, il est possible de représenter l'émission et la détection du champ THz [28, 29] pour des antennes photoconductrices à semi-large (0.1-1 mm) et large ( $> 1$  mm) ouverture. Le cas des antennes photoconductrices à petite ouverture doit être traité avec plus de précautions puisque les conditions aux bords des électrodes, l'influence de la géométrie des antennes et l'écrantage n'ont pas nécessairement les mêmes effets sur ces dernières [12].

Les antennes photoconductrices sont, dans ce modèle, représentées par des photo-commutateurs qui rayonnent à des fréquences THz. Pour exprimer un champ THz émis, il faut, dans un premier

temps, isoler le terme source des équations de Maxwell qui est lié à la densité de photocourant du dispositif,  $J_{em}$ . Dans un deuxième temps, il faut résoudre l'équation de la densité de photocourant et, par la suite, appliquer cette solution à la radiation THz moyenne produite par l'antenne.

L'application d'une différence de potentiel  $V_B$  entre les deux électrodes de l'émetteur induit un champ électrique  $E_B$  [30]. Le transitoire de photocourant crée un champ électrique radiant dans le dispositif,  $E_1$ , et un champ électrique radiant hors du dispositif,  $E_0$ . La figure 1.8 représente une telle situation. Selon la loi de Faraday, la relation entre le champ électrique et le champ



**Figure 1.8** Différentes composantes électriques et magnétiques dans un dispositif photoconducteur. Le champ THz radiant  $E_1$  et le champ magnétique  $H_1$  sont à l'intérieur de l'échantillon tandis que les champs  $E_0$  et  $H_0$  sont dans le vide. Le contour pointillé,  $l \times a$ , est la zone d'intégration dans le cas du théorème de Stokes. La densité de courant de surface est représentée par  $J_s$  et le champ électrique provenant du potentiel de biais,  $V_B$ , est  $E_B$ .

magnétique d'un matériau non-magnétique ( $\mu_r = 1$ ) est donnée par:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}. \quad (1.6)$$

Pour résoudre cette équation, il faut appliquer le théorème de Stokes sur la région pointillée de la figure 1.8 en considérant un élément de surface  $d\vec{s}$ . La longueur de la région pointillée est

donnée par  $a$  tandis que la largeur est  $l$  :

$$\int_S (\nabla \times \vec{E}) d\vec{s} = \oint_C \vec{E} d\vec{l} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{H} d\vec{s} \quad (1.7a)$$

$$(E_1(t) - E_0(t))a = -al\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (H_1(t) - H_0(t)) \quad (1.7b)$$

$$\Rightarrow (E_1(t) - E_0(t)) = -l\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (H_1(t) - H_0(t)) \quad (1.7c)$$

Dans la limite continue, les conditions aux frontières imposent que:

$$\lim_{l \rightarrow 0} (E_1(t) - E_0(t)) = 0. \quad (1.8)$$

La première condition pour trouver la densité de photocourant est donc  $E_1(t) = E_0(t)$ . La deuxième condition s'obtient à partir de la loi d'Ampère:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.9)$$

avec  $\vec{J}$  la densité de courant et  $\vec{D}$ , le déplacement électrique. De la même manière que pour la loi de Faraday, la solution de cette équation, par l'entremise du théorème de Stokes sur un parcours semblable à celui utilisé précédemment, est:

$$\oint_C \vec{H} d\vec{l} = - \int_S (\vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}) d\vec{s} \quad (1.10a)$$

$$(H_1(t) + H_0(t))a = a \int_0^l J(z, t) dz - al \frac{\partial}{\partial t} (E_0(t) - \epsilon E_1(t)) \quad (1.10b)$$

$$\Rightarrow (H_1(t) + H_0(t)) = J_s(t) - l(1 + \epsilon) \frac{\partial}{\partial t} E_1(t) \quad (1.10c)$$

Dans la limite continue:

$$\lim_{l \rightarrow 0} (H_1(t) + H_0(t)) = J_s(t). \quad (1.11)$$

D'après cette limite, il est possible de réécrire la condition aux frontières du champ magnétique:

$$(\vec{H}_0 - \vec{H}_1) \times \hat{z} = \vec{J}_s(t) \quad (1.12a)$$

$$\Rightarrow \vec{H}_0(t) \times \hat{z} = -\frac{1}{Z_0} \vec{E}_0(t) \quad (1.12b)$$

$$\Rightarrow \vec{H}_1(t) \times \hat{z} = \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{Z_0} \vec{E}_1(t) \quad (1.12c)$$

avec la constante diélectrique du dispositif supraconducteur donnée par  $\epsilon_r$  et l'impédance du

vide  $Z_0 = 377\Omega$ . La densité de photocourant est donc:

$$\vec{J}_s(t) = -\frac{(1 + \sqrt{\epsilon_r})}{Z_0} \vec{E}_1(t). \quad (1.13)$$

Selon la loi de Ohm, la densité de courant surfacique peut s'écrire en fonction du champ électrique induit par les photoporteurs,  $\vec{E}_1$ , et par le champ électrique appliqué,  $\vec{E}_B$  [30]:

$$\vec{J}_s(t) = \sigma_s(t)(\vec{E}_1 + \vec{E}_B) \quad (1.14)$$

La conductivité  $\sigma_s(t)$  est définie comme:

$$\sigma_s(t) = \frac{e(1-R)}{hv} \int_{-\infty}^t dt' \mu(t-t') I_{\text{opt}}(t') \exp\left[-\frac{t-t'}{\tau_c}\right] \quad (1.15)$$

avec  $R$  la réflectivité optique,  $hv$  l'énergie du photon incident,  $\mu$  la mobilité des électrons et des trous,  $I_{\text{opt}}$  l'intensité de l'impulsion laser et  $\tau_c$  le temps de vie des photoporteurs. Dans le cas où les trous se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, la mobilité des porteurs provient principalement des électrons. Avec une mobilité constante provenant uniquement des électrons, il est possible de réécrire l'équation de la densité de porteurs en fonction de l'intensité,  $I_0$ , et du profil temporel,  $g(t)$ , de l'impulsion laser telle que [30, 31]:

$$n_{\text{em}}(t) = \frac{(1-R)I_0}{hv\delta} \int_{-\infty}^t dt' g(t') \exp\left[-\frac{t-t'}{\tau_c}\right] \quad (1.16)$$

La densité de porteurs varie de manière linéaire par rapport à l'intensité de l'impulsion laser. L'amplitude est donnée par  $I_0 = P_{\text{opt}}/(A_{\text{opt}})$  avec  $\delta$  la longueur de pénétration,  $P_{\text{opt}}$  la puissance du laser et  $A_{\text{opt}}$  la région éclairée. La forme temporelle de l'impulsion laser peut très souvent être approximée par une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\tau_p$  :

$$g(t-t') = \exp\left[-\frac{4\ln(2)(t-t')^2}{\tau_p^2}\right] \quad (1.17)$$

L'équation de la densité de photocourant peut maintenant être résolue. En combinant les équations 1.13 et 1.14, il est possible d'isoler le champ électrique induit dans le dispositif et le courant de surface de l'émetteur:

$$\vec{E}_1(t) = -\vec{E}_B \frac{Z_0 \sigma_s(t)}{\sigma_s(t) Z_0 + (1 + \sqrt{\epsilon_r})} \quad (1.18a)$$

$$\vec{J}_s(t) = \vec{E}_B \frac{(1 + \sqrt{\epsilon_r}) \sigma_s(t)}{\sigma_s(t) Z_0 + (1 + \sqrt{\epsilon_r})} \quad (1.18b)$$

Avec ces dernières équations, il est possible de trouver la radiation THz moyenne produite par

l'antenne. La radiation THz,  $\vec{E}_r$ , qui est à la base de la spectroscopie THz, se propage en champ lointain,  $|\mathbf{r}'| \ll |\mathbf{r}|$ , avec  $\mathbf{r}$  représentant la distance par rapport au centre de l'antenne. Dans le cas d'un champ THz incident sur une antenne de détection, le champ détecté s'écrit comme:

$$\vec{E}_r(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{\vec{J}_s(\mathbf{r}, t - (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} ds \quad (1.19a)$$

$$\vec{E}_r(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{\vec{J}_s(\mathbf{r}, t - (r/c))}{r} ds \quad (1.19b)$$

$$\vec{E}_r(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{A}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \frac{\partial}{\partial t} \vec{J}_s(t - r/c) \quad (1.19c)$$

$$\vec{E}_r(\mathbf{r}, t) \cong -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{A}{z} \frac{\partial}{\partial t} \vec{J}_s(t) \quad (1.19d)$$

La dernière équation est obtenue avec une incidence perpendiculaire de la radiation THz ( $x = y = 0$ ) à la surface photoconductrice combinée à une propagation parallèle du faisceau laser d'incidence. Le champ THz radié est linéairement proportionnel à l'aire entre les électrodes de l'antenne éclairée uniformément,  $A$ . Cette relation est vraie dans la limite de faible champ électrique et faible fluence laser. À des plus hautes valeurs de champ électrique et de fluence laser, des phénomènes d'échauffement, d'écrantage et de saturation peuvent survenir. En plus, dans le cadre de la présente étude, il a été remarqué que cette équation peut s'appliquer à des antennes à faible ouverture non-éclairées uniformément et qu'une relation linéaire semble exister dans les mêmes limites que pour des antennes à grande ouverture. Toutefois, lorsque la zone éclairée couvre partiellement l'électrode métallique, des effets plasmoniques peuvent survenir, augmentant ainsi la radiation THz près de l'anode [32, 33]. Puisque la densité de courant atteint un maximum pendant la durée de l'impulsion laser d'excitation,  $\left(\frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t}\right)_{\max} \cong \frac{\vec{J}_{s,\max}}{\tau_p}$ , il est possible de déterminer le champ radié maximum correspondant:

$$\vec{E}_r(z) \cong \vec{E}_B \frac{\sigma_{s,\max}}{\sigma_{s,\max} Z_0 + (1 + \sqrt{\epsilon_r})} \frac{(1 + \sqrt{\epsilon_r}) A}{4\pi\epsilon_0 \tau_p z} \quad (1.20)$$

La conductivité maximale est reliée à la fluence laser,  $F_{\text{opt}}$ , par:

$$\sigma_{s,\max} = \frac{e(1 - R)\mu F_{\text{opt}}}{h\nu}. \quad (1.21)$$

### 1.3.1 Principe d'émission du champ THz

La forme générale de l'émission du champ THz dépend de la conductivité de surface qui est elle-même reliée à l'évolution temporelle de la densité de porteurs. Pour résoudre la conductivité

de surface, il faut calculer la densité de photocourant à partir du produit de convolution [28]:

$$J_s(t) = P_{\text{opt}} \otimes [n_{\text{em}}(t)ev_{\text{em}}(t)] \quad (1.22)$$

avec  $P_{\text{opt}}$  la puissance optique,  $n_{\text{em}}$  la densité de photoporteurs,  $e$  la charge et  $v_{\text{em}}$  la vitesse des photoporteurs dans l'émetteur. La durée de l'impulsion laser est un des paramètres clés qui régit la dynamique des porteurs. En se basant sur le modèle de Drude-Lorentz, la vitesse moyenne des photoporteurs est donnée par la solution de l'équation différentielle:

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{v(t)}{\tau_r} + \frac{e}{m^*}E_B \quad (1.23)$$

où  $\tau_r$  est le temps de collision inélastique des porteurs,  $m^*$ , la masse effective et  $E_B$  le champ électrique appliqué. La densité de photoporteurs,  $n_{\text{em}}$  quant à elle est donnée par l'équation 1.16. La solution pour l'équation 1.23 est:

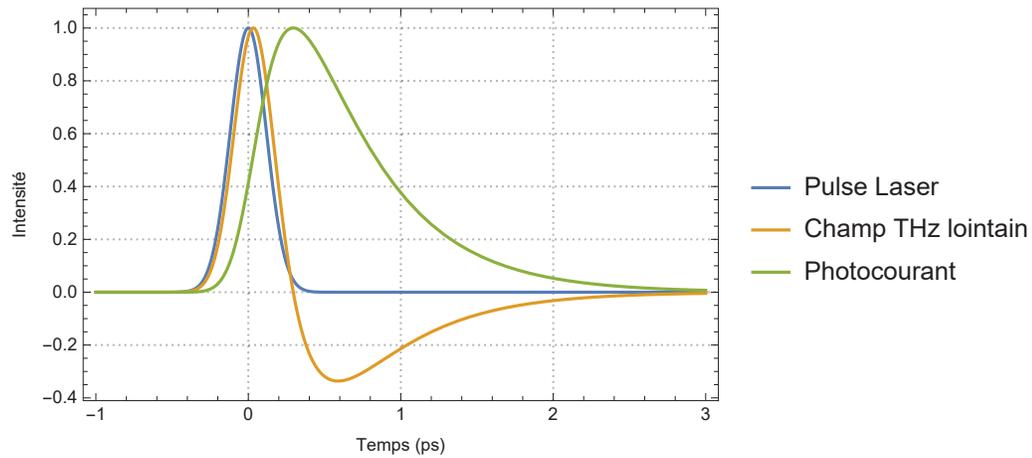
$$v(t) = \begin{cases} \mu_e E_B [1 - \exp[-t/\tau_r]], & \text{pour } t > 0. \\ 0, & \text{ailleurs.} \end{cases} \quad (1.24)$$

La mobilité  $\mu_e$  est définie comme  $\mu_e = e\tau_r/m^*$ . En considérant l'expression de l'équation 1.16 pour la densité de photoporteurs, il est possible de réécrire  $J_s(t)$  de l'équation 1.22 comme suit:

$$\begin{aligned} J_s(t) &= \int_0^\infty P_{\text{opt}}(t-t') [n_{\text{em}}(t')ev_{\text{em}}(t')] dt' \\ &\propto e\mu_e E_B \tau_c G_0 \times \left[ \exp\left(\frac{\tilde{\tau}_p^2}{4\tilde{\tau}_c^2} - \frac{t}{\tilde{\tau}_c}\right) \text{erfc}\left(\frac{\tilde{\tau}_p}{2\tilde{\tau}_c} - \frac{t}{\tilde{\tau}_p}\right) \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(\frac{\tilde{\tau}_p^2}{4\tilde{\tau}_c^2} - \frac{t}{\tilde{\tau}_c}\right) \text{erfc}\left(\frac{\tilde{\tau}_p}{2\tilde{\tau}_c} - \frac{t}{\tilde{\tau}_p}\right) \right] \end{aligned} \quad (1.25)$$

avec  $G_0 = \frac{(1-R)I_0}{hv}$ ,  $\tilde{\tau}_p = \tau_p/2\sqrt{\ln(2)}$ ,  $1/\tilde{\tau}_c = 1/\tau_c + 1/\tau_r$  et  $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$ .

La figure 1.9 montre les profils temporels de l'impulsion laser (équation 1.17), du champ lointain THz radié (équation 1.19d) et du photocourant (équation 1.25). L'équation 1.25 fait ressortir les constantes qui interviennent dans la densité de photocourant. En effet, une relation linéaire entre la densité de photocourant et le temps de vie des photoporteurs est présente. Or, avec un temps de vie élevé, l'effet de mouvement des porteurs entraîne de la chaleur qui induit du bruit dans les antennes. Ceci est un avantage important pour les antennes en détection. Un faible temps de vie des photoporteurs est requis pour obtenir une bonne résolution temporelle en détection. Cela est essentiel pour réaliser de l'échantillonnage du champ THz avec une bonne résolution temporelle. Le procédé d'implantation et de recuit, abordé plus loin, est un moyen de



**Figure 1.9** L'impulsion laser (gaussien), le photocourant induit par l'impulsion et le champ THz radié en champ lointain en fonction du temps. Les autres paramètres considérés sont :  $\tau_c = 0.5$  ps,  $\tau_r = 0.3$  ps et  $\tau_p = 280$  fs.

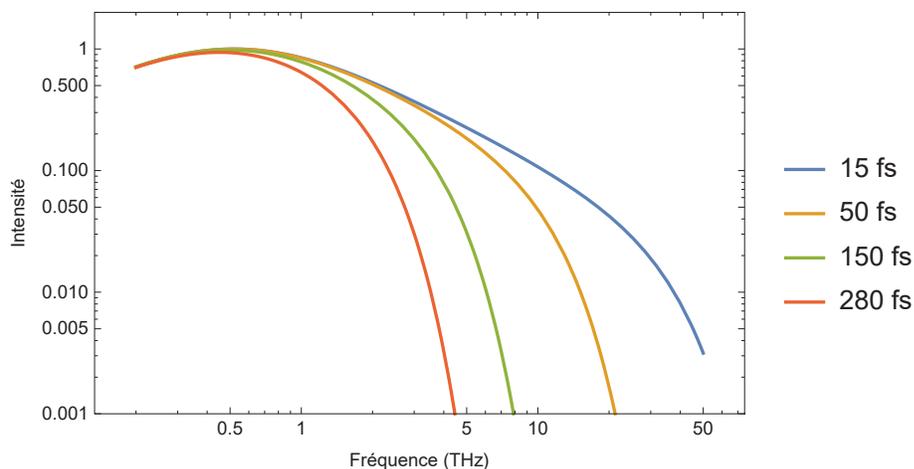
contrôler le temps de vie des matériaux en vue de fabriquer des détecteurs. Pour l'émetteur, ce procédé est utile afin d'augmenter la résistivité de la couche photoconductrice et ainsi polariser plus fortement l'antenne sans l'échauffer. Pour être en mesure d'émettre efficacement dans la gamme THz, il faut donc appliquer un fort champ électrique sans risque de claquage. En connaissant les paramètres physiques du système et la conductivité de surface du matériau photoconducteur, il est possible, grâce à l'équation 1.19d, d'obtenir la valeur du champ THz rayonnant vers l'antenne de détection.

En considérant la relation du rayonnement THz dans le domaine des fréquences et en calculant la dérivée temporelle de  $J_s(t)$ , il est possible d'obtenir le champ THz,  $E_{\text{THz}}(t)$ . En prenant la transformée de Fourier du champ THz, il est possible d'obtenir ultimement  $E_{\text{THz}}(f)$ . Pour exploiter la phase et l'amplitude du champ THz qui sont utilisées pour la spectroscopie d'absorption THz et pour les mesures pompe optique - sonde THz, il faut obtenir un champ THz en fonction de la fréquence du champ rayonnant. Suite à une émission de la radiation à l'aide d'une antenne photoconductrice, le champ THz s'écrit alors comme [28]:

$$E_{\text{THz}}(f) \propto e\mu_e E_B \tau_c G_0 \frac{f(\tau_c - \tilde{\tau}_c) \exp(-(\pi f \tilde{\tau}_p)^2)}{(1 - 2i\pi f \tau_c)(1 - 2i\pi f \tilde{\tau}_c)}. \quad (1.26)$$

La figure 1.10 montre l'effet de la durée de l'impulsion laser sur l'émission du champ THz. En effet, avec une impulsion plus courte, il est possible d'émettre sur une très grande plage de fréquences (e.g. pour  $\tau_p \sim 15$  fs, la largeur de bande en fonction de l'amplitude à 20 dB s'étend jusqu'à 10 THz). Plus la durée de l'impulsion est longue, plus la bande de fréquences diminue.

Ce phénomène est plus marquant lors de la détection de la radiation THz. Pour obtenir une



**Figure 1.10** L'effet de la durée de l'impulsion laser sur le champ THz radié. Les autres paramètres considérés sont :  $\tau_c = 0.5$  ps et  $\tau_r = 0.3$  ps.

importante émission THz, il faut que la mobilité des photoporteurs, le champ électrique appliqué ainsi que la puissance laser soient élevés. Toutefois, pour appliquer un champ électrique élevé, il faut que le matériau soit assez résistif pour soutenir des champs aussi haut que 100 kV/cm. Il y a donc une contradiction dans les exigences des matériaux photoconducteurs. Globalement, il faut que le matériau soit très résistif lorsqu'il n'est pas éclairé par le laser afin de supporter le champ électrique constant. Cependant, lors de l'éclairage, il faut que le matériau devienne un très bon conducteur avec une grande valeur de mobilité. De plus, pour réduire les effets d'échauffement, le temps de vie des photoporteurs doit être court. Il n'y a donc pas de saturation indiquant que les porteurs ont le temps de se recombiner avant la prochaine impulsion laser.

### 1.3.2 Principe de détection du champ THz

Le système de spectroscopie THz utilisé dans cette étude est composé d'une antenne photoconductrice agissant comme détecteur. En plus de paramètres physiques importants lors de l'émission THz, il reste à comprendre et contrôler les paramètres du matériau en optimisant la durée de l'impulsion laser lors de la détection. Comme dans le cas de l'émission, il faut obtenir la densité de courant transitoire, cette fois-ci reçue par l'antenne, et la convertir en signal électrique proportionnel au champ THz détecté. Le même principe analytique, à savoir une convolution entre l'impulsion laser et la réponse instantanée du photoconducteur (réponse à une excitation

de type Dirac  $\delta(t)$ , est appliqué. La densité de courant s'écrit alors:

$$J_s(t) = P_{\text{opt}} \otimes [n_{\text{det}}(t; \Delta t) e v_{\text{det}}(t)] \quad (1.27)$$

avec  $n_{\text{det}}$ , la densité de photoporteurs du détecteur et  $v_{\text{det}}$  la vitesse de ces derniers. Le temps  $\Delta t$  représente la différence entre le temps où le signal THz frappe le dispositif et le moment où l'impulsion laser frappe le même point. Comme dans le cas de l'émission, pour résoudre cette équation, il faut isoler la vitesse des photoporteurs et la densité de ceux-ci. Cependant, le photocourant qui est généré dans le détecteur est directement relié au champ THz puisqu'il ne s'agit plus d'une émission de radiation en champ lointain mais bien d'une mesure directe de cette radiation. À noter que le temps de l'impulsion laser joue un rôle encore plus important qu'à l'émission. Dans le cas où le transitoire de champ est beaucoup plus long que la largeur de l'impulsion laser et que le temps de relaxation des photoporteurs dans l'antenne de détection, la densité de courant est directement proportionnelle au champ THz [28, 34]. À l'aide de l'équation 1.27 du photocourant, l'allure de la fonction de réponse en détection en fonction des paramètres expérimentaux s'écrit comme:

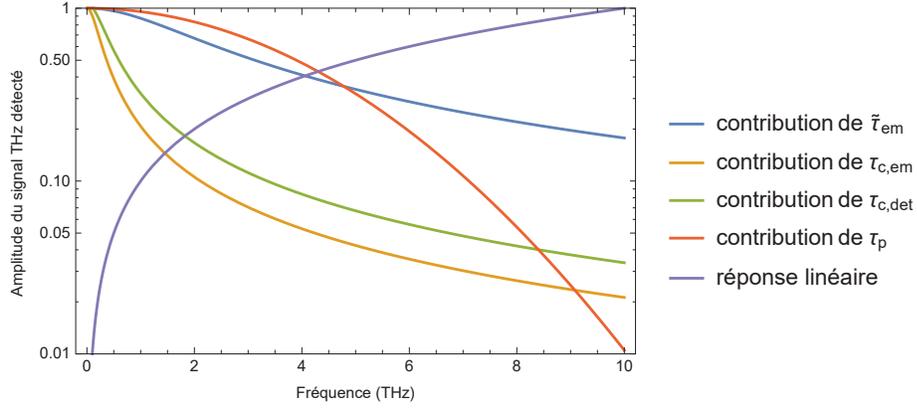
$$J_s(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{THz}}(t) \sigma(t; \Delta t) dt \quad (1.28)$$

La vitesse  $v_{\text{det}}$  est la solution de l'équation 1.23 dans laquelle on peut insérer la fonction expérimentale de l'impulsion THz radiée.  $J_s(\Delta t)$  peut alors s'écrire comme:

$$J_s(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \frac{P_{\text{det}}}{\tilde{\tau}_p} \exp\left(-\frac{t'^2}{\tilde{\tau}_p^2}\right) \times [n_{\text{det}}(t - t'; \Delta t + t') e v_{\text{det}}(t)] dt' \quad (1.29)$$

avec  $P_{\text{det}}$  la puissance laser sur le détecteur.

Pour l'antenne de détection, c'est le photocourant détecté par cette dernière qui est important. Il est donc important de considérer le profil temporel du laser ainsi que le photocourant détecté. De la même manière que pour le champ électrique THz après la radiation provenant de l'émetteur, il est possible, en utilisant l'équation 1.23 mais avec les paramètres provenant du matériau de détection, de trouver la densité de courant moyenne en fonction du temps. Par la suite, avec une transformé de Fourier, il est possible de transformer la relation en fonction du temps à une relation en fonction de la fréquence. De plus, il est possible d'utiliser des matériaux différents avec des temps de relaxations différents. La densité de photocourant mesurée par l'antenne de détection, en fonction de la fréquence pour des temps de relaxation différent pour les matériaux



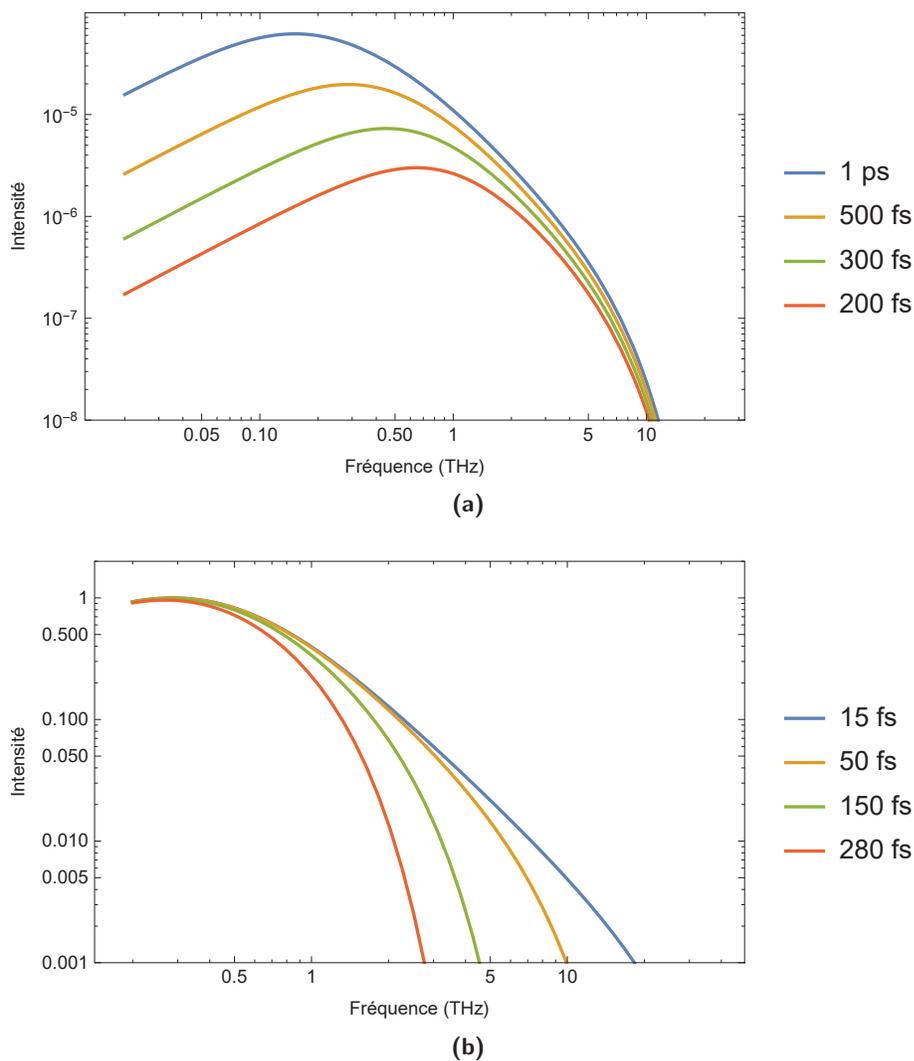
**Figure 1.11** Contributions des différents termes multiplicatifs à la fonction de réponse expérimentale. Les autres paramètres considérés sont :  $\tau_{c,em} = 0.75$  ps,  $\tau_{c,det} = 0.5$  ps,  $\tau_r = 0.1$  ps et  $\tau_p = 280$  fs. L'échelle verticale est logarithmique.

en émission et en détection, peut alors s'écrire:

$$J_{det}(f) \propto \begin{cases} \frac{\tilde{\tau}_{c,em}}{1-2i\pi f\tilde{\tau}_{c,em}} & \text{fonction racine carrée lorentzienne} \\ \times \frac{\tau_{c,em}}{m_{em}^*(1-2i\pi f\tau_{c,em})} & \text{fonction racine carrée lorentzienne} \\ \times \frac{\tau_{c,det}\tilde{\tau}_{c,det}}{m_{det}^*(1+2i\pi f\tau_{c,det})} & \text{fonction racine carrée lorentzienne} \\ \times P_{em}P_{det}\exp(-2(\pi f\tilde{\tau}_p)^2) & \text{fonction gaussienne} \\ \times E_B f & \text{fonction linéaire} \end{cases} \quad (1.30)$$

avec  $P_{em}$  la puissance laser sur l'émetteur,  $\tau_{c,em}$  le temps de vie des photoporteurs de l'émetteur,  $\tau_{c,det}$  le temps de vie des photoporteurs du détecteur,  $1/\tilde{\tau}_{c(em, det)} = 1/\tau_{c(em, det)} + 1/\tau_r(em, det)$  et  $m_{(em, det)}^*$  la masse effective des photoporteurs provenant de l'émetteur ou du détecteur.

La figure 1.11 présente les contributions des différents paramètres physiques de l'échantillon et du laser au signal THz détecté. Cette figure met l'emphase sur l'étendue spectrale des différentes fonctions qui contribuent au signal THz détecté. La réponse  $E_B f$  représente la relation linéaire entre la densité de courant et la fréquence. Les trois fonctions racine carrée de Lorentziennes représentent les différents temps de vie des photoporteurs qui participent dans la dynamique du semi-conducteur. Le temps de vie de l'émetteur intervient deux fois dans la densité de courant détectée tandis que le temps de vie du détecteur n'est seulement présent qu'une fois. Donc, la densité de courant est plus sensible à une variation du temps de recombinaison de l'antenne émettrice que du temps de recombinaison de l'antenne détectrice. La fonction Gaussienne représente l'impulsion laser. En effet, il est possible d'obtenir des valeurs plus hautes en intensité pour ces trois temps caractéristiques avec des temps de vie de photoporteurs plus



**Figure 1.12** En (a), le signal THz en fonction du temps de capture/recombinaison des photoporteurs présents dans le détecteur est modélisé. En (b), l'effet de la largeur de l'impulsion laser sur la détection du champ radié est modélisé. L'effet de la largeur de l'impulsion est encore plus crucial que pour l'émission THz. Les autres paramètres considérés sont :  $\tau_{c,em} = 0.75$  ps,  $\tau_r = 0.1$  ps.

grand. Cependant, un temps de vie plus grand signifie aussi un décalage de la détection des fréquences dans le régime des GHz. La figure 1.12a illustre ce phénomène. Il n'est donc pas souhaitable d'exploiter des temps caractéristiques longs puisque cela se fait aux dépens de la résolution temporelle.

L'impulsion laser influence la détection également et ceci de façon significative. La figure 1.12b montre l'effet de la durée de l'impulsion sur la gamme de fréquences accessible en détection.

En comparaison avec la situation semblable pour l'émission (i.e.  $\tau_p = 280$  fs) de la figure 1.10, pour une même valeur d'impulsion, la détection est amoindrie. La contribution de l'impulsion laser est donc un élément crucial pour une bonne émission (interrupteur ultra-rapide) et d'autant plus pour une bonne détection (précision temporelle accrue). De plus, le taux de répétition du laser est important pour premièrement, ne pas avoir un signal qui s'étend sur deux impulsions laser consécutives et deuxièmement, pour une sensibilité accrue lors de la prise de mesures.

Pour bénéficier de la spectroscopie THz par l'entremise d'antennes photoconductrices, il faut bénéficier d'onde très courte en temps pour avoir une grande résolution en fréquence. Pour optimiser le montage de spectroscopie THz, plusieurs facteurs physiques clés devraient être considérés, tel que la mobilité des photoporteurs, le temps entre les collisions des photoporteurs et la durée du pulse laser.

## Chapitre 2

# Dispositifs THz: État de l'art

La présente étude repose sur deux grands volets, l'étude approfondie des propriétés tant électriques qu'optiques des matériaux photoconducteurs ultra rapides à faible énergie de bande interdite (gap) et les applications de ces matériaux dans des dispositifs et systèmes THz. Il est alors important de connaître l'état de l'art des matériaux photoconducteurs à grande résistivité et à faible gap pouvant être activés par des impulsions laser à 1550 nm ainsi que les techniques mises en place afin d'obtenir une émission et une détection THz. Dans ce chapitre, il sera donc question des nombreuses techniques d'émission et de détection dans la gamme THz à l'aide de matériaux photoconducteurs, de type d'antennes, d'analyse spectrale ainsi que des différentes techniques d'ingénierie des matériaux.

Les techniques d'émission et de détection du rayonnement THz, basés sur l'utilisation de matériaux photoconducteurs, impliquent l'utilisation d'une source laser servant à injecter des photoporteurs dans une région précise du dispositif. Pour toutes ces techniques, les matériaux utilisés comme générateur et détecteur peuvent être regroupés en deux grandes catégories, soit les matériaux absorbant aux environs de 800 nm, comprenant les semi-conducteurs tels que le GaAs semi-isolant (SI-GaAs) et le GaAs cru à basse température (LT-GaAs), et les matériaux à faible gap absorbants aux alentours de 1550 nm dont le plus connu est le InGaAs. De prime abord, l'avantage des matériaux photoconducteurs par rapport aux cristaux électro-optiques est la possibilité de construire des systèmes robustes et compacts comprenant des sources laser de faible puissance. Ensuite, avec des systèmes de spectroscopie entièrement fibrés, il est plus facile de les incorporer pour diverses applications telle que l'imagerie (e.g. médicale) ou directement dans des cryostats afin de réaliser de la spectroscopie sous champ magnétique sur différents matériaux avancés.

Les matériaux semi-conducteurs utilisés comme matériaux photoconducteurs ne sont pas

limités à une conversion de photon régie par la règle de Manley-Rowe stipulant une conversion de photons infrarouge à 800 nm vers des photons dans la gamme THz à un maximum de  $\sim 0.3\%$ . En effet, pour des antennes photoconductrices, chacun des photons pompe peut créer une paire électron-trou. Cette paire peut ensuite générer plusieurs photons THz puisque c'est le courant transitoire qui est responsable du champ électrique THz radié et non une recombinaison radiative comme dans le cas de laser. Théoriquement, la conversion de photon peut atteindre un rendement de 100% plaçant ainsi les antennes photoconductrices comme des dispositifs de choix en tant qu'émetteurs et détecteurs [14].

Toutefois, sur le plan énergétique, le facteur de mérite du dispositif ne correspond plus au rendement de conversion IR vers THz mais au rendement de conversion du circuit électronique, soit la puissance émise sur la puissance électrique dissipée par ce dispositif. Dans le cas des émetteurs de type antenne photoconductrice, l'amplitude du champ THz émis est limitée par la capacité du dispositif de supporter de fort champ électrique. En général, la tension de claquage du matériau en surface du dispositif limite l'amplitude du champ émis. Une antenne photoconductrice fabriquée sur substrat semi-isolant se comporte comme un condensateur lorsqu'elle n'est pas illuminée. Sous illumination par une impulsion laser, le rendement de conversion électrique est optimal dans le cas où toute l'énergie accumulée par ce condensateur peut être relâchée sous forme d'une impulsion THz. Dans ce contexte, les pertes ohmiques dans le matériau photoconducteur et les pertes optiques, par réflexion et absorption limitent le rendement de conversion. Dans le cas du matériau quaternaire InGaAsP, une valeur typique de 27% en réflexion et 50% en absorption limite le rendement des antennes.

De plus, les limitations de l'efficacité quantique imposent des restrictions quant à la réponse et à la sensibilité des détecteurs [14]. La limitation quantique majeure provient du chemin de conduction long que les porteurs doivent emprunter pour rejoindre les électrodes des antennes photoconductrices. En changeant et en optimisant les électrodes définissant l'antenne, il est possible de rétrécir le chemin des photoporteurs, ce qui réduit l'écrantage du champ THz et augmente la détection du courant. Dans le cas de l'émission, le courant transitoire, une fois créé, rayonne dans la gamme THz sans parcourir le chemin complet entre les deux électrodes (chapitre 1). Pour répondre correctement à tous ces défis, il est important de réaliser une ingénierie sur les matériaux photoconducteurs et optimiser la géométrie d'antennes. Les sections suivantes montrent l'évolution de l'état de l'art pour les matériaux photoconducteurs en commençant par les matériaux utilisés pour l'émission THz avec des antennes coplanaires jusqu'aux antennes de détection THz.

## 2.1 État de l'art des antennes pour l'émission THz

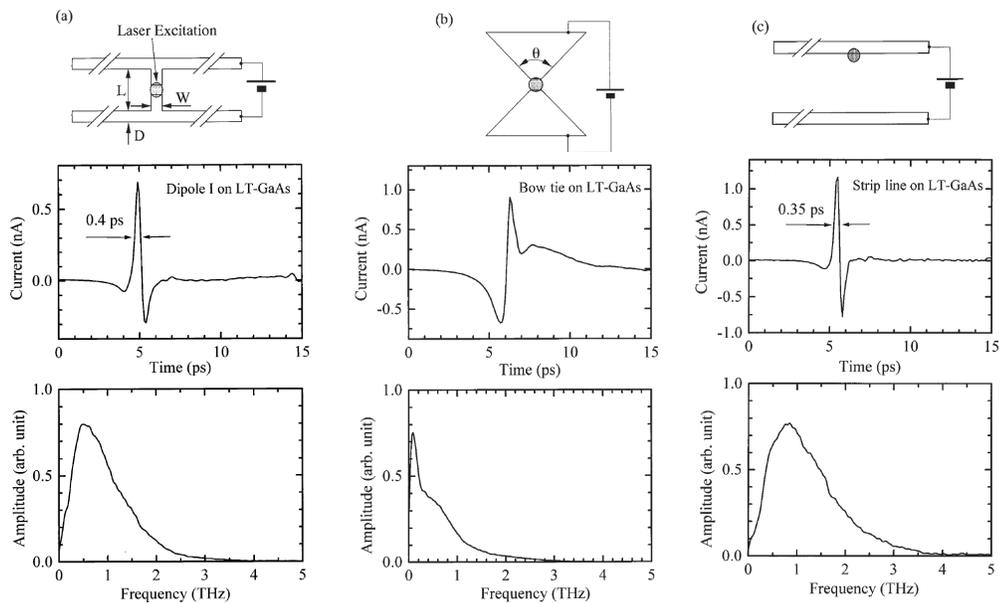
---

Plusieurs facteurs clés rentrent dans la conception d'un bon matériau photoconducteur. L'ingénierie qui doit être effectuée sur les matériaux utilisés comme émetteur THz vise avant tout à accroître la résistivité du matériau pour pouvoir appliquer un fort champ électrique sur le dispositif. Ultimement, le champ THz maximum est limité par le champ de claquage des matériaux. De plus, le courant noir doit être limité pour que l'échauffement n'affecte pas la performance du matériau, de façon significative. Afin de réduire l'écrantage du champ THz et d'augmenter l'amplitude d'émission, une grande mobilité des photoporteurs est requise lorsque la photoexcitation a lieu. Donc un équilibre naturel doit être trouvé afin d'obtenir un matériau très résistif avec une grande mobilité. Ces caractéristiques du matériau influencent la largeur de bande d'émission des antennes. En effet, lorsque la mobilité est faible, le transitoire de courant ne pourrait pas rayonner dans la gamme THz. Pour se coupler aux oscillateurs laser Ti:saphir émettant à 800nm, le LT-GaAs s'est rapidement révélé être le matériau THz par excellence car il possède une grande résistivité et un faible temps de vie des photoporteurs. Les caractéristiques du matériau des antennes développées sur ce type de matériau sont données dans la section suivante. Afin de se coupler aux sources laser émettant à 1550 nm (plus faible coût et plus compactes), il faut en principe utiliser des matériaux à plus faible gap. Le défi d'ingénierie est alors de maintenir une grande résistivité pour ces matériaux à faible gap. Quelques développements sont résumés aux sections 2.1.2 et 2.2.2.

### 2.1.1 Matériaux absorbants à 800 nm

En 1984, les premières antennes photoconductrices ont été réalisées: elles opèrent dans un régime de l'ordre de la picoseconde. Il s'agissait d'antennes de type dipôle Hertzien déposées sur des couches minces de silicium sur saphir d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  [35]. Ayant établi le principe d'émission et de détection avec ce type d'antenne, les chercheurs se sont consacrés à trouver de nouveaux matériaux photoconducteurs et à optimiser la géométrie des antennes en vue d'accroître les performances de ces dispositifs. Un de ces matériaux de choix pour la génération et la détection de radiation THz est le LT-GaAs. En effet, le champ électrique maximal pouvant être appliqué avant le claquage s'élève à plus de 500 kV/cm avec une résistivité de  $\sim 2 \times 10^9 \Omega/\square$ , une mobilité des photoporteurs de l'ordre de  $\sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et un temps de vie de ces derniers sous la barre de la picoseconde [11]. Avec un montage typique de spectroscopie à 800 nm (laser Ti:Saphir centré à  $\sim 780\text{nm}$ , largeur à mi-hauteur de 80 fs et taux de répétition de 82 MHz), il est possible d'utiliser ce matériau comme émetteur et détecteur pour les ondes THz. En plus des caractéristiques intrinsèques au LT-GaAs, les différentes géométries d'antennes permettent

de sélectionner la bande de fréquences et le profil d'émission désirés. La figure 2.1 montre les antennes typiques utilisées comme émetteurs dans le domaine THz.



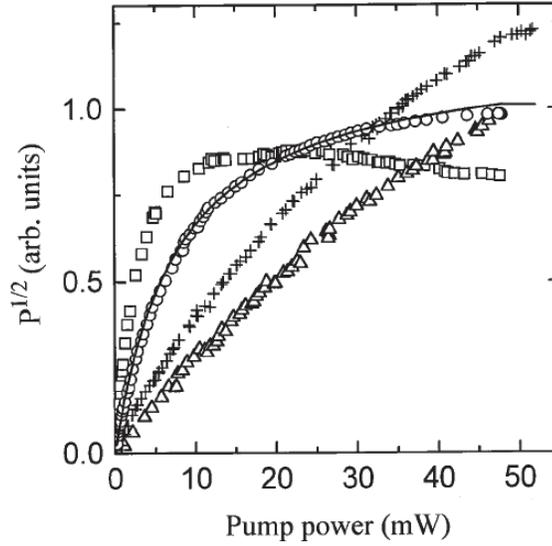
**Figure 2.1** Les géométries d'antennes typiques avec les spectres THz respectifs, sur le matériau LT-GaAs. L'antenne dipôle avec la région éclairée définie comme la zone active, (a), l'antenne bow-tie, (b), et l'antenne coplanaire, (c) présentent différentes gammes de fréquences accessibles. Figures tirées de [11].

Toutes les antennes présentées à la figure 2.1 sont activées lorsque la région inter-électrodes est illuminée à l'aide d'une impulsion laser. Dans certains cas, la position exacte du faisceau d'excitation peut avoir une incidence sur l'amplitude du champ. C'est notamment le cas lorsque le champ électrique local entre les électrodes métalliques de l'antenne n'est pas uniforme. La géométrie de l'antenne a également une influence sur le profil d'émission et sur le contenu en fréquences des impulsions THz émises. Il est possible d'adapter la géométrie d'une antenne à une application spécifique qui a un besoin de basses ou de hautes fréquences. Dans tous les cas, l'amplitude en basses fréquences est limitée par le circuit électronique tandis que l'amplitude en hautes fréquences est limitée par l'absorption des ondes THz par le substrat (e.g. la forte absorption par les phonons longitudinaux optiques à 8 THz dans le GaAs). Sur la figure 2.1, en (a), l'antenne de type dipôle, ou antenne H, permet d'avoir une émission large bande avec l'inconvénient de nécessiter un alignement précis, de l'ordre du micron, du faisceau laser d'excitation. En (b), l'antenne bow-tie génère des impulsions THz plus larges ce qui privilégie les basses fréquences. L'amplitude du signal est de plusieurs ordres de grandeur plus importante à

basse fréquence comparativement à l'antenne de type dipôle. En (c), l'antenne de type coplanaire non-uniformément éclairée (configuration optimale due à l'augmentation du champ local près de l'anode) est beaucoup plus facile à aligner comparativement aux autres géométries. Il est possible de varier la région d'éclairement pour couvrir toute la distance inter-électrodes au détriment de la fluence laser qui varie en fonction de l'aire du faisceau laser sur l'antenne. De plus, comme le champ électrique est plus important proche des électrodes, il a été observé que l'émission THz augmente lorsque le faisceau laser est focalisé proche de l'anode [7, 14, 32]. Cette géométrie d'antenne est en mesure d'émettre sur une large bande de fréquences, la plus grande des trois types d'antennes de la figure 2.1.

Avec une largeur de bande à 20 dB qui va jusqu'à 3 THz, l'antenne de type coplanaire sur LT-GaAs est un standard dans l'émission de radiation THz à 800 nm. La largeur de bande à 20 dB est une figure de mérite des antennes photoconductrices qui définit le contenu spectral de chacune des antennes. La largeur de bande de 20 dB est définie telle que la plage de fréquence qui est au plus à -20 dB de la puissance maximale radiée par l'antenne. L'analyse de la puissance de radiation ainsi que la relation du signal THz en fonction de la puissance laser permettent de mieux comprendre l'effet des géométries d'antennes. Il est donc possible de sélectionner la géométrie d'antenne adéquate en fonction de la longueur d'onde recherchée. Pour une émission avec une emphase de radiation dans les basses fréquences, l'antenne bow-tie est privilégiée, tandis que pour une émission large bande les deux autres configurations sont plus adéquates.

Pour obtenir une émission plus importante, il suffit, pour chacune des configurations d'antennes, d'augmenter soit le potentiel de biais sur les électrodes ou la puissance du faisceau laser incident. Cependant, pour des puissances laser élevées, en fonction de la région active qui est étroitement reliée à la distance inter-électrodes de l'antenne, l'amplitude du rayonnement THz sature. Cela est provoqué par un effet d'écrantage du champ électrique créé par la séparation des photoporteurs dans la région éclairée. La figure 2.2 montre le signal THz en fonction de la puissance laser pour différentes géométries d'antennes. Les dimensions de gap des antennes sont de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$  pour l'antenne de type dipôle, bow-tie et coplanaire, respectivement. À titre comparatif, une antenne de type dipôle fabriquée sur du SI-GaAs est aussi incluse. Dans le régime de basse puissance laser, le signal THz est linéaire en puissance. Les deux antennes dipôle saturent à des puissances relativement basses et l'antenne de SI-GaAs sature encore plus vite car la courbure est directement affectée par la mobilité des photoporteurs. Dans ce cas, une décroissance de l'amplitude du champ THz à plus forte fluence est la signature d'une diminution de mobilité causée par un échauffement du dispositif. La saturation pour les deux autres géométries d'antennes se produit à plus haute puissance. La courbe pleine représente le modèle théorique du signal THz en fonction de la fluence laser  $F$ , qui est proportionnelle à la



**Figure 2.2** Saturation du signal THz en fonction de la puissance laser pour une antenne dipôle (cercle), bow-tie (croix) et coplanaire (triangles). Une antennes dipôle SI-GaAs moins résistive est aussi présentée (carrée). La courbe noire est obtenue par simulation à l'aide du modèle phénoménologique décrit par l'équation 2.1. Figure tirée de [11].

puissance laser. Le signal THz peut alors s'écrire comme:

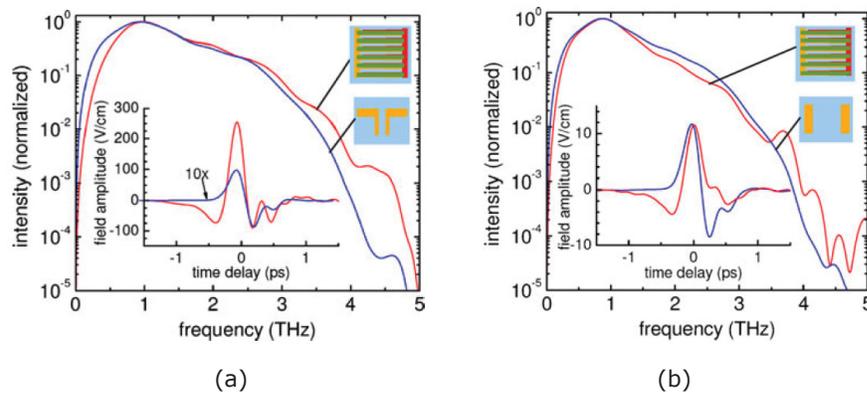
$$E_{\text{THz}} \propto \frac{F}{F + F_0} \quad (2.1)$$

avec  $F_0$ , la fluence de saturation définie en tant que la fluence optique nécessaire pour extraire la moitié du champ THz maximum [36]. Cette dernière quantité est définie telle que :

$$F_0 = \frac{(1+n)hv}{e(1-R)\mu Z_0} \quad (2.2)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction,  $hv$  l'énergie du photon incident,  $R$  le coefficient de réflectivité,  $\mu$  la mobilité des porteurs et  $Z_0$  l'impédance du vide. Cette relation est développée pour les antennes dont la séparation inter-électrodes est éclairée uniformément. Comme le champ THz est émis principalement durant la phase d'accélération initiale des photoporteurs ( $< 1\text{ps}$ ), cette relation demeure valide dans le cas où la zone d'écrantage correspond à la zone éclairée. Selon plusieurs expériences, la validité de cette relation a été démontrée dans le régime des antennes à faible ouverture, et ce même lorsque l'éclairement est non uniforme. [11, 12]. Il s'avère donc que l'antenne standard d'émission, la plus versatile et la plus facile de manipulation, est l'antenne de type coplanaire sur LT-GaAs.

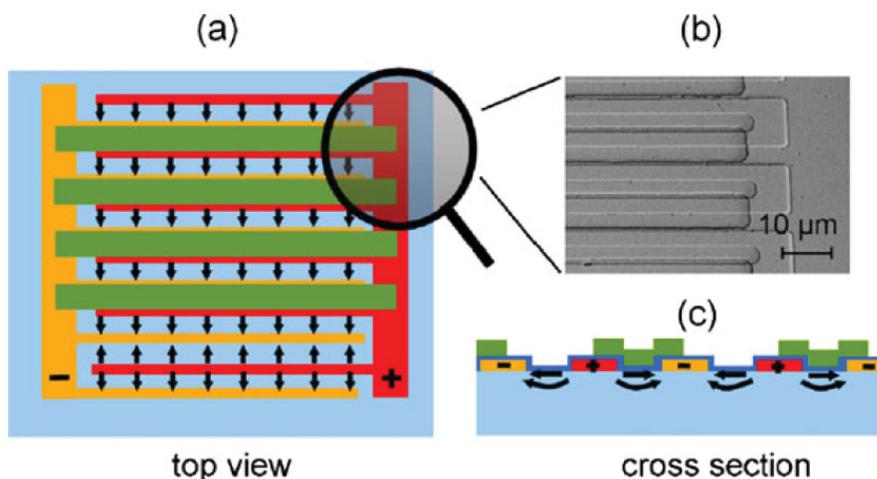
D'un point de vue de l'émission, les antennes THz les plus communes sont des antennes avec une géométrie de type dipôle. Les antennes THz à électrodes interdigitées, illustrées à la figure 2.4, sont aussi très efficaces dans la conversion de photons infrarouge aux photons proche-THz (NIR-THz) pour maximiser l'émission. L'antenne à électrodes interdigitées présente, dans les mêmes conditions d'utilisation, une émission  $\sim 400$  fois plus grande que l'antenne dipôle standard. La figure 2.3(a) montre ce meilleur rendement de l'antenne à électrodes interdigitées. Ce qui est fascinant avec l'antenne à électrodes interdigitées est la conversion beaucoup plus efficace de photons que dans le cas d'une antenne standard. Pour une antenne dipôle, la puissance laser qui contribue à la génération de photoporteurs est donnée directement par la puissance du faisceau laser incident sur l'antenne. Contrairement à cette dernière, pour une antenne à électrodes interdigitées, la puissance laser qui se rend au gap des électrodes n'est qu'une fraction de la puissance initiale incidente. À titre d'exemple, l'amplitude du champ THz est 20 fois plus grand pour l'antenne interdigitée pour une puissance initiale de 790 mW et un diamètre du faisceau laser de  $300 \mu\text{m}$ , comparativement à une antenne de type dipôle avec une distance inter-électrodes de  $6 \mu\text{m}$  et une excitation laser de 7 mW. L'antenne de type dipôle rentre dans le régime de saturation pour des puissances plus élevées. Les avantages d'utiliser une antenne à électrodes interdigitées proviennent d'une facilité d'alignement et d'une augmentation de la puissance d'éclairement pour une même fluence laser (énergie par impulsion et par unité de surface). Un moyen de s'affranchir des problèmes d'alignement dans le cas des antennes dipôles est tout simplement d'augmenter la distance inter-électrodes ce qui donne lieu à des antennes à large ouverture.



**Figure 2.3** En (a), comparaison d'une antenne à électrodes interdigitées (courbe rouge) avec une antenne dipôle (courbe bleue) et en (b) avec une antenne large ouverture (courbe bleue). L'amplitude du champ THz est près de 20 fois plus importante pour l'antenne à électrodes interdigitées que pour l'antenne dipôle. Elle est aussi comparable à l'antenne large ouverture avec un potentiel électrique qui est de deux ordres de grandeurs plus petit, 30 V comparativement à 0.5 V. Figures tirées de [37].

L'antenne à électrodes interdigitées a un avantage quant au champ électrique appliqué. Pour un même champ électrique et des antennes de dimensions similaires, il faut appliquer un voltage de deux ordres de grandeur plus grand à l'antenne large ouverture. Par contre, un des inconvénients de ce type d'antenne provient du fait qu'une partie de l'aire d'éclairage est bloquée par les contacts métalliques et la zone inutilisée du dispositif (région où le champ électrique est inversé). La figure 2.3(b) montre les spectres des deux géométries d'antennes soumises au même champ électrique. Étonnement, lorsque l'antenne à électrodes interdigitées est recouverte aux trois quarts par les électrodes de métal, l'émission est quasi-identique à celle de l'antenne à large ouverture. Ce résultat provient de la configuration de l'antenne à électrodes interdigitées qui est en mesure de recueillir plus de photoporteurs proche de l'anode [37]. Cet effet est donc dû à une augmentation du champ local et la contribution du courant de diffusion provenant des différentes mobilités des électrons et des trous. De plus, la dynamique de l'écrantage est tout autre dans ce type d'antenne. En effet, puisque les électrodes sont proches l'une de l'autre, les porteurs rejoignent rapidement les électrodes ce qui fait baisser le champ d'écrantage. La principale cause de saturation de ce type d'antenne n'est donc pas un écrantage créé par les photoporteurs mais bien l'écrantage du champ THz lui-même.

La figure 2.4 montre la configuration de l'antenne à électrodes interdigitées. Cette figure présente l'utilité de la deuxième métallisation lors de la fabrication d'électrodes interdigitées. En effet, sur la figure 2.4(a), le bas de l'antenne montre que le champ électrique produit par l'électrode rouge pointe dans les deux directions. Cela est vrai pour tous les doigts de l'électrode. En cachant une partie de l'électrode par une deuxième métallisation, comme dans le cas du haut de l'antenne de la figure 2.4(a) ou la figure 2.4(c), les photoporteurs qui sont accélérés n'ont qu'une direction préférentielle, les champs rayonnés par chacune de ces portions de l'antenne vont donc interférer constructivement. La région active peut atteindre les  $\text{mm}^2$  afin de supporter la puissance laser qui peut s'élever à 1 W. Les doigts des électrodes présentés dans la figure 2.4 ont une largeur de  $5 \mu\text{m}$  et sont espacés de  $5 \mu\text{m}$ . L'excitation des photoporteurs près de l'anode, le faible potentiel appliqué et le taux de conversion efficace font de cette géométrie d'antenne un bon choix dans le domaine de la spectroscopie THz à 800 nm. En définitive, le choix du LT-GaAs et du SI-GaAs comme matériaux de pointe pour l'émission THz est justifié par la mobilité des porteurs et la résistivité des matériaux. De plus, les géométries d'antennes révèlent qu'il existe des effets d'écrantage pouvant mener à une éventuelle saturation de la radiation THz ainsi qu'une augmentation du champ local près des électrodes qui est bénéfique pour le courant transitoire.



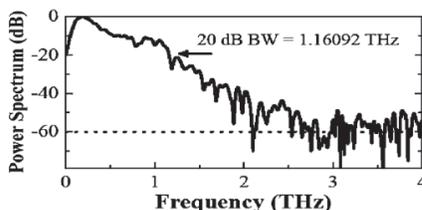
**Figure 2.4** L'antenne THz à électrodes interdigitées sur GaAs. Les parties rouge et jaune représentent les électrodes, les flèches représentent le champ électrique appliqué et la partie verte représente la deuxième métallisation. La vue schématisée du haut (a) et de côté (c) de l'antenne. En (b), un micrographe MEB de la structure présente les grandeurs typiques de l'antenne à électrodes interdigitées. Figures tirées de [37]. (*top view*: vue de haut, *cross-section*: vue latérale)

### 2.1.2 Matériaux absorbants à 1550 nm

Les défauts profonds de type anti-site  $As_{Ga}$ , responsables de l'augmentation de la résistivité du GaAs crû à basse température, donnent plutôt lieu à des niveaux énergétiques proches de la bande de conduction dans le cas des couches d'InGaAs, normalement utilisées pour l'absorption de photons à 1550 nm. À 300K, l'ionisation thermique des porteurs depuis ces pièges peu profonds augmente la conductivité de ces composés ternaires à faible gap. Les émetteurs THz fabriqués sur ce type de matériaux vont alors présenter un courant noir élevé, ce qui est néfaste pour les performances du dispositif.

Avec des techniques plus avancées de fabrication des matériaux et des antennes, il est possible d'augmenter substantiellement l'émission et la détection THz par les contacts nanométriques qui réduisent la distance des photoporteurs aux électrodes. Ces avancées technologiques assurent un bon contrôle sur la gamme de fréquences émises et détectées en plus d'avoir un effet significatif sur les photoporteurs eux-mêmes. Cependant, pour un transfert technologique vers l'optique des télécom à 1550 nm, la puissance laser devient un facteur limitant pour une émission et une détection qui offrent un bon rendement signal sur bruit. Les antennes à large ouverture ne sont pas très adéquates pour un montage fibré à 1550 nm offrant une puissance laser maximale moyenne de 150 mW. Le courant noir augmente trop rapidement pour une aire d'émission plus grande. L'ingénierie des matériaux est nécessaire pour augmenter la résistivité des couches actives

absorbantes à 1550 nm, tout en maintenant une bonne mobilité des photoporteurs dans ces couches.

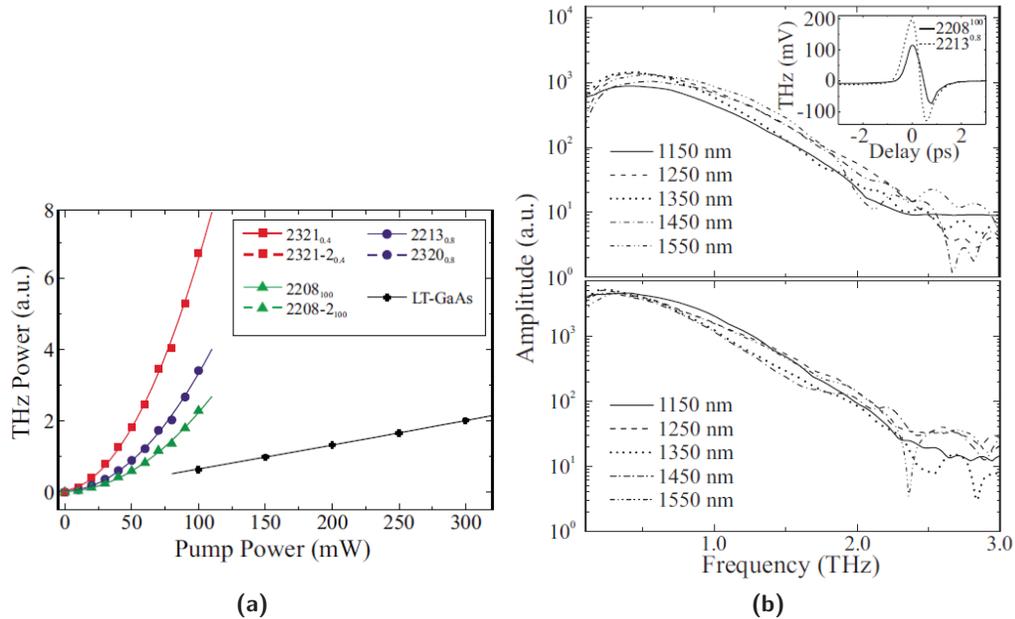


**Figure 2.5** Spectre THz normalisé en fonction de la fréquence pour un échantillon contenant des puits quantique réalisés avec un empilement de InAlAs/InGaAs avec un dopage au Be dans les couches barrières. Figure tirée de [25]

Une des façons d'augmenter la résistivité est l'utilisation d'empilement de différents semi-conducteurs. Des couches minces d'InGaAs dont le rôle est d'absorber la radiation laser à 1550 nm sont prises entre des couches à plus grand gap d'InAlAs dans lesquelles des défauts sont introduits afin de piéger les porteurs résiduels des couches conductrices d'InGaAs. Des études ont montré [25] que le dopage en Be des couches d'InAlAs permettait d'augmenter encore plus la résistivité globale de cet empilement de couches. La figure 2.5 montre le spectre en fréquence d'un échantillon réalisé à partir d'un empilement de 50 multicouches d'InAlAs/InGaAs avec un dopage en Be. La résistivité de cet échantillon est de  $1 \times 10^5 \Omega/\square$  avec un temps de vie de photoporteurs de 113 fs. L'antenne d'émission est une antenne large ouverture avec une distance inter-électrodes de  $500 \mu\text{m}$  qui est en mesure de soutenir un potentiel de 30 V sans risque de claquage. Cette configuration d'antenne d'émission à large ouverture et d'antenne de détection de type H avec une distance inter-électrode de  $5 \mu\text{m}$  procure une plage spectrale d'émission de 3 THz avec une largeur de bande à 20 dB à 1.1 THz. La plage spectrale d'émission correspond à la bande de fréquences pour laquelle le niveau de signal demeure supérieur au niveau de bruit.

L'utilisation de nouveaux éléments plus lourds à des fins de dopage ou d'implantation a aussi été proposée afin d'augmenter la résistivité des couches d'InGaAs [23]. Un de ces éléments est le  $^{26}\text{Fe}$ . En effet, il est possible d'avoir un meilleur contrôle de la résistivité des matériaux photoconducteurs et ce de manière plus importante que celui rapporté par l'implantation au  $^4\text{Be}$ . Pour ce faire, il est nécessaire d'investiguer les techniques d'épitaxie par incorporation de Fe durant la croissance, ce qui permet d'avoir un dopage uniforme en Fe sur les couches photoconductrices. La présence de Fe a pour conséquence de réduire le temps de vie des photoporteurs par le biais de pièges profonds et d'augmenter la résistivité du matériau en introduisant des centres de diffusion, tout en compensant le dopage résiduel, normalement de type n. Toutefois, si le Fe est en excès, une surcompensation se produit dans le matériau rendant ainsi le matériau faiblement dopé de type p. Lorsque le dopage en Fe est très élevé, il est possible de former des précipités de FeAs,

rendant la surface plus rugueuse [23].

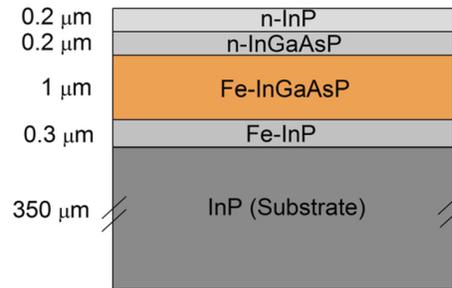


**Figure 2.6** En (a), la puissance THz en fonction du dopage au Fe avec un laser à 1550 nm. En rouge, un dopage de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , en bleu un dopage de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et en vert un dopage de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La courbe noire représente le comportement typique d'une antenne de LT-GaAs à 800 nm. En (b), l'émission THz en fonction de la longueur d'onde du laser. Cette mesure a été réalisée avec une détection à 830 nm. Le graphique du haut représente un dopage de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  tandis que celui du bas représente un dopage de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Figures tirées de [23].

Un exemple de l'influence de la concentration de dopage en  $^{26}\text{Fe}$  sur la puissance THz émise est présenté à la figure 2.6a. En effet, pour une concentration de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , la puissance THz à 100 mW d'excitation est 3.5 fois plus grande que pour une concentration de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La résistivité du matériau surcompensé est de  $4 \times 10^4 \Omega/\square$  tandis que le matériau moins dopé a une résistivité de  $2.1 \times 10^7 \Omega/\square$ . Par ailleurs, en fonction de la longueur d'onde du laser incident, la plage de fréquences qui peut être atteignable avec un dopage de Fe pendant la croissance, dépasse les 2 THz (figure 2.6b).

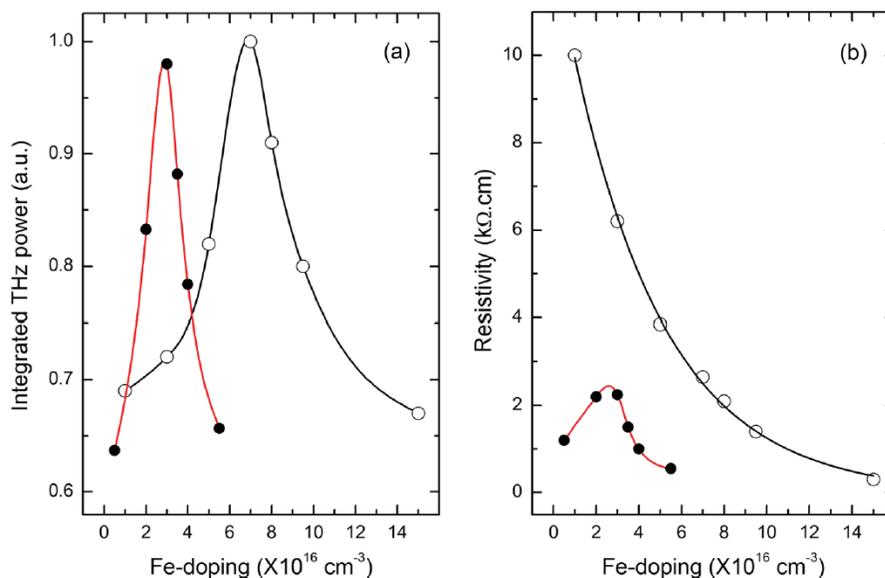
Le dopage en Fe ou en Be ainsi que l'empilement de couche successives d'InAlAs/InGaAs ont tous pour but de réduire le temps de vie des photoporteurs et d'augmenter la résistivité du matériau. Par contre, le matériau ternaire InGaAs présente des lacunes face à la résistivité surfacique. Il est donc important d'explorer d'autres types de semi-conducteurs. L'InGaAsP, un matériau dit quaternaire, présente des propriétés comparables, sinon meilleures, que le ternaire. En effet, la résistivité sans éclairnement du matériau InGaAs dopé Fe est de  $2100 \Omega\text{cm}$  tandis

que celle du InGaAsP dopé Fe peut grimper jusqu'à 10 kΩcm [27]. Des champs électriques de 3 kV/cm et 15 kV/cm (en continu ou alternatif, respectivement) peuvent être appliqués sur l'InGaAsP:Fe ce qui est supérieur aux champs normalement obtenus pour l'InGaAs:Fe. Par une croissance MOCVD et un dopage *in-situ*, un contrôle de la concentration de Fe est effectué allant de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  jusqu'à  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Une structure épitaxiale typique d'un substrat

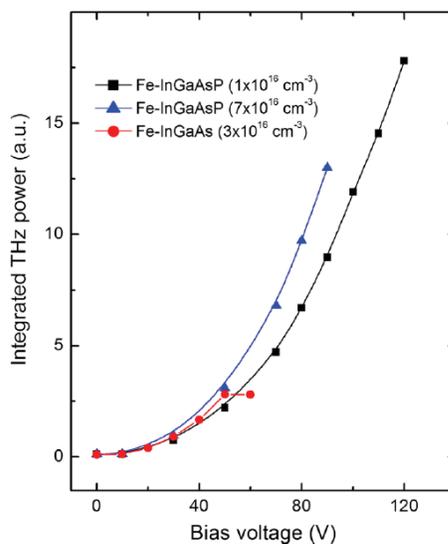


**Figure 2.7** Schéma de la structure InGaAsP/InP utilisée comme substrat de base pour la fabrication de dispositifs THz. Figure tirée de [27].

de base utilisé pour la fabrication de dispositifs THz est présentée à la figure 2.7. Cette structure est bien plus simple en comparaison aux empilements de 50 couches d'InAlAs/InGaAs présentés plus tôt. Les différentes couches sont crues par MOCVD sur substrat d'InP. La couche tampon d'InP:Fe semi-isolante permet de filtrer une partie des défauts du substrat et découple le canal de conduction possible dans le substrat. La couche active d'InGaAsP dopée Fe est de 1 μm d'épaisseur. La structure est complétée par la croissance d'une couche de 0.2 μm d'InGaAsP non intentionnellement dopé (dopage résiduel de type n) et d'un cap d'InP de 0.2 μm. Le rôle de cette couche de recouvrement est critique puisqu'elle encapsule et empêche la désorption de l'As lors d'étapes de recuit subséquentes. Le groupe de Moodie a étudié l'effet du dopage de cette couche quaternaire sur sa résistivité et sur les caractéristiques d'émetteurs THz fabriquées avec de telles structures. La figure 2.8 montre la puissance THz intégrée et la résistivité en fonction du dopage pour le ternaire et le quaternaire. La résistivité de la couche d'InGaAsP peut être jusqu'à un facteur 5 plus élevée que les couches d'InGaAs mais, à ce dopage, la puissance de radiation n'est ni optimale ni comparable avec celle obtenue dans le cas des dispositifs fabriqués sur le matériau ternaire. En effet, les échantillons avec la résistivité maximale, dans la gamme de dopage effectué, peuvent supporter jusqu'à 13.5 kV/cm en polarisation en tension continue et jusqu'à 35 kV/cm en polarisation avec une tension alternative. Avec ce nouveau matériau, il est donc possible d'augmenter davantage le potentiel de biais ce qui a pour conséquence une augmentation de l'amplitude de la radiation THz. La figure 2.9 montre le comportement de la puissance THz intégrée en fonction de la tension de polarisation pour le ternaire avec un dopage optimal et deux dopages différents pour le quaternaire. Une saturation se produit en haut de



**Figure 2.8** Puissance THz intégrée (a) et résistivité (b) en fonction du niveau de dopage en Fe pour les matériaux ternaire (points pleins) et quaternaire (points vides). La résistivité chute constamment en fonction du niveau de dopage pour le quaternaire ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon ternaire. Figures tirées de [27].



**Figure 2.9** Puissance THz intégrée en fonction de la tension de polarisation pour trois émetteurs dont la couche active diffère en composition et en niveau de dopage au Fe. Le dopage en Fe de la couche InGaAs:Fe est celui optimisant les caractéristiques de l'émetteur. Figure tirée de [27].

50 V pour l'échantillon ternaire due à la dissipation de chaleur entraînant une réduction de la mobilité des photoporteurs. Ce phénomène ne se retrouve pas dans les échantillons quaternaires, pour le même champ électrique, due à la grande résistivité de ces derniers ce qui en fait des matériaux de choix dans le cadre de la présente étude. De plus, dans l'optique d'intégration de dispositifs THz sur puce, il a été démontré que même à faible puissance d'excitation ( $\sim 1$  mW), il est toujours possible d'obtenir un rapport signal sur bruit de 20 en amplitude sur les traces temporelles [27]. Avec un dopage important, en plus de surcompenser le matériau, une perte de mobilité due aux nombreux pièges profonds présents cause une réduction de lumière absorbée et par conséquent une diminution de la puissance THz émise.

Le dopage en Fe du matériau quaternaire devient donc une alternative aux matériaux ternaires, sans toutefois présenter une résistivité et une mobilité optimales. Pour résoudre ce problème, dans le cadre de la présente étude, une implantation à froid d'ions Fe a été réalisée sur l'échantillon quaternaire. Cette implantation a pour but de créer des pièges profonds dans la couche photoconductrice en amorphisant l'échantillon. Un recuit thermique rapide est ensuite réalisé pour guérir les défauts et recristalliser l'échantillon [38, 39]. Des travaux antérieurs du groupe THz de l'Université de Sherbrooke ont permis de montrer qu'il était possible de fabriquer des antennes d'émission large-bande (jusqu'à 2 THz) sur ce type de matériaux [40].

## 2.2 État de l'art des antennes pour la détection THz

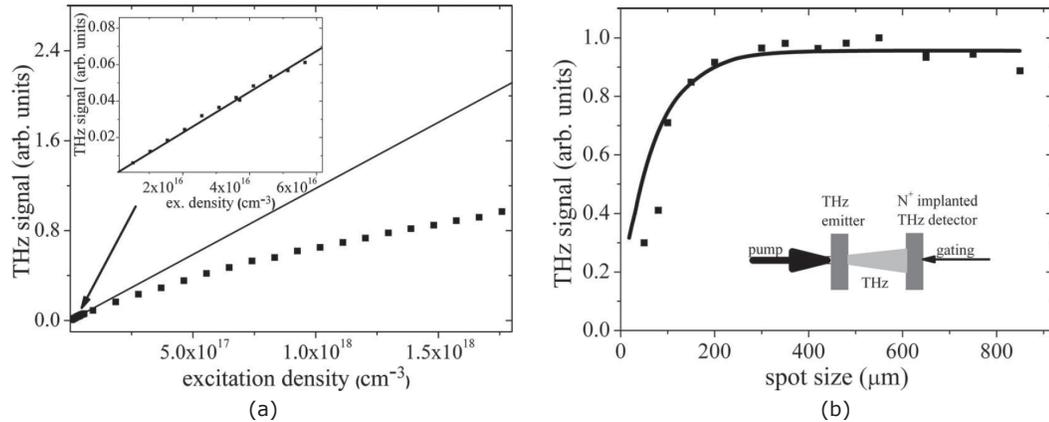
---

Dans cette section, il sera question de l'influence de la géométrie des antennes photoconductrices et des procédés de fabrication sur le rendement des détecteurs de radiation THz pulsée. D'une part, une grande sensibilité est requise pour avoir accès à un spectromètre THz efficace. Cette sensibilité peut être obtenue par l'optimisation de la géométrie d'antenne afin d'avoir une faible distance inter-électrodes pour une collection efficace des photoporteurs ce qui donne lieu à une plus grande efficacité de collection des charges. La sensibilité peut également être obtenue par l'ingénierie des matériaux afin d'avoir une grande mobilité des photoporteurs. D'autre part, pour la détection avec une grande résolution temporelle, ce qui se traduit par une plus grande largeur de bande, les matériaux doivent posséder un faible temps de vie des photoporteurs. La sensibilité à la distribution spatiale du champ THz au niveau de l'antenne doit aussi être pris en compte puisque certaines géométries sont en mesure de détecter des fréquences plus adéquatement que d'autres (e.g. l'antenne spirale, nano-antennes). Finalement, selon le type de géométrie, l'alignement est plus ou moins crucial. Pour des antennes dont la région active est très petite, cet alignement est très difficile à réaliser en plus d'avoir des lentilles de Si qui servent de collimateur de radiation THz. Pour des antennes à large ouverture, le défi d'alignement est beaucoup moins important.

### 2.2.1 Matériaux absorbants à 800 nm

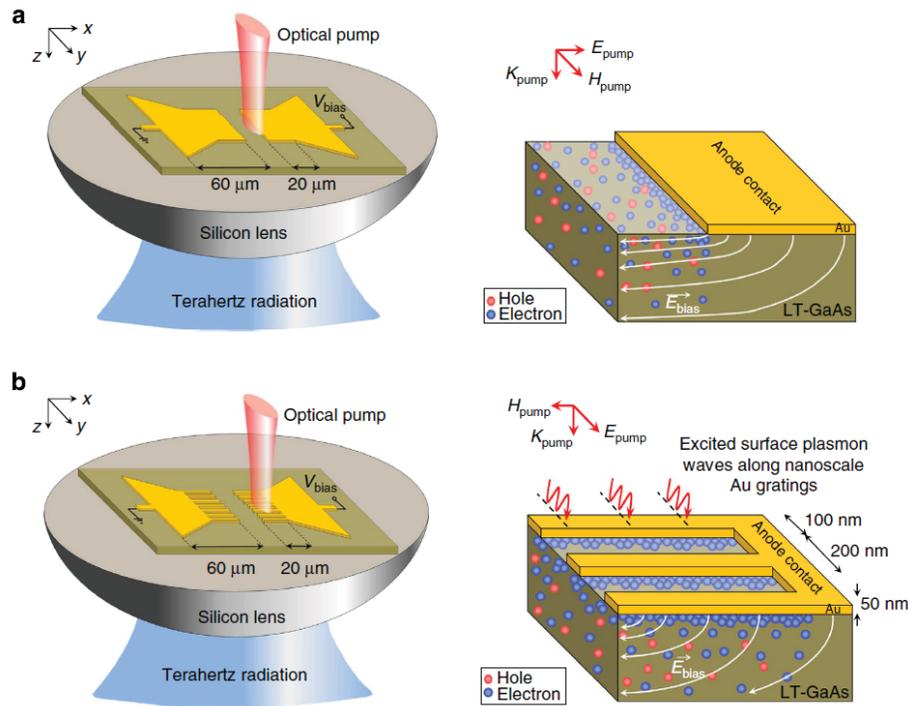
Les photoconducteurs utilisés dans la conception de détecteurs THz (de type antenne photoconductrice) doivent posséder un faible temps de vie des photoporteurs. Ceci est nécessaire afin de pouvoir échantillonner sans distorsion le profil temporel d'impulsions THz ultracourtes (soit à large bande en fréquence). Dans le domaine des antennes photoconductrices absorbantes à 800 nm, les matériaux tels que le GaAs implanté  $H^+$  ou  $N^+$  et l'inclusion de précipités métalliques dans le GaAs sont une alternative au LT-GaAs. Ces composées présentent des photoporteurs avec un temps de vie court, de l'ordre de la picoseconde ou moins, idéals pour la conception de ce type d'antennes photoconductrices. Du point de vue de l'optimisation des géométries d'antennes, les plus communes sont celles possédant une géométrie de type bow-tie ou dipôle. La réduction de l'espace inter-électrodes permet d'améliorer la sensibilité de détection, car l'efficacité de collection des porteurs devient alors plus grande. La géométrie de l'antenne joue toutefois sur sa sensibilité en fréquence dans le cas où l'optique THz du montage influe sur la distribution spatiale du rayonnement au niveau de l'antenne. Ainsi une antenne à faible espace inter-électrodes percevra moins bien les basses fréquences du paquet d'onde THz qu'une antenne à large ouverture. L'alignement des faisceaux THz et sonde optique est aussi plus critique lorsqu'une antenne à faible ouverture est utilisée.

Des antennes à électrodes interdigitées, décrites à la section 2.1.1, peuvent aussi être utilisées. L'utilisation de GaAs implanté  $N^+$ , de pair avec des électrodes à large ouverture interdigitées, est un bon moyen d'avoir la détection sur une large bande de fréquences avec un rapport signal sur bruit acceptable. Le principe de détection avec une antenne à électrodes interdigitées est d'avoir une multitude de régions actives qui détectent le faisceau THz incident tout en étant illuminées par le même faisceau sonde optique. La configuration d'électrodes interdigitées requiert une étape de fabrication supplémentaire sans quoi, il n'y a pas de courant net collecté. Ceci provient de la disposition même des doigts des électrodes [41]. En n'éclairant que la moitié de la surface de détection, un espacement inter-électrodes sur deux, les courants de photoporteurs générés par chacune de ces régions éclairées s'additionnent. Pour une zone active de  $1 \text{ mm}^2$ , il est possible de maximiser plusieurs paramètres afin d'obtenir la meilleure détection possible. En effet, avec des antennes conventionnelles, augmenter trop la puissance laser sature le détecteur, mais dans le cas des antennes à large ouverture, il est possible d'appliquer une puissance de 70 mW et obtenir jusqu'à 2 nA de courant de détection. La figure 2.10 montre l'effet de saturation du signal THz en fonction de la densité d'excitation et de la taille du faisceau laser. Dans le graphique de la figure 2.10(a), le signal THz varie de façon linéaire avec la densité d'excitation laser pour des valeurs  $< 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Le comportement sous-linéaire observé par la suite est expliqué par la diffusion des photoporteurs et par l'écrantage du champ de l'impulsion THz par le plasma de photoporteurs à des densités d'excitation plus grandes que  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La taille du



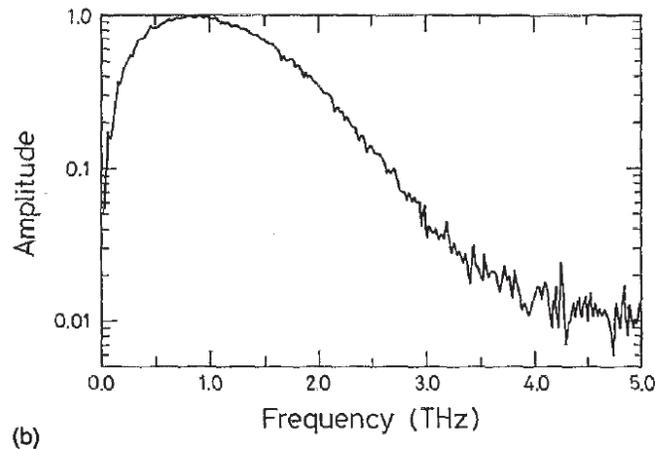
**Figure 2.10** Le signal THz en fonction de la densité d'excitation (a) et de la taille du faisceau laser (b) pour une antenne à électrodes interdigitées en détection. L'encart de la figure (a) présente la région linéaire lors d'excitation à basse fluence. Le signal THz devient sous-linéaire pour de plus hautes fluences. Les points de la figure (b) présentent les données mesurées tandis que la courbe noire est un calcul semi-empirique en tenant compte de l'effet non-linéaire entre l'excitation laser et le signal THz détecté. Figures tirées de [42].

faisceau a aussi une influence sur le signal THz détecté, tel qu'illustré sur la figure 2.10(b). Pour une puissance laser constante de 70 mW sur le détecteur, la taille du faisceau laser est modifiée de 50 à 800  $\mu\text{m}$ . Pour la région en bas de 200  $\mu\text{m}$ , le signal THz varie de façon significative en fonction de la région éclairée. Cela est causé par une relation non-linéaire entre l'amplitude THz et la densité d'excitation dans le régime sous-linéaire du graphique de la figure 2.10(a). Pour des tailles de faisceau entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ , l'amplitude du champ THz est constante avant de chuter légèrement pour des tailles de faisceaux plus grands. Cette décroissance provient du fait qu'une partie du spot laser sort de la région active de l'antenne et par conséquent, il n'y a aucune conversion efficace entre photon et électron pour la détection THz. Il y a donc une région optimale de taille de faisceau laser à respecter afin de tirer profit de cette configuration d'antenne. L'optimisation peut donc être contraignante lorsque le montage ne peut avoir de laser haute puissance ou d'optique permettant une taille de faisceau plus grande que 100  $\mu\text{m}$ . Pour pallier à cet inconvénient, une alternative aux antennes à électrodes interdigitées comme antennes de détection est de revisiter les antennes dipôle ou bow-tie qui, dans la région active, possèdent des doigts sur les deux électrodes augmentant ainsi la densité de photoporteurs près des électrodes. Ce type d'antennes, schématisé à la figure 2.11, augmente l'efficacité quantique de collection de photoporteurs en concentrant l'absorption en proximité des électrodes métalliques via des effets plasmoniques. Avec des contacts plasmoniques nanométriques, le rendement de détection est 30 fois plus grand et le rapport signal sur bruit est 3 ordres de grandeur plus grand que celui des antennes bow-tie conventionnelles.



**Figure 2.11** Antenne bow-tie (a) et antenne avec contacts plasmoniques (b) fabriquées sur LT-GaAs. Les figures de gauche représentent les géométries d'une antenne bow-tie et d'une antenne avec contacts plasmoniques. La vue de côté (figures de droite) présente l'effet des contacts plasmoniques. Une densité plus importante de photoporteurs sur une plus petite distance des électrodes est le résultat de cette géométrie. Figures tirées de [14].

Cependant, parmi les matériaux absorbants à 800 nm, il a été démontré que le GaAs obtenu par MBE a une meilleure mobilité que le LT-GaAs [43] ce qui lui confère une plus grande sensibilité en détection. Le désaccord du paramètre de maille entre la couche photoconductrice de GaAs et le substrat de silicium donne lieu à l'apparition de nombreux défauts non-radiatifs, ce qui réduit le temps de vie des photoporteurs jusqu'à 1.8 ps lors de la croissance. Le substrat de Si est considéré comme étant excellent pour la détection THz puisqu'il absorbe très peu et ne disperse pas la radiation THz. La largeur de bande de ce type de détecteur peut aller jusqu'à 5 THz. Les expériences pompe-sonde montrent un temps de recombinaison des photoporteurs de l'ordre de 3 ps ce qui est en accord avec les expériences de photoluminescence qui donnent un temps de 1.8 ps. La figure 2.12 montre le spectre en fréquence de la radiation THz détectée par ce type de matériau. La largeur de bande à 20 dB correspond à plus de 2.5 THz ce qui en fait un très bon détecteur. De plus, la détection se poursuit jusqu'à 5 THz où la présence d'eau affecte les performances du spectromètre. Une antenne coplanaire avec un gap de 10  $\mu\text{m}$  utilisée avec un montage typique de spectroscopie à 800 nm est en mesure de réaliser ce type de détection.

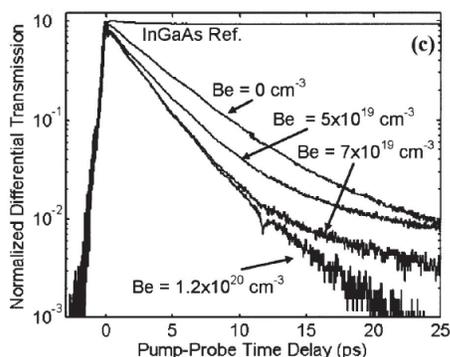


**Figure 2.12** Spectre en fréquence d'une antenne de détection en SI-GaAs crû par MBE. La détection se fait jusqu'à 5 THz. Figure tirée de [43].

## 2.2.2 Matériaux absorbants à 1550 nm

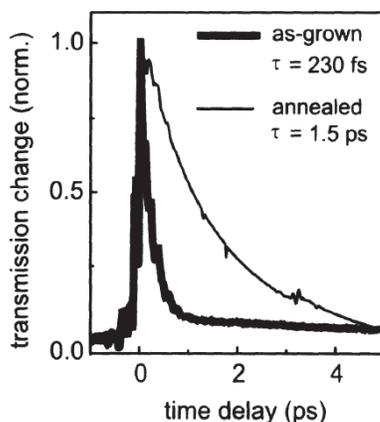
Dans une vision où l'application exige des environnements où les conditions d'humidité, de températures et de vibrations ne sont pas contrôlées, il est impératif d'implémenter un système THz robuste et insensible à un tel environnement. Une configuration idéale dans des conditions environnementales non-contrôlées est de mettre en oeuvre des sources laser à fibre optique compacts et stables tirant profit des technologies télécoms. Il existe également des systèmes fibrés à 800 nm plus onéreux que les systèmes opérant à 1550 nm. À ces longueurs d'ondes, les dispositifs à base de GaAs peuvent encore être utilisés mais leurs performances sont limitées par le processus d'absorption à deux photons ou d'absorption à partir des états de milieu de bande [20]. Il y a donc un besoin précis pour des matériaux qui sont conçus spécifiquement pour ces longueurs d'ondes et dont le rendement est comparable au standard réalisé avec les matériaux absorbants à 800 nm.

Afin de minimiser le temps de vie des photoporteurs, des hétérostructures de InGaAs/InAlAs sur InP avec une incorporation de nanoparticules de ErAs ont été étudiées [22]. L'incorporation de nanoparticules de ErAs change la nature du matériau pour un matériau de type-n (semi-conducteur avec un excès d'électrons) sans pour autant détériorer substantiellement la mobilité des porteurs ( $\mu \sim 200$  à  $1800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Un dopage subséquent de Be, visant à rétablir la stoechiométrie, change le temps de vie des photoporteurs. Cet effet est aussi rapporté dans les matériaux ternaires photoconducteurs (chapitre 5.1). En effet, l'incorporation de ErAs et le dopage en Be font baisser le temps de vie du photoconducteur, tel que montré à la figure 2.13. Avec ce procédé, il est possible d'atteindre des temps de vie de  $\leq 0.3$  ps. Le dopage en Be est



**Figure 2.13** Temps de vie des échantillons InGaAs avec des nanoparticules de ErAs dopés Be. InGaAs Ref. représente le matériau après la croissance sans aucun dopage. Figure tirée de [22].

donc un moyen de contrer le manque de résistivité de la couche photoconductrice rencontré avec ce type de matériaux à petit gap [44]. La figure 2.14 montre la transmission THz à travers un tel échantillon avec un temps de vie de 0.23 ps pour l'échantillon non recuit. Afin d'avoir une meilleure mobilité ( $\mu \sim 500$  à  $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), il est possible de recuire l'échantillon ce qui, par conséquent, fait augmenter le temps de vie des photoporteurs. Cette augmentation du temps de vie provient de la diffusion des anti-sites  $\text{As}_{\text{Ga}}$  qui peuvent former des agglomérations d'As. Le processus de piégeage de porteurs devient donc plus lent.



**Figure 2.14** Temps de vie du matériau multicouches InGaAs/InAlAs dopé Be avant et après recuit. Le temps de vie augmente après le recuit dû à la diminution de défauts. Figure tirée de [44].

La technique d'empilement de couches permet également un contrôle sur la résistivité du

matériau. En effet, sans empilement et non-dopé au Be, la résistivité de couche n'atteint que  $\sim 50 \Omega/\square$ . Avec la bonne concentration de Be, cette résistivité de couche augmente jusqu'à  $\sim 5 \times 10^4 \Omega/\square$  en plus de la réduction du temps de vie. Le terme  $\Omega/\square$  représente la résistance de la couche du matériau photoconducteur. L'unité de cette résistance est donnée par des ohms sachant que le  $\square$  indique que ce n'est pas une résistance volumique mais bien une résistance de couche qui est mesurée. Finalement, avec un empilement successif de 100 couches d'InAlAs et d'InGaAs et un dopage en Be, la résistivité de couche s'élève à plus de  $> 1 \times 10^6 \Omega/\square$  se rapprochant ainsi des matériaux standards opérant à 800 nm. Une antenne de type H de  $10 \mu\text{m}$  de distance inter-électrode fabriquée sur ce type de matériau offre un rendement où la largeur de bande en fréquences à 20 dB atteint 1 THz avec une bande spectrale qui dépasse 2 THz. L'empilement de 100 couches et le recuit successif rendent ce procédé de fabrication beaucoup plus compliqué pour une éventuelle migration vers une fonderie à grande échelle.

Avec une technique d'implantation à froid d'ions de Fe suivi par un recuit thermique rapide, il est possible d'étudier l'effet de la recristallisation de ces matériaux sur leurs propriétés électroniques. Ceci a été fait en utilisant des techniques d'ellipsométrie et de spectroscopie pompe optique - sonde THz. Des paramètres tels que le temps de vie, la masse effective et la densité de photoporteurs, ainsi que la fraction cristalline peuvent être déterminés en fonction de la température des recuits. Ces études sont importantes afin d'établir une meilleure corrélation entre les propriétés physiques du substrat et les caractéristiques des dispositifs de type antenne photoconductrice fabriqués sur ce type de substrat.

### Résumé du chapitre

Les facteurs clés pour des antennes en émission et en détection peuvent se résumer à une grande résistivité du matériau, une grande mobilité des photoporteurs et un temps de vie très court. De plus, les matériaux semi-conducteurs doivent absorber à 1550 nm pour être en mesure de tirer profit des technologies des composants télécoms. Tel que mentionné précédemment, la présente étude vise à développer le matériau quaternaire InGaAsP par une méthode d'implantation à froid de Fe, ce qui amorphise et augmente la résistivité de la couche, suivi d'un recuit thermique rapide qui a pour but de restaurer en partie la mobilité des porteurs tout en gardant un temps de vie court des photoporteurs. Cette méthode d'ingénierie est aussi appliquée au matériau InGaAs afin de suivre l'effet des facteurs clés en fonction de la température de recuit. L'état de l'art présenté montre des géométries d'antennes optimisées, telles que les contacts nanométriques des antennes à électrodes interdigités faisant appel à un effet plasmonique qui augmente l'efficacité des matériaux, tant en émission qu'en détection. Certaines de ces différentes géométries optimisées n'ont pas pu être réalisées sur les matériaux ternaire et quaternaire dans le cadre de la présente étude, mais peuvent être une bonne extension de ce travail, car elles sont compatibles avec la technologie développée.

## Chapitre 3

# Ingénierie des matériaux, fabrication des dispositifs THz et montage expérimental

Ce chapitre présente le cadre expérimental visant à développer et optimiser l'ingénierie des matériaux semi-conducteurs à faible gap sur lesquels seront fabriqués des dispositifs THz de type antenne photoconductrice en vue d'une intégration dans des systèmes de spectroscopie THz pouvant être couplé avec des sources laser pulsées à 1550 nm.

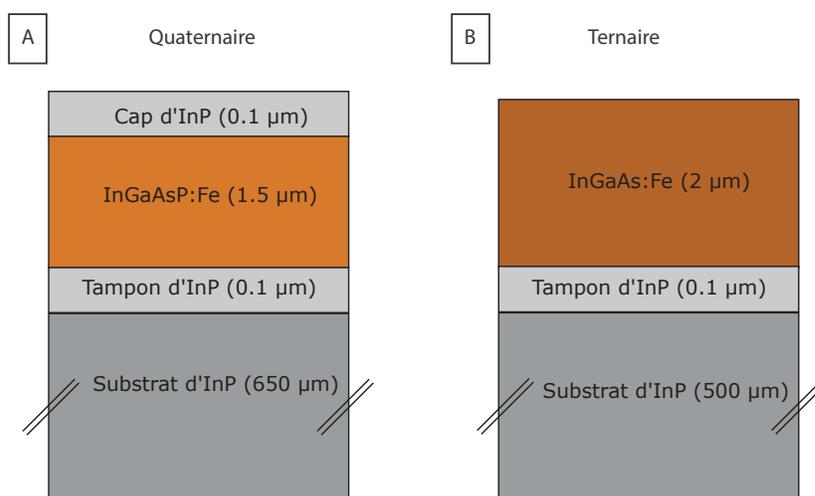
### 3.1 Caractérisation structurale sur InGaAs & InGaAsP

---

Au cours des cinq dernières années, plusieurs nouveaux matériaux THz ont été développés afin de pallier à la faible absorption du GaAs à 1550 nm: la plupart de ces matériaux sont constitués d'alliage ternaire InGaAs ou quaternaire InGaAsP. Parmi les matériaux présentant les meilleures caractéristiques pour l'émission ou la détection de radiation THz pulsée notons: l'InGaAs crû à basse température, les hétérostructures InGaAs/InAlAs dopées en Be, un alliage d'InGaAs avec l'incorporation de nanoparticules métalliques d'ErAs, un alliage quaternaire de InGaAsBi et des couches épitaxiale d'InGaAsP dopées en Fe [21–27]. Certains de ces matériaux nécessitent un très bon niveau de contrôle des paramètres de croissance afin d'obtenir les propriétés physiques recherchées. De plus, certains réacteurs d'épitaxie peuvent limiter le type de dopants pouvant être utilisés, si ceux-ci agissent comme contaminants pour d'autres types de croissance. Les techniques post-croissance sont un moyen de contourner certaines limitations des bâtis d'épitaxie. Grâce à l'implantation à froid et au recuit thermique rapide, il est possible de produire des

photoconducteurs ternaires et quaternaires de très grande résistivité. De plus, le temps de vie des porteurs pour ces matériaux est sous la barre de la picoseconde. La présente étude des matériaux ultrarapides à faible gap est effectuée sur deux semi-conducteurs de la famille III-V, à savoir le composé ternaire  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  et le composé quaternaire  $\text{In}_{0.61}\text{Ga}_{0.39}\text{As}_{0.87}\text{P}_{0.13}$ , tous les deux en quasi accord de maille avec l'InP, le substrat de base, lors de la croissance épitaxiale.

La figure 3.1 schématise l'empilement de couches distinctes pour les deux structures étudiées. Les couches ternaires et quaternaires sont crues sur un substrat d'InP semi-isolant après le dépôt d'une couche tampon d'InP de  $0.1 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les couches des composés quaternaire (structure A) et ternaire (structure B) sont de  $1.5 \mu\text{m}$  et de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur, respectivement. Le tout repose sur un substrat de  $650 \mu\text{m}$  d'InP semi-isolant (SI). Un léger désaccord de maille est présent entre la couche quaternaire et l'InP. À l'aide de la technique de diffraction des rayons-X (DRX), il est possible de déterminer un désalignement entre le substrat et la couche photoconductrice équivalent à  $-218 \text{ arc sec}$ . Pour éviter une trop grande désorption du P lors du recuit, la couche du quaternaire est protégée par un cap (couche sacrificielle) d'InP de  $0.1 \mu\text{m}$ . La croissance de la structure A a été effectuée à Ottawa au Centre Canadien de Fabrication de Dispositifs Photoniques. La structure B a été épitaxiée par CBE dans le réacteur du pôle technologique -



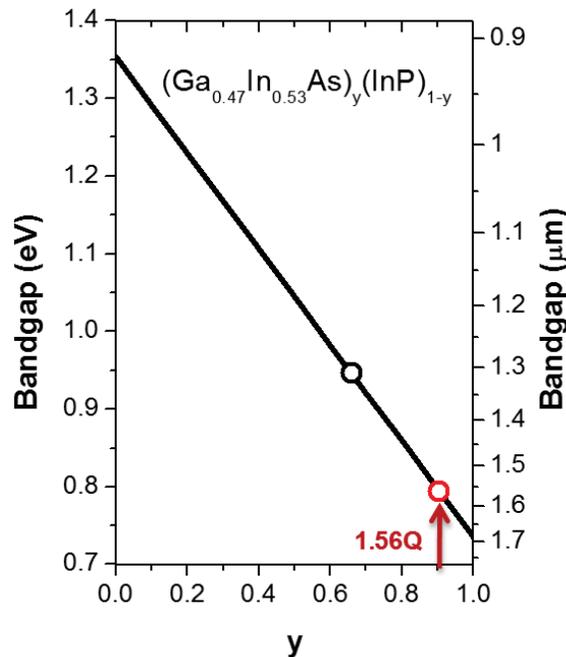
**Figure 3.1** Les empilements, en (a), le matériau quaternaire avec une cap d'InP supplémentaire sur le dessus de la couche photoconductrice, en (b), le matériau ternaire déposé directement sur du InP.

épitaxie de l'Institut des nanotechnologies de Lyon. Les mesures en photoluminescence révèlent une valeur de l'énergie du gap de  $0.775 \text{ eV}$  pour le composé ternaire et de  $0.8 \text{ eV}$  pour le composé quaternaire. Considérant la composition choisie des éléments des deux composés, ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature. La figure 3.2 montre l'évolution de l'énergie

du gap de l'InGaAsP en fonction de la composition de ces différents constituants. Dans le cas du composé  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , avec un  $x=0.47y$  et un  $y\sim 0.87$ , la valeur du gap est de 0.8 eV, ce qui est tout juste plus bas que l'énergie des photons issus d'une source laser émettant à 1550 nm. La courbe présentée sur la figure 3.2 suit la fonction empirique suivante [45]:

$$E_g = 1.344 - 0.738y + 0.138y^2 \quad (\text{eV}). \quad (3.1)$$

Ces matériaux, après l'épitaxie, ne présentent pas les propriétés requises pour constituer de bons substrats pour la fabrication de détecteurs ou d'émetteurs de radiation THz pulsée. En effet, la résistivité est beaucoup trop faible pour une utilisation comme substrat des émetteurs THz, tandis que le temps de vie est beaucoup trop long pour une utilisation comme substrat des détecteurs THz. La mobilité, par contre, est très élevée, ce qui est avantageux pour les deux types de dispositifs.



**Figure 3.2** Évolution du gap direct de l'InGaAsP en fonction de la composition chimique. La gaufre F698 possède un  $y\sim 0.87$  avec une énergie de gap de 0.8 eV.

Tel que mentionné précédemment (chapitre 2), le matériau ternaire a été étudié à cause de ses propriétés de transport, le plaçant ainsi dans la mire des dispositifs THz. Pour ce qui est du matériau quaternaire, un groupe a effectué le dopage en Fe à des concentrations plus

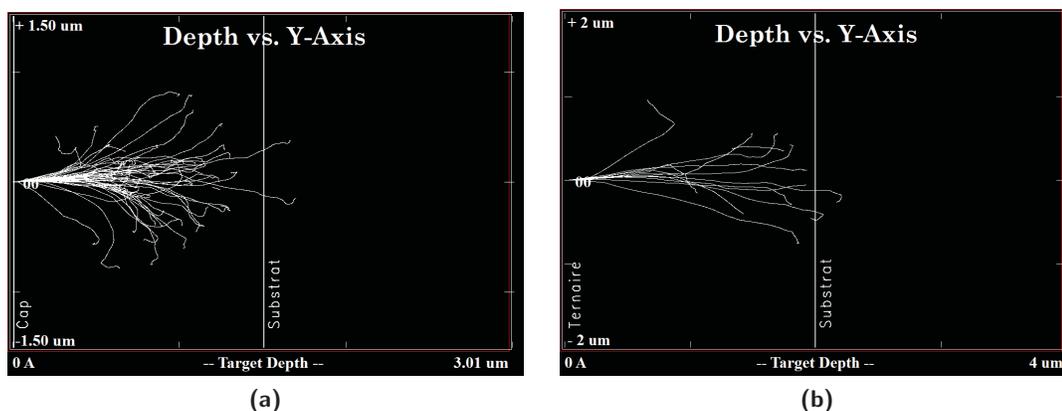
faibles comparativement à l'implantation à froid [46]. Cette dernière méthode est employée pour contrôler les propriétés essentielles des photoconducteurs. L'implantation à multi-énergies s'avérait efficace pour amorphiser et rendre très résistif certains matériaux, tel le GaAs, par exemple [47]. Pour les composés ternaires et quaternaires, des ions lourds de Fe avec des énergies élevées sont requis afin d'amorphiser la couche. Les conditions d'implantation à multi-énergies, utilisées dans le cadre de la présente étude, sont données dans le tableau 3.1. L'angle d'incidence, défini par rapport à la normale de l'échantillon et du faisceau d'ions, lors de l'implantation des ions est de  $7^\circ$  pour réduire la dépendance en orientation du pouvoir d'arrêt de l'échantillon.

Les études antérieures ont démontré qu'une recristallisation dynamique s'opère à 300 K durant le procédé d'implantation [48]. Cette technique ne permet pas d'obtenir une couche amorphe de haute résistivité. En refroidissant le support à échantillon durant l'implantation à une température de 83 K, il est possible d'obtenir une couche amorphe relativement uniforme sur toute l'épaisseur de la couche active [38–40]. L'implantation à froid sur ces deux semi-conducteurs a été réalisée à l'Université de Montréal par l'accélérateur 1.7 MV Tandatron. Le tableau 3.1 englobe les conditions expérimentales des implantations effectuées sur trois gaufres différentes. La principale différence entre ces conditions d'implantation est le type d'ions implantés (Fe ou Fe+P). La présence ou non d'un cap d'InP influence le choix des énergies d'implantation due à une épaisseur supplémentaire sur la couche du quaternaire. Pour le quaternaire, le choix des conditions d'implantation fut basé sur les travaux antérieurs [40]. Dans le cas des échantillons ternaires, une gaufre a été implantée de la même manière que pour le composé quaternaire. Par contre, la seconde gaufre a été co-implantée en Fe et en P avec la même fluence, afin de conserver la même stoechiométrie que dans le cas d'un matériau monocristallin juste après la croissance. En effet, le Fe, en plus de créer des défauts profonds dans le semi-conducteur, est en mesure de déloger des atomes et de changer ainsi la stoechiométrie du composé. D'un point de vue stoechiométrique, en réajustant l'implantation avec du P, le composé devrait ressembler plus à son état initial. La figure 3.3 montre une simulation SRIM (stopping and range of ions in matter) sur le matériau quaternaire à une énergie de 1.8 MeV et sur le ternaire à une énergie de 3.54 MeV. Il s'avère que l'implantation est uniforme jusqu'à  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur ce qui crée, dans la structure d'InP, des régions partiellement et totalement amorphes. Plus loin, le substrat d'InP monocristallin demeure intact.

L'interface entre la zone implantée et la zone non-implantée devrait coïncider avec l'interface ternaire ou quaternaire et le substrat d'InP. Après l'implantation, le substrat d'InP demeure plus conducteur que la couche implantée. En fonction de la géométrie des contacts électriques planaires fabriqués sur les dispositifs THz et de la résistivité de la couche implantée après recuit, il faut toujours tenir compte d'une possible conduction parallèle à travers le substrat. Le recuit thermique rapide (RTA) effectué après l'implantation, permet de recristalliser partiellement ou

**Table 3.1** Conditions expérimentales des implantations

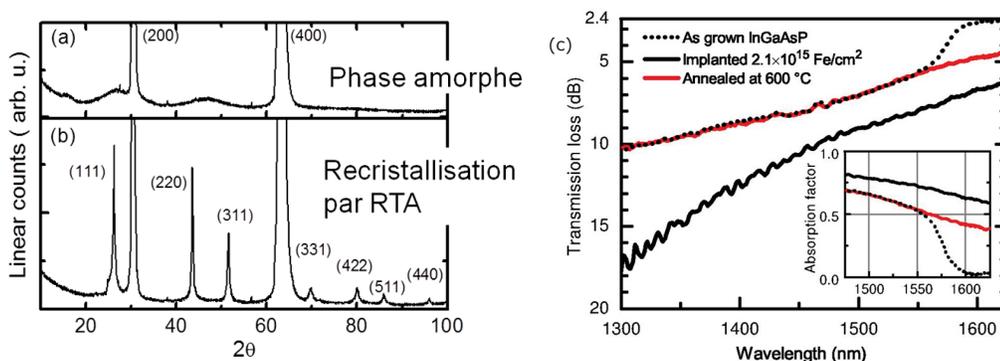
Type	Quatenaire	Ternaire	Ternaire
Gaufre	F698	I673	I674
Ion d'implantation	$^{56}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}+^{31}\text{P}$
Température	83 K	83 K	83 K
Énergies d'implantation	[0.25, 0.5, 1, 1.8, 2.5] MeV	[0.35, 0.65, 1.8, 2.08, 3.54] MeV	[0.35, 0.65, 1.8, 2.08, 3.54] MeV (Fe) + [0.21, 0.39, 0.56, 1, 1.75, 3] MeV (P)
Fluence totale	$2.1 \times 10^{15} \text{ Fe/cm}^2$	$2.49 \times 10^{15} \text{ Fe/cm}^2$	$2.49 \times 10^{15} \text{ Fe/cm}^2$ $2.33 \times 10^{15} \text{ P/cm}^2$
Concentration totale	$1 \times 10^{19} \text{ Fe/cm}^3$	$1 \times 10^{19} \text{ Fe/cm}^3$	$1 \times 10^{19} \text{ Fe/cm}^3$ $1 \times 10^{19} \text{ P/cm}^3$
Présence de Cap	Oui	Non	Non



**Figure 3.3** Simulation SRIM du bombardement d'ions de Fe sur le composé InGaAsP à une énergie de 1.8 MeV (a) et sur le composé InGaAs avec une énergie de 3.54 MeV (b). Les ions sont en mesure de pénétrer jusqu'au substrat.

totalemment la couche amorphe ce qui restaure une certaine mobilité aux photoporteurs. L'effet

de la couche sacrificielle d'InP sur le quaternaire modifie la dynamique de recristallisation, car elle change la dynamique de désorption du P à haute température. Les paramètres ajustables du procédé de recuit sont la température, la durée des paliers de température, le nombre de paliers et l'atmosphère de la chambre dans laquelle s'effectue le recuit. Le recuit a été fait soit sous l'atmosphère de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) ou d'azote sec ( $\text{N}_2$ ). La présence ou non du cap d'InP est important puisque, d'un point de vue stoechiométrique, le quaternaire ne possède pas plus de 7% d'atomes de P tandis que le cap en est composé à 50%. C'est aussi un standard lors de la croissance pour les mesures de photoluminescence. L'implantation avec des ions lourds provoque des défauts structuraux dans le matériau et le recuit permet de diminuer le nombre de ces défauts par l'entremise de la restauration d'une phase cristalline.



**Figure 3.4** Caractéristiques du quaternaire avant et après implantation. Les mesures DRX prises avant (a) et après (b) recuit une fois l'implantation effectuée. Les pics cristallins réapparaissent après le RTA. En (c), la transmission en fonction de la longueur d'onde à travers le quaternaire après croissance, implantation et recuit à 600°C. L'encart montre le facteur d'absorption pour les trois échantillons: une valeur de 0.5 est obtenue à 1550 nm pour le matériaux implanté et recuit. Images tirées de [40].

Les propriétés structurales des matériaux avant et après l'implantation, puis après l'implantation et le recuit, ont été étudiées à l'aide de la DRX (voir figure 3.4 (a) et (b)) et de la spectroscopie optique (mesures en transmission: figure 3.4 (c)). Les spectres de DRX montrent la perte des pics associés à la couche photoconductrice d'InGaAsP lors de la phase amorphe et la réapparition de ceux-ci une fois le recuit complété.

Les mesures DRX montrent une évolution entre la phase amorphe (a) et la phase polycristalline (b) qui est retrouvée lors d'un RTA de 500°C. Les pics qui apparaissent dans les mesures DRX pour l'échantillon amorphe proviennent du substrat d'InP. Une fois la recristallisation effectuée, les pics du quaternaire sont retrouvés (figure 3.4(b)). Les plans cristallins associés à ces pics témoignent d'une configuration cubique zinc blende [39].

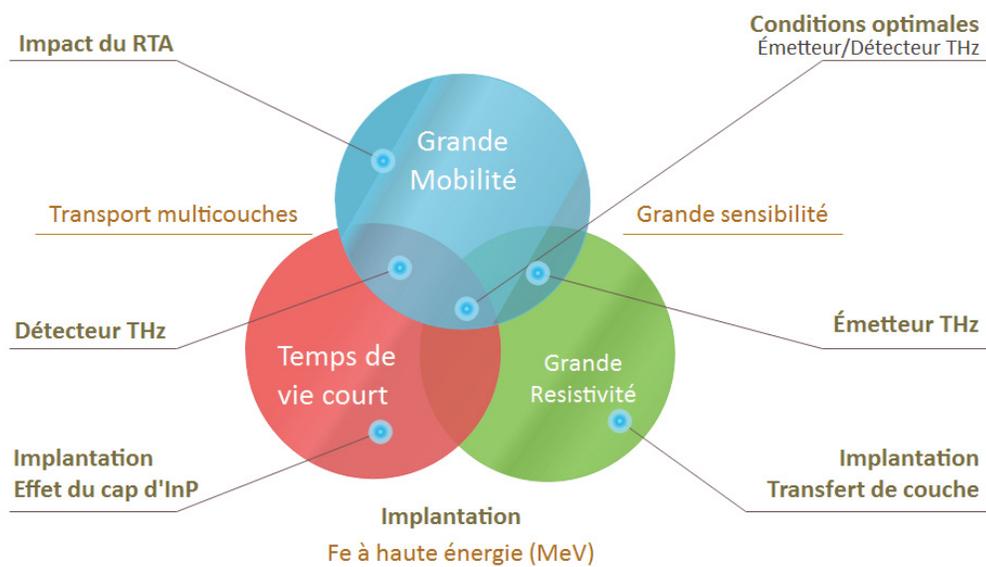
Les mesures de transmission optique montrent que le seuil d'absorption via des transitions

interbandes est plus abrupte dans le cas du matériau "tel que crû". Ces mesures représentent le rapport entre le spectre de transmission à travers l'échantillon et le spectre de la lampe blanche pour chacune des longueurs d'ondes. Dans le cas du matériau implanté, les pertes de transmission optique diminuent sur toute la plage de longueur d'onde de la lampe blanche utilisée pour ces mesures. Ceci peut être causé par une diffusion plus grande de la lumière par les défauts présents dans la phase amorphe. Pour des énergies de photon inférieures au gap du semi-conducteur, le saut abrupt lié à la diminution de l'absorption interbandes n'est plus visible. Ceci est probablement dû au fait que les bandes d'énergie s'élargissent en présence du désordre pour donner lieu à des états localisés dans la bande d'énergie normalement interdite du semi-conducteur cristallin. Après le RTA, les pertes de transmission optique redeviennent comparables à celles du matériau cristallin pour des énergies de photon  $> E_{\text{gap}}$ . Cependant, pour des énergies de photons  $< E_{\text{gap}}$ , le niveau de pertes de transmission optique diffère de celui du matériau cristallin. Ce comportement suggère que le matériau polycristallin formé après recuit contient encore des états localisés dans le gap du semi-conducteur, ce qui contribue à l'absorption optique résiduelle.

À la longueur d'onde de 1550 nm, la perte de transmission dans l'échantillon quaternaire est de  $\sim 6$  dB. L'encart de la figure 3.4(c) montre le facteur d'absorption des différents échantillons étudiés en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. De plus, à cette même longueur d'onde de 1550 nm, l'absorption optique pour le quaternaire se situe aux environs de  $\sim 50\%$  ce qui est un facteur limitant pour l'intégration des dispositifs THz. Une perte supplémentaire des photons provenant de l'impulsion laser causée par la réflexion du laser sur les différentes interfaces de 27% est également présente.

L'ingénierie du matériau se fait à partir de la croissance des matériaux jusqu'au dépôt métallique des électrodes photoconductrices. Pour faciliter les manipulations, entre l'étape de la croissance et de l'implantation, la gaufre contenant le matériau photoconducteur est collée, à l'aide d'une cire, sur une gaufre de Si. L'étape de l'implantation requiert, en effet, un collage avec de la graisse à vide, ce qui peut endommager la surface, d'où l'emploi d'une gaufre de manipulation. Une fois l'implantation effectuée, la gaufre est préparée pour le RTA. Cette dernière est décollée de la gaufre de Si sur une plaque chauffante à 70°C. Cet échauffement n'a pas d'effet sur la recristallisation de la gaufre puisque la température n'est pas élevée. La gaufre est ensuite transférée dans un bain d'acétone chaud (65°C) pour enlever toute trace de la cire. Une clive sur la gaufre est ensuite réalisée, afin d'obtenir plusieurs échantillons.

Le diagramme de la figure 3.5 illustre les étapes cruciales effectuées sur les matériaux pour obtenir des émetteurs et des détecteurs THz adéquats en commençant par l'implantation des couches jusqu'aux dispositifs eux-mêmes. Certains compromis ont été nécessaires afin d'optimiser les performances des émetteurs et des détecteurs. De façon générale, l'implantation ionique augmente la résistivité de la couche active des dispositifs et diminue le temps de vie et la

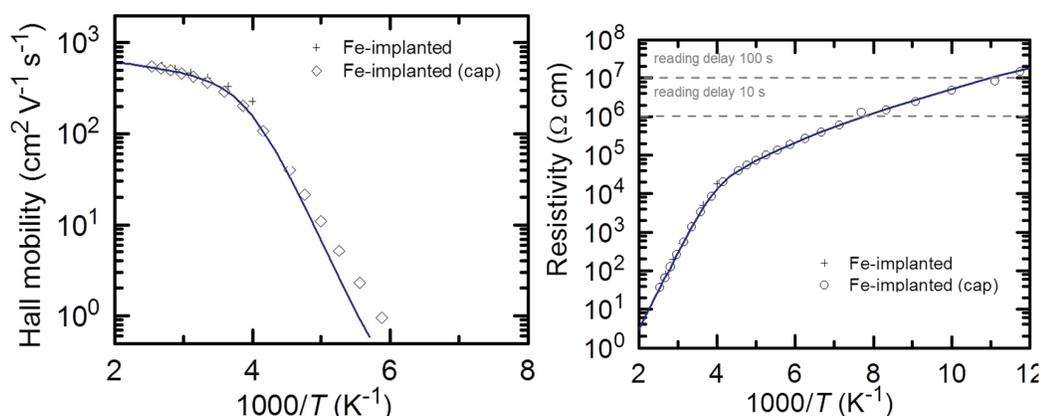


**Figure 3.5** Les éléments clés requis pour le développement d'une antenne photoconductrice, et les trois principales caractéristiques du matériau avec les étapes principales de fabrication.

mobilité des photoporteurs. La diminution de mobilité est néfaste pour la sensibilité de deux types de dispositifs. Pour restaurer partiellement la mobilité des photoporteurs, un procédé de recuit est utilisé. Toutefois, la température et le temps de recuit doivent être limités de façon à maintenir un temps de vie des photoporteurs suffisamment court pour conserver la détectivité ultrarapide (bonne largeur de bande du détecteur). Les performances optimales pour le détecteur se situent dans la zone d'intersection entre une bonne mobilité et un temps de vie court, tandis que les performances optimales pour l'émetteur se situent plutôt dans la zone d'intersection entre une grande résistivité et une bonne mobilité. Dans le cas d'une utilisation d'un même matériau photoconducteur pour les deux types de dispositif, ce qui a été fait pour le spectromètre THz développé dans le cadre de ce travail, les performances optimales se situent dans la zone d'intersection entre ces trois caractéristiques recherchées. Cette zone est un compromis des caractéristiques des émetteurs et des détecteurs afin d'optimiser un seul matériau et réduire ainsi les coûts de fabrication de dispositifs THz compacts.

Le matériau quaternaire, après la croissance, a une mobilité de Hall de  $\mu_H \sim 2900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et une résistivité de  $0.08 \text{ } \Omega\text{cm}$  [40].

La figure 3.6 montre les résultats des mesures de transport effectuées entre 100 et 400 K sur les échantillons implantés et recuit à  $500^\circ\text{C}$ . Le graphique de gauche montre les valeurs



**Figure 3.6** Mobilité de Hall (image de gauche) et résistivité (image de droite) du matériau quaternaire après implantation ionique et recuit à 500°C, pendant 30 sec. Images gracieusetés d'André Fekecs.

de la mobilité Hall et celui de droite les valeurs de la résistivité, en fonction de l'inverse de la température (ou  $1000/T$  en  $K^{-1}$ ). Dans les deux graphiques, un changement de régime autour de  $T = 250$  K (ou  $1000/T = 4$   $K^{-1}$ ) est visible.

Pour ce qui est de la mobilité de Hall, l'image de gauche de la figure 3.6 présente les deux régimes pour le cas du matériau recristallisé. À haute température, la mobilité est maintenue dû au transport par les bandes. Plus la température diminue, plus la mobilité décroît témoignant du transport par saut qui s'effectue par effet tunnel et qui supprime la mobilité des porteurs. Par ailleurs, comparativement au matériau quaternaire après la croissance qui présente une mobilité de Hall de plus de  $3000$   $cm^2V^{-1}s^{-1}$ , une chute nette de la mobilité est observée à température pièce pour les échantillons implantés et recuits, pour atteindre une valeur de  $\mu_H \sim 300$   $cm^2V^{-1}s^{-1}$ .

Pour ce qui est de la résistivité, à des températures plus hautes que 250 K, le matériau est dans un régime d'activation des niveaux profonds dû à l'implantation qui se traduit par une diminution exponentielle de la résistivité. En fonction de la température, deux comportements qui peuvent être associés à un transport mixte dans une bicouche sont présents. À haute température, le transport ressemble à un transport par bandes attribuable à la fonction de conduction dans les défauts du substrat monocristallin avec une énergie d'activation de 0.33 eV. À basse température, un autre régime de conduction à faible mobilité s'installe et il est cohérent avec un transport par sauts avec une température caractéristique de 83 K. La couche sacrificielle d'InP (couche de cap) a été décapée après le recuit afin d'éliminer la contribution du transport parallèle pouvant survenir dans cette couche de surface qui est contaminée en atomes de carbone et en défauts complexes liés au déplacement des atomes (désorption du P) durant le recuit. La mesure de

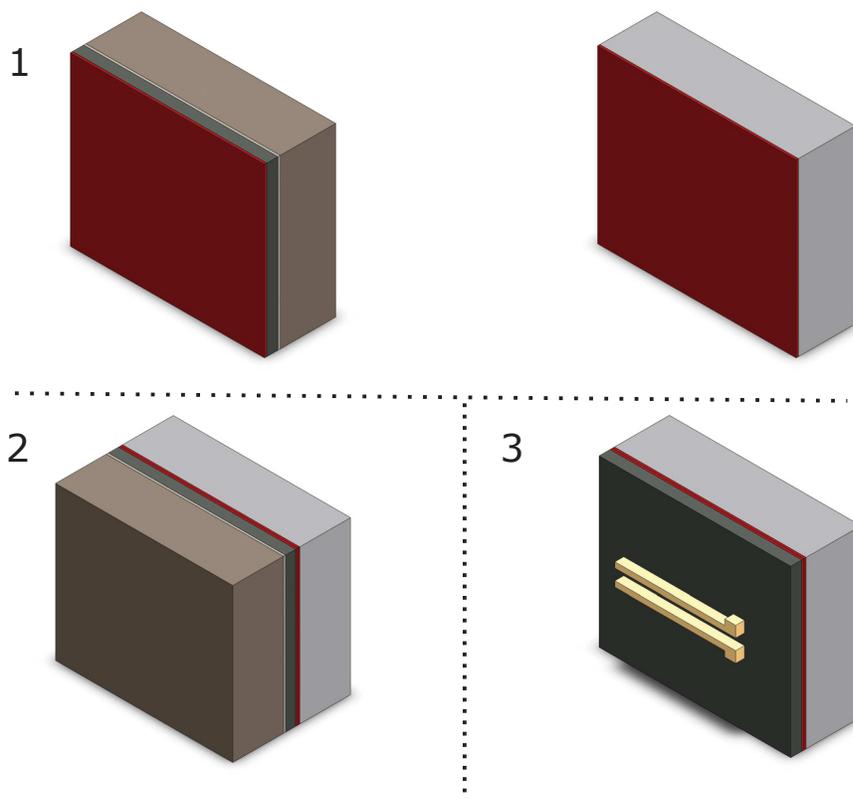
Hall est une métrique incomplète en ce sens qu'elle ne peut représenter le comportement de la photoconductivité à température pièce puisque cette dernière se trouve dans un tout autre canal de conduction.

Dans ces conditions et en présence d'une structure dont la résistivité change en fonction de la profondeur, il est difficile de quantifier la contribution des divers canaux de conduction, soit celle associée au transport dans la couche quaternaire active versus celle associée au transport dans la couche enterrée et non-endommagée de l'InP. En présence de ces deux canaux de conduction, la conduction dans l'InP aurait tendance à augmenter la valeur de la mobilité déduite de ces mesures. La mobilité pertinente pour le fonctionnement des dispositifs THz est plutôt reliée à celle de la couche de surface où les photoporteurs sont générés. Dans tous les cas, cette dernière est  $< 300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 300 K.

Finalement, avec une optimisation du RTA menée par le groupe, un temps de vie de 0.4 ps a été obtenue par le biais d'analyse de courbes de réflectivité différentielle résolue en temps pour une série d'échantillons quaternaires avec différents RTA [40]. En somme, pour de faible RTA, les pièges profonds contribuent à la capture des porteurs de charge ce qui se traduit par un temps de vie court. À l'opposée, pour des RTA élevées, l'ordre cristallin est rétabli et le temps de vie des porteurs devient plus long. Un compromis à faire pour optimiser les caractéristiques d'une paire émetteur/détecteur fabriquée sur le même type de matériau consiste à choisir une température de RTA de 500°C: ce qui donne une mobilité de Hall de  $\mu = 300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , une résistivité de 1000  $\Omega\text{cm}$  et un temps de vie de  $\tau \sim 0.4 \text{ ps}$ . Pour ce qui est du temps de vie des photoporteurs, bien que ce ne soit pas le temps de vie le plus court, le choix de prendre un matériau plus résistif auquel il est possible d'appliquer un plus grand voltage est plus important qu'un temps de vie court [12].

Certains échantillons ont subi des étapes de microfabrication supplémentaires. L'une de ces étapes est la gravure humide pour retirer le cap d'InP. Ce procédé ne peut être appliqué qu'aux échantillons quaternaires puisqu'eux seuls possèdent une couche sacrificielle. Cette gravure est nécessaire car lors du recuit, la désorption du phosphore par la face avant du dispositif vient polluer cette couche sacrificielle.

Il est également possible de retirer le substrat d'InP, afin de s'affranchir de la conduction parallèle pouvant survenir dans ce matériau. Pour ce faire, il est possible d'utiliser une technique qui consiste à assembler les deux gaufres à l'aide d'une résine. La figure 3.7 schématise les étapes à suivre pour faire un tel changement de substrat. Les étapes de transfert consistent essentiellement à coller la couche photoconductrice sur le nouveau substrat plus résistif, tels que le quartz et le Si-HR (haute résistivité). Les matériaux quaternaires doivent donc passer par le même processus que les matériaux décapés pour enlever la couche d'InP sacrificielle. Les



**Figure 3.7** Les étapes du transfert de substrat par collage de résine. L'étape 1 présente l'échantillon original à gauche avec une couche de résine (rouge) ainsi que le nouveau substrat à droite avec une couche de résine. Pour l'étape 2, les deux échantillons sont collés résine contre résine. À l'étape 3, après une gravure humide et la microfabrication, le matériau photoconducteur est transféré de même qu'un dépôt métallique définissant les électrodes d'une antenne photoconductrice.

échantillons sont immergés dans un mélange HCl:H<sub>2</sub>O (3:2) pendant 45 secondes ce qui enlève la couche d'InP et la mince couche de carbone obtenue lors de l'implantation. Par la suite, les échantillons sont placés dans un four à 100°C pendant 30 minutes. La face avant du matériau photoconducteur et la face avant du nouveau substrat sont recouvertes de résine SU8. Un collage sous pression à 100°C pendant 20 minutes est alors effectué. Pour un échantillon de 1×1 cm, 2.2 kg sont déposés sur le matériau afin de s'assurer du bon contact entre les deux gaufres. Le choix et l'utilisation de la résine de collage sont très importants puisqu'il ne faut pas que celle-ci soit conductrice. De plus, il faut que la résine soit d'une bonne capacité à dissiper la chaleur sans quoi il y a un risque de détruire toute la couche. Avec ce transfert de substrat, pour les échantillons ternaires il y a une hausse de résistance pour les deux types d'implantation. Pour une même géométrie d'antenne, la résistance passe de quelques kΩ à plus d'une centaine de kΩ.

Pour les échantillons quaternaires, il n'y a qu'une légère hausse de résistance pour des géométries d'antenne comparables.

Dans le cadre de la présente étude, des dispositifs ont été fabriqués sur les couches actives crues sur le substrat d'origine ou transférées sur un autre substrat. Le tableau 3.2 résume les différentes structures étudiées. Le choix de ces structures sera décrit plus en détails dans les deux prochains chapitres.

**Table 3.2** Substrats pour dispositifs THz

Couche active	Susstrat	cap d'InP
Quaternaire:Fe	InP	Oui
Quaternaire:Fe	InP	Non
Quaternaire:Fe aminci	InP	Non
Quaternaire:Fe	Quartz	Non
Quaternaire:Fe	Si-HR	Non
Ternaire:Fe	InP	Non
Ternaire:Fe+P	InP	Non
Ternaire:Fe	Quartz	Non
Ternaire:Fe+P	Quartz	Non

## 3.2 Antennes photoconductrices

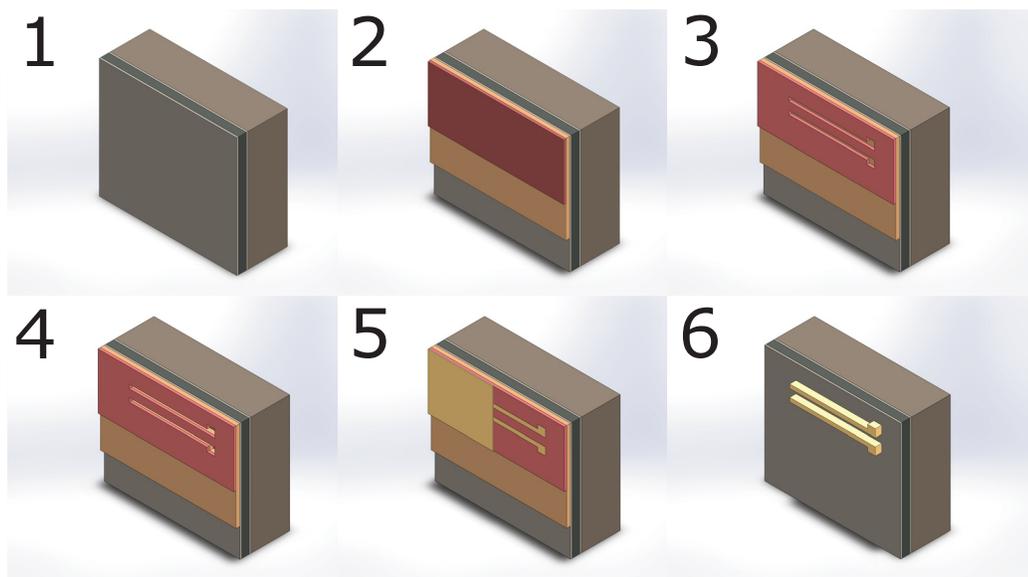
Une fois que l'échantillon a subi le RTA de 500°C et que les éléments clés sont atteints pour rendre l'échantillon intéressant pour le THz, la bonne géométrie d'antenne pour le dépôt métallique doit être sélectionnée. Des antennes photoconductrices ont été fabriquées sur les différentes gaufres traitées par implantation et recuit. Après implantation, des mesures de rétrodiffusion de Rutherford [49] ont montré que la couche de surface était contaminée au carbone, à un niveau de l'ordre de  $2.5 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$ . La gaufre F698, qui est la gaufre principale utilisée pendant le projet contenant le matériau quaternaire, a donc subi une graphitisation lors de l'implantation dû à des saletés rémanentes dans l'enceinte de la machine d'implantation. Pour enlever cette couche, un traitement de décentrage au plasma (plasma ashing) a été réalisé. À cette étape, il est possible, dans le cas des matériaux quaternaires, de procéder à une gravure humide (HCl 3:2 pour 45 sec)

pour enlever le cap d'InP. Dans le cas des gaufres des matériaux ternaires, I673 (implanté Fe) et I674 (implanté Fe et P), un simple traitement de gravure au plasma a été effectué afin d'enlever les traces de contaminants présentes sur leur surface.

En pratique, les gaufres sont clivées à l'aide d'une pointe au diamant afin d'obtenir des échantillons carrés de  $1\text{ cm}^2$ . Les différentes antennes sont par la suite fabriquées sur ces échantillons. Les géométries d'antennes sont conçues par le logiciel de dessin vectoriel AutoCad. Par la suite, les dessins sont transférés et convertis dans le logiciel de l'appareil de photolithographie (Système de photolithographie par écriture directe, Intelligent Micro Patterning, SF-100 XPress). Un étalement de deux résines (LOR5A et S1813) est nécessaire pour la suite du procédé. L'utilisation de deux résines s'explique par l'épaisseur importante de métaux évaporés ainsi que la facilité à enlever le reste du métal par la suite, sans endommager la surface. Ayant accès à un système de photolithographie sans masque, il est possible de changer et de reconfigurer les dessins jusqu'à une résolution de  $5\mu\text{m}$ . La conception de différentes géométries d'antennes peut être réalisée de façon successive sur un même échantillon. Après l'étape de photolithographie, un développement de 5 minutes dans le MF319 suivi d'un rinçage à l'eau est effectué pour enlever toute trace de résine. Un traitement plasma et un trempage dans le BOE (buffered oxide etch qui est un mélange de HF et d'eau) sont requis avant l'évaporation métallique.

Des électrodes métalliques sont ensuite déposées dans les ouvertures faites dans la résine. Durant l'évaporation, un dépôt de Ni, Ge et Au totalisant six couches métalliques, est effectué afin d'obtenir des contacts ohmiques [47]. Après l'évaporation, les échantillons sont traités dans un bain de solution pour soulèvement (Remover1165 à  $65^\circ\text{C}$ ) afin de retirer l'excédent métallique. Une fois les dispositifs prêts, ils sont soudés (fils d'aluminium ou d'or) au PCB (circuit imprimé de l'anglais *printed circuit board*) qui s'insère dans le support du banc optique (section 3.4). La figure 3.8 illustre les principales étapes de la manipulation des échantillons depuis le RTA jusqu'à la métallisation. Tous les détails de la fabrication d'une antenne photoconductrice à partir de l'épitaxie d'origine se retrouvent dans le tableau de l'annexe B.

Les géométries spécifiques d'antennes seront abordées au chapitre 6, qui traite de l'influence de ces dernières sur l'optimisation d'un spectromètre THz avec des matériaux photoconducteurs à faible gap. Toutefois, la figure 3.9 schématise les principales géométries d'antennes qui ont été étudiées dans le cadre de la présente étude.

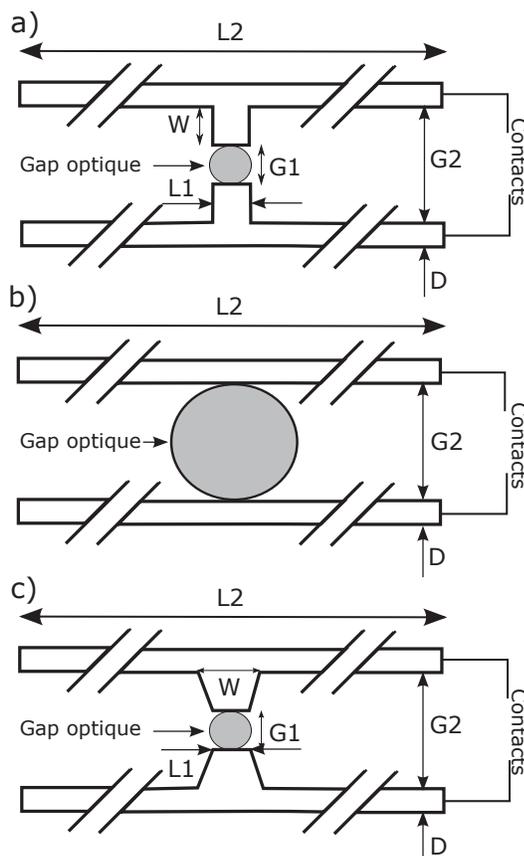


**Figure 3.8** Les étapes de microfabrication des antennes photoconductrices. L'étape 1 représente l'étape de croissance et d'implantation de différents matériaux. En 2, l'étalement successifs de deux résines suivies de la photolithographie, 3, et du développement, 4. Finalement, un dépôt métallique est effectué, 5, avec un soulèvement qui définit les antennes photoconductrices, 6.

### 3.3 Intégration des dispositifs

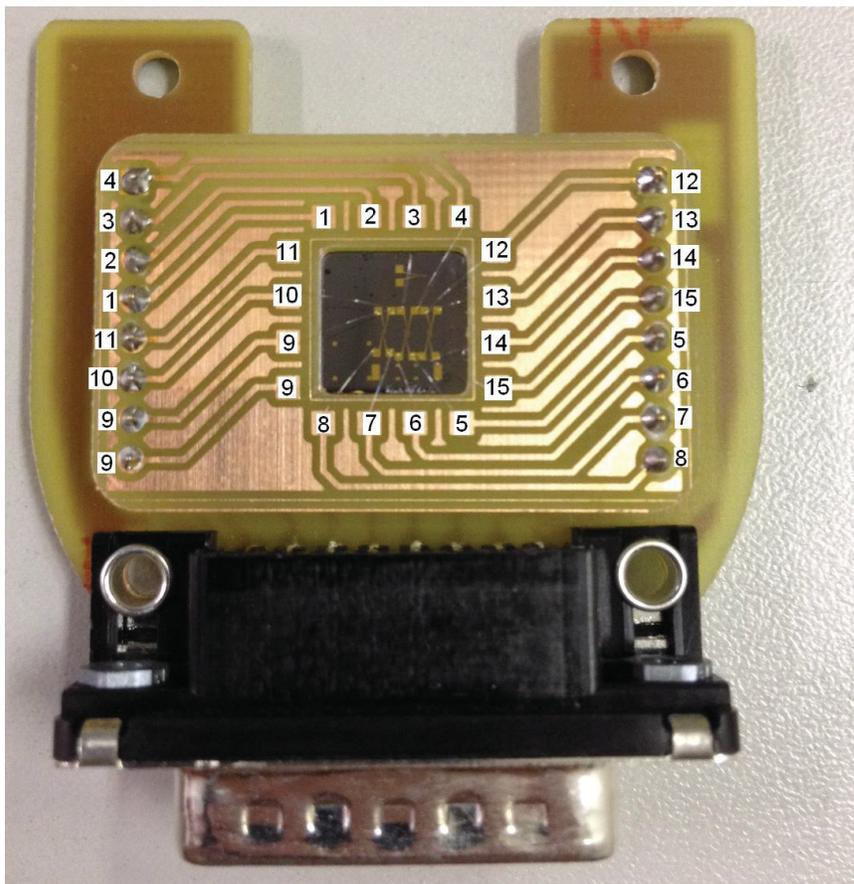
Dans une perspective de déterminer les caractéristiques de différentes antennes photoconductrices, il est important d'optimiser le montage de sorte que plusieurs paramètres des antennes puissent être mesurés dans un court laps de temps de manière efficace. Pour ce faire, une évolution entre différents supports d'antennes a été réalisée.

Dans le cadre de ce projet, un support de dispositif intégrant un PCB a été conçu sur mesure, qui fait office d'intermédiaire entre les échantillons et les contacts électriques. Ce support, figure 3.10, possède 15 plots de soudure qui peuvent accommoder jusqu'à 7 antennes par échantillon. En plus, la forme et la dimension de l'enclave arrière permettent, en pratique, d'y insérer une lentille de Si et de positionner celle-ci au centre de chacune des antennes à l'aide d'un bras de déplacement en XY. Ce nouveau PCB s'emboîte dans un support qui possède une connectivité pouvant répondre à tous les plots branchés. L'échantillon est solidement fixé sur le PCB et la lentille pousse sur la face arrière de celui-ci, ce qui assure un bon contact substrat-lentille sans coin d'air. De plus, il est possible, d'interchanger les échantillons sans démonter le support et sans refaire un alignement supplémentaire sur la lentille de Si qui reste à la même position. La figure 3.11 montre le dispositif optique complet sans la lentille de Si et sans l'échantillon.



**Figure 3.9** Les différentes géométries d'antennes avec toutes les longueurs qui peuvent être optimisées. En (a), l'antenne en H, avec un gap optique très petit, de l'ordre du  $\mu\text{m}$  avec une petite région active. En (b), l'antenne coplanaire est l'antenne avec le plus grand gap optique,  $\sim 10 \mu\text{m}$  à  $120 \mu\text{m}$ . En (c), l'antenne bow-tie, qui s'apparente à l'antenne en H en réduisant les effets de bords avec des coins moins abruptes.

Étant très compact, il n'y a pas d'inconvénient majeur à l'utiliser à l'horizontale ou à la verticale, selon le type d'antenne à analyser. L'un des avantages de ce support est l'accès à un trajet optique sans obstruction entre la lentille du microscope et la lentille arrière de Si: les fils de micro-soudure sont courts et hors de l'axe optique. Avec ce montage, il est possible d'utiliser des lentilles de microscope avec une distance de travail très petite (de l'ordre du millimètre) et une ouverture numérique plus grande (ce qui permet une plus faible taille de faisceau sur l'antenne). La réalisation de ce support a permis d'étudier beaucoup plus facilement un grand nombre d'antennes, et ce dans les mêmes conditions d'excitation et d'alignement laser.

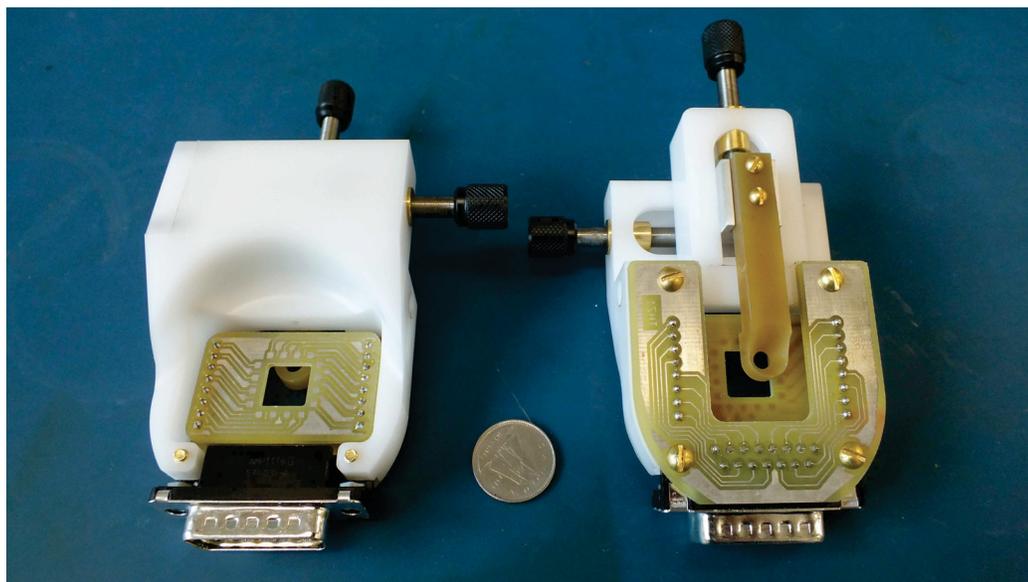


**Figure 3.10** Le support personnalisé pour les dispositifs photoconducteurs.

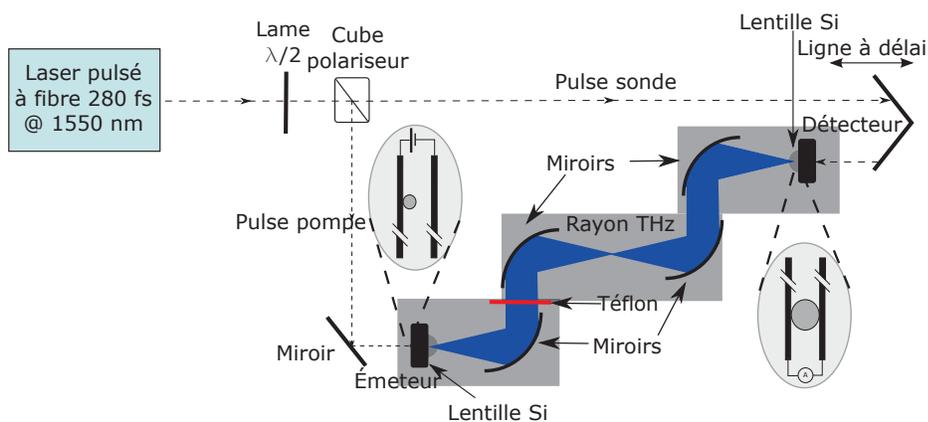
### 3.4 Banc optique et spectromètre THz

Cette section décrit le banc de spectroscopie THz dans le domaine temporel, utilisé pour la caractérisation des dispositifs étudiés.

Afin d'arriver à un montage THz sous atmosphère contrôlée, il est important de comprendre les dispositifs mis en place sur le banc optique. Dans le chapitre 1, il a été question du principe d'émission et de détection THz. La question de la vapeur d'eau qui présente quelques raies d'absorption importantes dans la gamme 0.5 à 3 THz ce qui peut éventuellement nuire aux mesures, a été mentionnée. Pour se défaire de cette limitation, le montage dans lequel le rayonnement THz se propage est confiné dans une enceinte de verre acrylique (plexiglas) pouvant être purgée à l'azote sec. Des fenêtres optiques en verre sont ajoutées à l'enceinte aux endroits appropriés pour le couplage aux faisceaux optiques de pompe et de sonde. Le schéma du montage de spectroscopie THz mis en place est illustré à la figure 3.12. La région grisâtre délimite le



**Figure 3.11** Le nouveau support et PCB pour les échantillons photoconducteurs.



**Figure 3.12** Le montage de caractérisation dans le but de réaliser de la spectroscopie THz dans le domaine temporel.

contour de l'enceinte de verre acrylique, dans lequel le rayonnement THz se propage. Cette enceinte est purgée à l'azote sec afin de limiter l'absorption par la vapeur d'eau. Des fenêtres optiques sont ajoutées aux endroits appropriés pour l'entrée des faisceaux optiques de pompe et de sonde. Les antennes photoconductrices présentes dans l'enceinte sont également identifiées.

Le faisceau laser est d'abord séparé en deux faisceaux à l'aide d'une lame demi-onde et d'un cube séparateur de polarisation. L'orientation de la lame permet d'ajuster la fraction de l'intensité lumineuse dirigée dans chacune des branches optiques du montage soit celle du faisceau

d'excitation sur l'émetteur, soit celle du faisceau d'échantillonnage (ou de sonde) sur le détecteur. Le faisceau dans le trajet d'excitation frappe un miroir pour ensuite être dirigé vers une lentille de microscope. Le choix de la lentille de microscope est important, car celle-ci détermine la taille du spot d'excitation sur l'antenne émettrice. Le trajet du faisceau sonde inclut le passage dans une ligne à délai qui permet un échantillonnage point par point de l'impulsion THz. Par la suite, un jeu de miroirs redirige le faisceau jusqu'à l'antenne de détection. Encore une fois, le faisceau passe par une lentille de microscope avant d'être focalisé sur l'antenne. Une plaque de téflon, transparente dans la gamme THz et bloquante dans le proche infrarouge, est utilisée pour bloquer tout résidu des faisceaux à 1550 nm, non absorbés par les dispositifs d'émission et de détection.

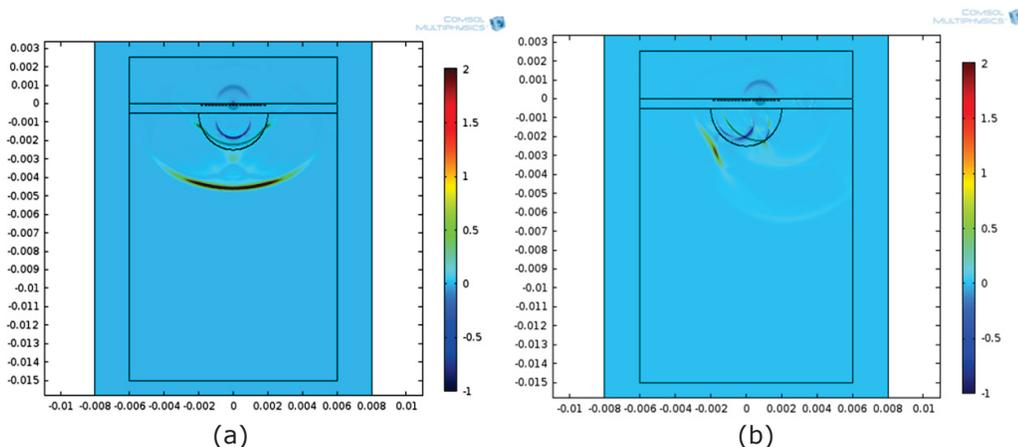
Dans ce montage, l'alignement des deux faisceaux laser est critique. Une combinaison de miroirs et de diaphragmes est utilisée afin d'ajuster le pointé (vertical et horizontal). Un bon alignement est obtenu lorsque ces deux faisceaux sont parfaitement colinéaires sur tout le trajet du montage (à partir du cube séparateur). Cet ajustement se fait en absence des dispositifs. Lorsque cette prouesse d'alignement est réalisée, les deux antennes sont mises en place.

Les supports d'antennes sont alors déplacés pour que la tache de focalisation des faisceaux optiques soit centrée sur l'espace inter-électrodes. Un bon alignement nécessite aussi que l'axe optique des objectifs de microscope et des lentilles de silicium coïncident. Pour réaliser ceci, l'antenne d'émission doit être positionnée en premier puisqu'elle a la plus grande distance inter-électrodes. Elle est donc la plus facile à aligner. Les antennes utilisées présentent une chute de résistivité sous éclairage. En se fiant sur la valeur de résistance, il est alors possible de trouver l'emplacement de l'antenne sur l'échantillon. Ensuite, il faut placer l'antenne de détection, et répéter sensiblement les mêmes étapes d'alignement. Une fois que l'antenne de détection est bien alignée avec le faisceau laser en détectant la chute de résistivité, il est possible de procéder à l'alignement des lentilles de Si. Ces dernières se trouvent accolées à la face arrière de chacun des substrats des dispositifs. Dans un premier temps, le détecteur et la plaque de téflon peuvent être enlevés afin d'ajuster la lentille de Si accolée sur l'émetteur de façon à ce que le faisceau sonde frappe le sommet de cette lentille. Le même type d'alignement peut être répété pour ajuster la position de la lentille de Si accolée à la face arrière du détecteur: c'est alors le faisceau d'excitation qui est requis sans émetteur et plaque de téflon. La dernière étape d'alignement consiste alors à remettre tous les composants en place et à optimiser finement la position des lentilles de Si afin de maximiser le signal THz détecté, à la position correspondant au maximum de la trace (position fixe de la ligne à délai). Il faut se méfier de ce dernier alignement car des déplacements trop grossiers de ces lentilles peuvent modifier le parcours optique et faire en sorte que le maximum de la trace THz se déplace. Une fois cette dernière manipulation complétée, le système est optimisé et opérationnel.

La distribution spatiale du rayonnement THz émis dépend de la taille du faisceau d'excitation,

de la géométrie des antennes et du gradient d'indice aux interfaces matériau photoconducteur/air. Le profil d'émission des ondes basses fréquences est plus étalé dans l'espace. Il est toutefois possible de collecter ces basses fréquences jusqu'à typiquement 0.1 THz, grâce aux lentilles de Si et au large diamètre des miroirs paraboliques du montage de spectroscopie. Une simulation par le logiciel COMSOL révèle que l'emplacement de la lentille de Si accolée à la face arrière du substrat de l'antenne émettrice est assez critique pour le profil du front de propagation du paquet d'ondes THz, comme en témoigne la figure 3.13.

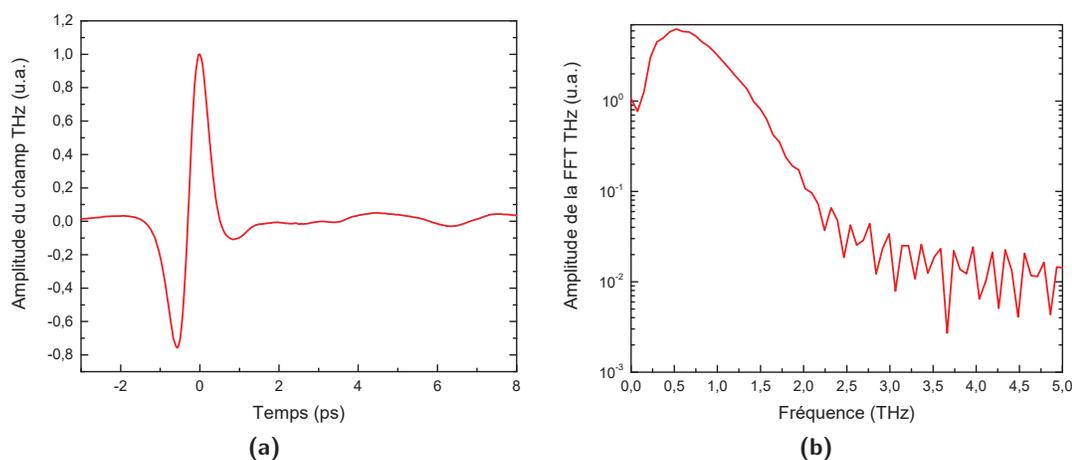
Un système de quatre miroirs paraboliques hors-axe sert à propager le paquet d'ondes THz jusqu'au détecteur. Cette configuration à 4 miroirs paraboliques est dite de type  $f-2f-f$  avec  $f$  la distance focale. Elle permet de placer un échantillon directement au point focal entre le deuxième et le troisième miroir, pour des mesures de spectroscopie d'absorption THz et des mesures pompe optique - sonde THz (POST).



**Figure 3.13** Simulations COMSOL de l'effet de la position de la lentille de Si. En (a), la lentille centrée par rapport au rayonnement THz. En (b), la lentille est décentrée par rapport au rayonnement THz ce qui accentue la diffraction à l'interface matériau/air et tout le rayonnement est perdu à champ lointain. Simulations réalisées avec Volodymyr Kyrytsya.

L'appareillage utilisé pour obtenir les traces THz doit être sélectionné de façon à ne pas injecter de bruit additionnel dans le système. Effectivement, le signal recueilli est assez faible et par conséquent, peut être facilement noyé par diverses sources de bruit électronique et mécanique. Une source de haute tension est utilisée pour appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes de l'antenne d'émission. La tension appliquée est constante. La mesure du courant se fait par un pré-amplificateur provenant de Stanford Research Systems. Une ligne à délai est utilisée pour relier ces mesures à l'emplacement de la trace et échantillonner, point par point, l'amplitude du champ électrique de l'impulsion THz. Le courant généré au niveau de

l'antenne de détection est d'abord pré-amplifié et converti en tension à l'aide d'un amplificateur de type trans-impédance (modèle SR570 de Stanford Research Systems). À même les réglages de l'appareil, un filtre passe-bande 6 dB autour de la fréquence du hacheur mécanique, de 300 Hz à 3 kHz, est utilisé avec un gain d'amplification de 2nA/V. Le signal en tension est ensuite envoyé vers un amplificateur synchrone (modèle SR 830 de Stanford Research Systems). Le signal est modulé à l'aide d'un hacheur mécanique qui se situe dans le trajet pompe. Celui-ci sert de fréquence de référence pour l'amplificateur synchrone. À même les réglages de cet appareil, les filtres coupe-bande à 60Hz et à 120Hz sont activés ainsi que le filtre bande-bande de 24 dB autour de la fréquence du hacheur. Une constante de temps d'intégration du signal de 300 ms est utilisée. Les contacts électriques sur l'antenne sont flottants afin de limiter le bruit pouvant provenir de la ligne de masse. Une fois le banc optique et l'appareillage consolidé, tous les éléments sont réunis afin d'obtenir un spectromètre THz efficace. Une trace THz typique obtenue grâce à ce



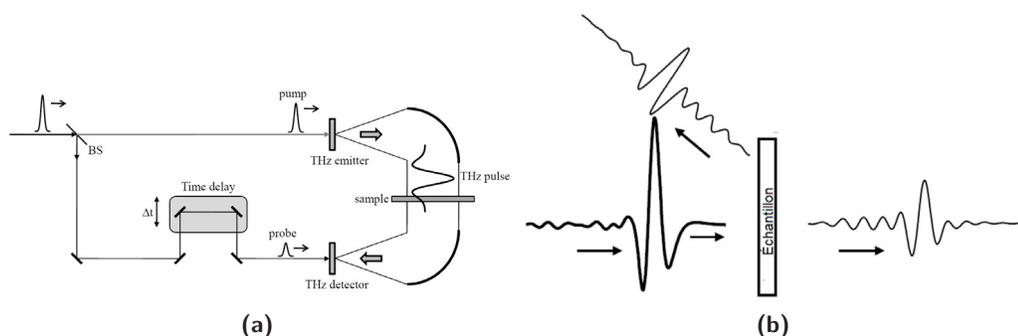
**Figure 3.14** Trace (a) et contenu en fréquence (b) du champ électrique dans la gamme THz provenant d'une paire d'antennes photoconductrices à faible gap InGaAsP couplé à un laser de 1550 nm.

nouveau montage est illustrée à la figure 3.14. Le spectre en fréquence de cette impulsion THz, obtenu par transformée de Fourier, est illustré à la figure 3.14b. Les spécifications de ce type de spectromètre, en termes de largeur de bande et de rapport signal sur bruit au niveau de la trace temporelle et du spectre, sont données au chapitre 6.

Grâce à l'ingénierie du matériau, la conception des antennes et l'intégration dans le montage optique, il a été possible de développer un spectromètre THz avec une paire d'antennes photoconductrices émetteur/détecteur couplée à une source compacte à fibre optique émettant des impulsions laser à 1550 nm.

### 3.5 Principe des mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel

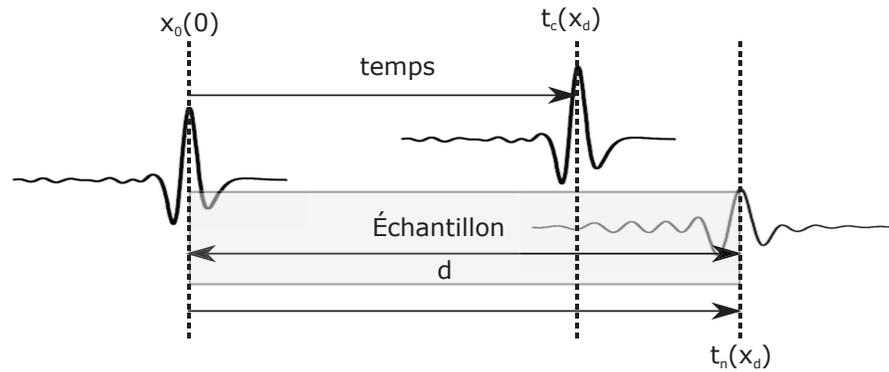
Le banc THz principal utilisé pour ces travaux de thèse permet de réaliser des mesures d'absorption THz grâce une technique dite de spectroscopie dans le domaine temporel. C'est une technique non-destructive et sans contact électrique. À l'aide de la réponse impulsionnelle, dans la gamme des fréquences THz, d'une couche semi-conductrice et de la transformée de Fourier de cette réponse impulsionnelle, il est possible de déterminer le comportement en fréquence de l'absorption de cette couche, qui est directement liée à sa conductivité complexe. L'ajout d'une pompe optique et d'une ligne à délai supplémentaire permet d'étudier la dynamique des phénomènes de conduction de recombinaison/capture des porteurs générés par l'impulsion laser pompe.



**Figure 3.15** Montage typique de spectroscopie d'absorption THz (a) et un agrandissement dans la zone où le paquet d'ondes peut être utilisé à des fins de spectroscopie en configuration de réflexion ou de transmission (b).

Le montage de spectroscopie d'absorption THz est schématisée sur la figure 3.15a. Ce montage correspond à une configuration en transmission. Toutefois, en orientant le faisceau THz incident à un angle donné, il est possible de réaliser de la spectroscopie THz en configuration de réflexion. Le principe de cette technique repose sur la mesure du changement en amplitude et en phase du paquet d'ondes THz lors de sa traversée de l'échantillon. À partir des quantités complexes, la conductivité des porteurs peut être déterminée en comparant le champ transmis d'un échantillon à celui transmis sans échantillon. La figure 3.16 illustre quelques formes typiques d'impulsions THz obtenues après le passage à travers un matériau, ou simplement après la traversée d'une certaine distance dans le vide.

Pour un matériau diélectrique d'épaisseur connu ( $d$ ), l'indice de réfraction peut être estimé à partir de la mesure du décalage temporel du maximum du paquet d'ondes dans l'échantillon,



**Figure 3.16** Transmission de l'onde THz dans le vide (en haut) et dans un échantillon (en bas). Pour une même distance, le temps pour traverser une zone d'épaisseur  $d$  par les deux ondes n'est pas identique révélant l'épaisseur et l'indice de réfraction du matériau.

$t_n(x_d)$ , en fonction d'un paquet d'ondes se propageant librement dans l'espace,  $t_c(x_d)$ . La différence de temps entre les deux paquets d'ondes peut s'écrire comme:

$$\begin{aligned} t_n(x_d) - t_c(x_d) &= \frac{x_d}{v} - \frac{x_d}{c} \\ &= \frac{nd}{c} - \frac{d}{c} \\ &= \frac{d}{c}(n - 1) = \Delta t \end{aligned}$$

avec  $x_d = d$ . Il est supposé ici que les différentes composantes de Fourier de l'impulsion voyagent à la vitesse de phase, donnée par  $c/n$ . La dépendance en fréquence est ici implicite pour  $n(\omega)$ .

De la même manière, dans le domaine des fréquences, la spectroscopie d'absorption THz donne accès au coefficient d'absorption du matériau,  $\alpha$ , et à l'indice de réfraction,  $n$ . Les valeurs de ces deux paramètres sont obtenues à partir de l'analyse du signal THz après la traversée de l'échantillon (qui est directement proportionnel à l'amplitude du champ électrique),  $E_{\text{échantillon}}$ , et du signal THz de référence (qui est obtenu sans échantillon),  $E_{\text{référence}}$ . Le ratio de ces deux quantités est, en fonction du vecteur  $k$  dans l'échantillon et de l'amplitude du champ électrique

incident,  $E_0$  [50]:

$$\frac{E_{\text{échantillon}}(\omega)}{E_{\text{référence}}(\omega)} = \frac{E_0 e^{-ik(\omega)d}}{E_0 e^{-ik_0 d}} \quad (3.2a)$$

$$\frac{E_{\text{échantillon}}(\omega)}{E_{\text{référence}}(\omega)} = \exp[-id(k(\omega) - k_0)] \quad (3.2b)$$

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} + \frac{(\omega)(n'(\omega) - 1)}{c} - \frac{i\alpha(\omega)}{2} \quad (3.2c)$$

Puisqu'il est possible d'écrire les champs électriques sous forme d'une amplitude et d'une phase de la forme  $E(\omega) = Ee^{-ik(\omega)d} = Ee^{i\phi(\omega)}$ , il est possible d'obtenir les valeurs de  $n$  et  $\alpha$ , sans avoir recours aux relations de Kramers-Kronig [15, 51]:

$$\alpha(\omega) = 2\omega \frac{n''(\omega)}{c} \quad (3.3a)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{d} \ln[E_{\text{échantillon}}(\omega)/E_{\text{référence}}(\omega)] \quad (3.3b)$$

$$n(\omega) = n'(\omega) - in''(\omega) \quad (3.3c)$$

$$n(\omega) = 1 + c[\phi_{\text{échantillon}}(\omega) - \phi_{\text{référence}}(\omega)]/[\omega d] \quad (3.3d)$$

### 3.6 Détermination de la photoconductivité dans le matériau

L'ajout au montage de spectroscopie THz, d'un faisceau de pompe optique et d'une ligne à délai supplémentaire, permet d'effectuer des mesures de type pompe optique - sonde THz. L'absorption d'une impulsion laser par le matériau modifie la densité de photoporteurs en surface de cette couche photoconductrice ce qui affecte la transmission du faisceau sonde THz. Pour un délai pompe-sonde donné, les traces THz obtenues avec et sans pompe optique peuvent être utilisées afin de déterminer le comportement de la photoconductivité en fonction de la fréquence.

La détermination de ces courbes nécessite d'opter pour le bon modèle de transmission complexe du système étudié. Pour comprendre d'où provient la photoconductivité, il faut trouver et isoler la constante diélectrique complexe, ce qui est possible grâce aux équations de Maxwell. De cette manière, la photoconductivité des matériaux déposés sur des substrats épais peut être déterminée par les équations de continuités des champs électrique et magnétique aux interfaces.

L'onde électromagnétique se propage dans la direction z comme suit:

$$\vec{k} = k\hat{z} \quad (3.4a)$$

$$\vec{E} = E_0 e^{i(k_z z - \omega t)} \hat{x} \quad (3.4b)$$

$$\vec{B} = B_0 e^{i(k_z z - \omega t)} \hat{y}. \quad (3.4c)$$

Dans l'espace des fréquences, avec  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ , les lois de Faraday (équation 1.6) et Ampère (équation 1.9) permettent d'obtenir les expressions suivantes:

$$i\vec{k} \times \vec{E} - i\omega\vec{B} = 0 \Rightarrow k = \omega \frac{B_0}{E_0} \quad (3.5a)$$

$$i\vec{k} \times \vec{B} = \mu_0(\vec{J} - i\omega\epsilon\vec{E}) \Rightarrow -ikB_0 = \mu_0 E_0(\sigma - i\omega\epsilon). \quad (3.5b)$$

À partir de ces deux dernières équations, il est possible de déterminer le vecteur d'onde.

$$\begin{aligned} k^2 &= i\omega\mu_0(\sigma - i\omega\epsilon) \\ &= i\frac{\omega^2}{c^2} \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \\ &= \frac{\omega^2}{c^2} \left( \epsilon_r + i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

En ce faisant, la constante diélectrique complexe devient:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (3.7)$$

La relation de dispersion permet de relier le champ électrique et le champ magnétique via la constante diélectrique complexe:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} = \frac{\omega}{c} n \quad (3.8)$$

Pour un matériau faiblement magnétique, il est possible de réécrire la loi de Faraday (équation 3.5a) dans l'espace des fréquences:

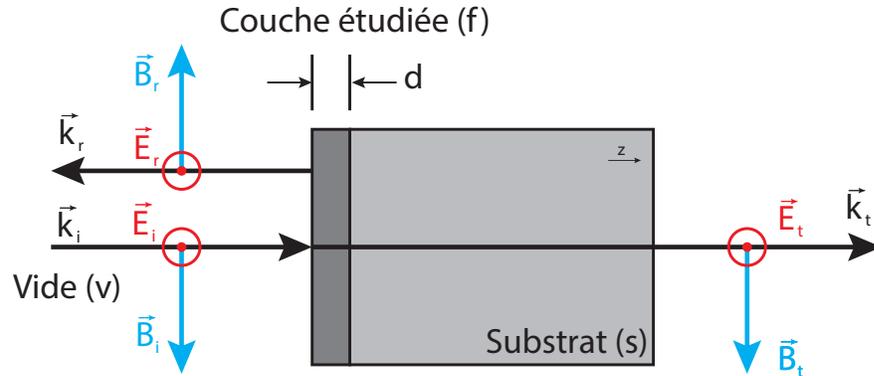
$$k\vec{E} = \mu_0\omega\vec{H} \quad (3.9a)$$

$$\frac{\omega}{c}n\vec{E} = \mu_0\omega\vec{H} \quad (3.9b)$$

$$\vec{H} = \frac{n}{\mu_0 c} \vec{E} = \frac{n}{Z_0} \vec{E} \quad (3.9c)$$

Dans le cas de la spectroscopie pompe optique - sonde THz, le faisceau incident arrive sur le matériau étudié de manière transverse. La figure 3.17 illustre le phénomène de réflexion et de transmission dans une telle situation. Les réflexions ne sont pas tenues en compte due à la grande

épaisseur du substrat face à la couche d'intérêt. Le champ électromagnétique induit un courant



**Figure 3.17** Onde EM incidente sur un échantillon. La couche étudiée est plus mince ( $d$ ) que le substrat ce qui élimine les réflexions. Le matériau est pris assez mince pour que le champ THz dans ce dernier soit indépendant de la distance en fonction de  $z$ .

surfactive:  $\vec{K} = d\vec{J} = d\sigma\vec{E}$ .

L'amplitude respective de chacune des trois ondes peut s'écrire en fonction de l'amplitude de l'onde incidente:  $E_i$ ,  $E_r = rE_i$  et  $E_t = tE_i$ . Les facteurs  $r$  et  $t$  sont les coefficients de réflexion et de transmission, respectivement. En se basant sur le schéma de la figure 3.17, les conditions aux limites (interface vide et couche d'intérêt), permettent d'établir la relation pour le champ électrique:

$$E_i + E_r = E_t, \quad (3.10)$$

qui se réécrit en tenant compte des facteurs  $r$  et  $t$  :

$$1 + r - t = 0. \quad (3.11)$$

De la même manière, pour le champ magnétique de l'équation 3.9c, les conditions aux limites permettent de déterminer l'épaisseur de la couche et la conductivité dans celle-ci:

$$\frac{E_i}{Z_0} - \frac{E_r}{Z_0} - \frac{\sqrt{\epsilon_s}E_t}{Z_0} = d\sigma E_t \quad (3.12a)$$

$$1 - r - n_s t = Z_0 d \sigma t \quad (3.12b)$$

où  $\epsilon_s$  représente la constante diélectrique complexe et  $n_s$  l'indice de réfraction du substrat. En

combinant les équations 3.11 et 3.12b, le facteur de transmission devient [52]:

$$t = \frac{2}{1 + n_s + Z_0 d \sigma}. \quad (3.13)$$

Lors des expériences pompe optique - sonde THz, les coefficients de transmission du vide vers la couche étudiée ( $t_{\text{ref}}$  et  $t_{\text{pompe}}$ ) et le coefficient de transmission du substrat vers le vide par la face arrière ( $t_s$ ) doivent être pris en considération.

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{pompe}}}{E_{\text{ref}}} &= \frac{t_{\text{pompe}} t_s E_i}{t_{\text{ref}} t_s E_i} \\ &= \frac{t_{\text{pompe}}}{t_{\text{ref}}} \\ &= \frac{1 + n_s}{1 + n_s + Z_0 d \sigma} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Finalement, en posant que  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$  (chapitre 5) et sachant que  $\frac{E_{\text{pompe}}}{E_{\text{ref}}}$  est une fonction complexe, la photoconductivité peut être obtenue pour la partie réelle et la partie imaginaire:

$$\sigma_1 = \left( \text{Re} \left[ \frac{E_{\text{ref}}}{E_{\text{pompe}}} \right] - 1 \right) \frac{(1 + n_s)}{Z_0 d}, \quad \sigma_2 = \text{Im} \left[ \frac{E_{\text{ref}}}{E_{\text{pompe}}} \right] \frac{(1 + n_s)}{Z_0 d}. \quad (3.15)$$

Il est donc possible d'analyser les différents matériaux ternaires et quaternaires et d'étudier l'influence du traitement d'implantation ionique / recuit thermique sur les mécanismes de transport dans ces couches. De plus, il est possible d'étudier l'effet du transfert des couches sur divers types de substrat sur les propriétés électroniques de ces couches.

### 3.7 Mesures de transmission différentielles de type POST

À l'aide de mesures de type pompe optique - sonde THz (POST), il est possible de suivre la dynamique de capture/recombinaison des photoporteurs dans la couche photoconductrice. Pour ce faire, une analyse du signal THz détecté à une position fixe de la ligne à délai d'échantillonnage, correspondant au maximum du paquet d'ondes THz, est effectué en variant le délai entre les impulsions pompe optique et sonde THz à l'aide de la seconde ligne à délai. En configuration de transmission, la fonction décrivant l'évolution temporelle du signal de transmission différentielle est donnée par [52]:

$$-\frac{\Delta T(t)}{T} = \frac{Z_0 \sigma d}{1 + n + z_0 \sigma d} \quad (3.16)$$

La transmission différentielle est donc proportionnelle à la photoconductivité des matériaux. La photoconductivité peut être complexe et impliquer les deux types de porteurs:

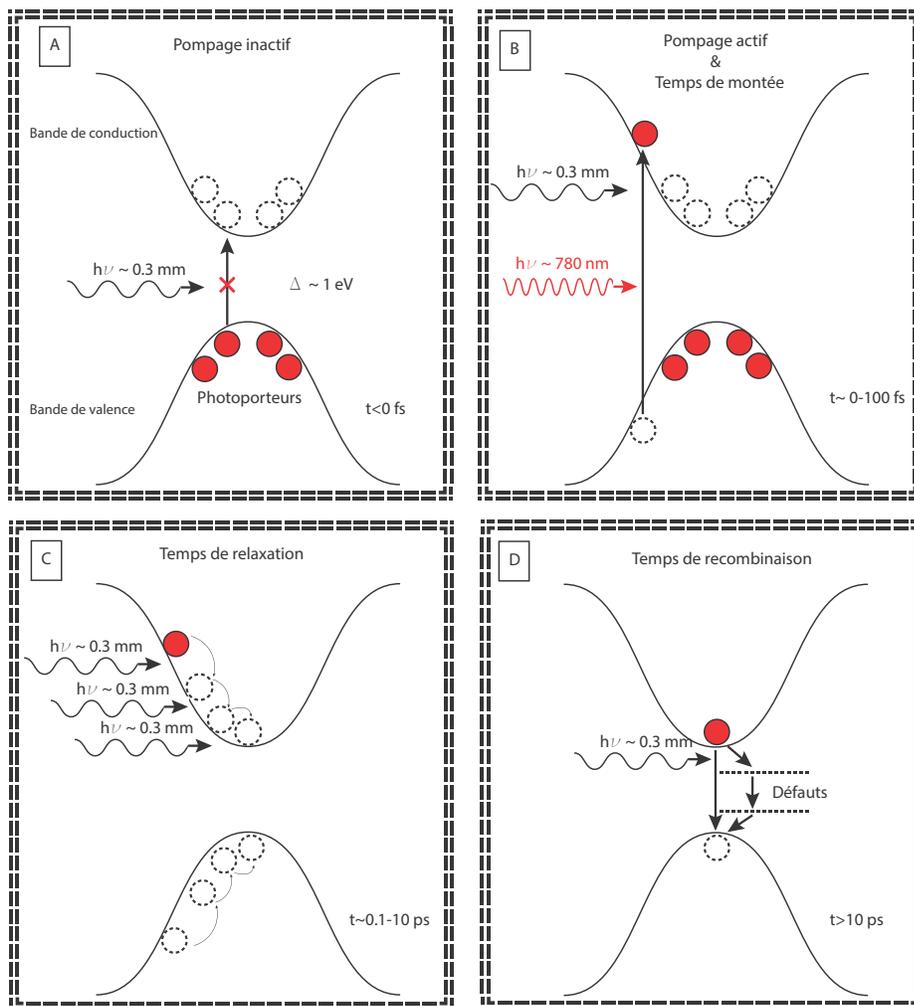
$$\sigma = \mu_n n q + \mu_p p q \quad (3.17)$$

avec  $q$  la charge des porteurs et  $n$  et  $p$  représentant les électrons et les trous, respectivement. Pour les matériaux ternaires et quaternaires, la mobilité des trous est de deux ordres de grandeur plus petite que celle des électrons.

De manière générale, les semi-conducteurs ne peuvent avoir de porteurs excités dans la bande de conduction par la présence unique du rayonnement THz. Le laser pompe permet d'accéder à différentes énergies dans le matériau en fonction de la longueur d'onde, afin d'extraire la dynamique des porteurs. Ce principe de mesure POST se base sur la transmission du rayonnement THz à travers l'échantillon. Lorsque celui-ci est pompé (présence accrue de photoporteurs), l'absorption augmente ce qui se traduit par une perte de transmission dans le signal. À l'instar de la spectroscopie d'absorption THz, avec la pompe optique, il est possible de varier le délai entre la pompe optique et la sonde THz dans le temps afin d'analyser la cinétique des photoporteurs lors du processus d'excitation. La figure 3.18 illustre les différentes étapes d'excitation et de désexcitation des photoporteurs dans l'échantillon lors de la mesure pompe-sonde. En (a), le gap du semi-conducteur est trop grand (énergétiquement) pour que des ondes THz excitent les photoporteurs. Dans une telle situation, il est uniquement possible de réaliser de la spectroscopie d'absorption THz, en transmission et en réflexion, des ondes incidentes afin d'obtenir de l'information sur le matériau au repos. En (b), les matériaux sont exposés à des flux de photons plus énergétiques que le gap semi-conducteur (typiquement des laser pompe de 800 à 400 nm sont utilisés). Les matériaux sont donc pompés puisque les photoporteurs peuvent accéder à la bande de conduction. Dans le cas illustré, un laser de 780 nm est utilisé comme laser pompe. Lorsque le laser commence à pomper des porteurs dans la bande de conduction du matériau, il est possible d'utiliser le faisceau de radiation dans la gamme THz comme sonde de la cinétique de ces photoporteurs. Le temps de montée du signal ainsi que les temps caractéristiques peuvent être mesurés. De plus, en (c), il se peut que les photoporteurs "sautent" d'une vallée à une autre dans la structure de bande ce qui complexifie l'analyse subséquente. En (d), les photoporteurs se recombinent soit de manière radiative ou par des niveaux profonds à l'intérieur du gap. La sonde THz reste sensible à tous ces phénomènes jusqu'au retour à l'équilibre.

Lors de l'analyse des résultats, les cinétiques des signaux peuvent être modélisées à l'aide de l'expression empirique suivante [53]:

$$-\frac{\Delta T(t)}{T} = \operatorname{erfc} \left[ -\frac{(t-t_0)}{\tau_r} \right] \times \left[ a_1 \exp \left( -\frac{(t-t_0)}{\tau_{d1}} \right) + a_2 \exp \left( -\frac{(t-t_0)}{\tau_{d2}} \right) \right] \quad (3.18)$$



**Figure 3.18** Processus de spectroscopie pompe-sonde THz résolue en temps. En (a), les photons de la gamme THz ne peuvent pomper de porteurs dans la bande de conduction du semi-conducteur. En (b), des photons de plus haute énergie excite les porteurs du matériau ce qui permet à la sonde THz de mesurer le temps de montée. En (c), la désexcitation est enclenchée et la sonde THz mesure les temps de diffusions caractéristiques. En (d), la recombinaison s'effectue sur une échelle plus longue soit de manière radiative soit par les niveaux profonds dus aux défauts dans le matériau.

avec

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$

où  $\tau_{d1}$  et  $\tau_{d2}$  correspondent aux temps de décroissance caractéristique tandis que  $\tau_r$  correspond au temps de montée. L'analyse de ces cinétiques du signal de  $\frac{\Delta T}{T}$  en fonction du délai pompe-sonde renseigne sur la dynamique des photoporteurs dans le matériau. Les constantes  $a_1$  et  $a_2$  représentent la contribution de chacune des composantes temporelles. Le temps  $t_0$  représente

l'emplacement du signal par rapport à un temps constant donné. Pour un matériau convenable en tant qu'émetteur ou détecteur THz, il est important que le temps de montée soit le plus court possible et que le temps de recombinaison soit de l'ordre de la picoseconde. Si le temps de recombinaison est long, la population de photoporteurs est latente entre les pulses laser et par conséquent il y a un plus petit transitoire de courant.

## Chapitre 4

# Caractérisation des matériaux photoconducteurs

Afin de réaliser l'ingénierie des matériaux menant à l'obtention de dispositif THz plus efficace, une meilleure corrélation entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques des dispositifs doit être établie. Il faut alors caractériser l'effet de l'implantation et du recuit sur les propriétés optiques et électriques des matériaux photoconducteurs. Pour ce faire, deux substrats du composé ternaire ont été préparés. Ces matériaux de base ont d'abord été soumis à un bombardement d'ions lourds. Ensuite, une série d'échantillons pour chacun des deux types de substrat a été soumise à un recuit thermique rapide pendant 30 s qui est compris entre 200 et 800 °C.

En plus d'établir une corrélation entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques des dispositifs THz, la présente étude visait à suivre l'évolution du degré de cristallinité des matériaux traités en fonction de la température du RTA. Il est possible de déterminer la taille des grains cristallins en se basant sur des mesures de spectroscopie d'absorption optique. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par DRX. Les matériaux quaternaires ont été investigués sur un nombre restreints d'échantillons en fonction du RTA, faute d'approvisionnement en matériau.

Les travaux antérieurs du groupe THz, présentés dans les références [38–40] et dans la thèse de doctorat d'André Fekecs, ont permis de dégager des conclusions générales sur l'influence du procédé d'implantation ionique à base de Fe suivi d'un recuit sur les caractéristiques structurales de la couche quaternaire (InGaAsP). Ces conclusions découlent de l'analyse de résultats de microscopie TEM et de DRX. Ces résultats ont montré que la couche InGaAsP est presque totalement amorphe suite au bombardement ionique d'ions lourds et que le procédé RTA conduit à une recristallisation du matériau, en partie à partir de l'interface InP/InGaAsP et en partie à partir de la germination spontanée d'une phase cristalline au sein de la couche amorphe. La DRX

d'une série d'échantillons recuits à différentes températures, montrent qu'il existe un seuil de température ( $T = 300^\circ\text{C}$ ) au-dessus duquel le procédé de recristallisation est presque complété. Ces résultats montrent également que la taille moyenne des grains cristallins et le degré de cristallinité de la couche évoluent rapidement en fonction de la température du recuit (*c.f.* figure 5 de [38]).

Une étude complémentaire des propriétés structurales de matériaux quaternaires et ternaires, avant et après traitement d'implantation ionique/recuit, tirées de mesures d'ellipsométrie, est présentée dans ce chapitre. L'analyse de ces résultats permet de suivre l'évolution de la formation de grains cristallins et d'étudier l'effet du P lors des recuits thermiques. La section 4.1 présente le lien entre les mesures d'ellipsométriques et la fonction diélectrique tandis que la section 4.2 décrit la théorie permettant de relier ces mesures à la structure de bandes. Les résultats des mesures sont abordés dans les sections subséquentes.

## 4.1 Lien entre mesures ellipsométriques et fonction diélectrique optique

---

Le principe de base de l'ellipsométrie est l'étude du changement de polarisation en réflexion ou en transmission d'une onde incidente initialement polarisée de façon linéaire sur un échantillon donné. Une onde ainsi polarisée peut s'écrire dans la base des composantes électriques parallèle ( $p$ ) et perpendiculaire ( $s$ ):

$$\vec{E}^i = \begin{pmatrix} |E_p^i| e^{i\delta_p^i} \\ |E_s^i| e^{i\delta_s^i} \end{pmatrix}, \quad \vec{E}^r = \begin{pmatrix} |E_p^r| e^{i\delta_p^r} \\ |E_s^r| e^{i\delta_s^r} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

avec  $\vec{E}^i$  l'onde incidente et  $\vec{E}^r$  l'onde réfléchi. Les coefficients de réflexion en amplitude peuvent s'exprimer ainsi:

$$r_p = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} = |r_p| e^{i\phi_p} \quad (4.2a)$$

$$r_s = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} = |r_s| e^{i\phi_s} \quad (4.2b)$$

Le rapport des coefficients de réflexion complexes peut s'écrire:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|E_p^r| |E_s^i|}{|E_p^i| |E_s^r|} e^{i(\phi_p - \phi_s)} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (4.3)$$

où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés les angles ellipsométriques [54].  $\Psi$  correspond au rapport des modules des coefficients de réflexion tandis que  $\Delta$  correspond à la différence des angles de déphasage en réflexion des ondes polarisées p et s. Ces angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  dépendent de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence.

Seules les propriétés optiques de la couche d'InGaAs ou d'InGaAsP (environ  $2 \mu\text{m}$ ) sont d'intérêt. Puisque ces couches n'ont pas été détachées du substrat, la plage de longueurs d'ondes est choisie pour qu'il n'y ait pas d'absorption dans le substrat ni de réflexion supplémentaire qui fausserait la prise de mesure. Les mesures ellipsométriques permettent de retrouver la fonction pseudo diélectrique complexe  $\langle \epsilon(\omega) \rangle = \langle \epsilon_1(\omega) \rangle + i\langle \epsilon_2(\omega) \rangle$ . La mesure d'ellipsométrie représente la fonction pseudo diélectrique, car il peut exister une couche inconnue sur la surface des échantillons ou une interface air-couche imparfaite [55]. Cette dernière, dans le modèle de deux phases (région ambiante et région du substrat), représente la vraie constante diélectrique dans le coeur du matériau. La constante pseudo diélectrique s'écrit comme [54]:

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_a \left[ \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left[ \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right]^2 \right] \quad (4.4)$$

où  $\epsilon_a$  représente la constante diélectrique du milieu ambiant et  $\phi$  est l'angle de l'onde incidente par rapport à la surface de l'échantillon. Dans le cadre de la présente étude, cet angle est de  $70^\circ$ . Pour la suite du chapitre, seulement la constante pseudo diélectrique est considérée. La notation  $\langle \epsilon \rangle$  est omise.

## 4.2 Lien entre fonction diélectrique optique et la structure de bandes

---

La fonction diélectrique est étroitement liée à la structure de bandes du composé ternaire ou quaternaire. Les structures observées dans les spectres d'absorption proviennent de transitions interbandes qui sont associées à des points critiques [56]. En effet, les propriétés optiques d'un matériau, dont les spectres de réflectivité optique et d'absorption optique sont directement liés à la fonction diélectrique complexe présentée plus haut, peuvent être obtenues à partir des mesures d'ellipsométrie. Il en résulte que les fonctions  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont inter-reliées par les relations de Kramers-Kronig:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.5a)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} \text{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.5b)$$

avec  $P$ , la partie principale. Or, si la structure de bandes du semi-conducteur est connue, le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  peut être calculé à partir de la probabilité de transition optique par unité de temps. La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe,  $\epsilon_2$ , est directement proportionnelle à  $\alpha(\omega)$  [57]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{ZB}} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\vec{e} \cdot M_{cv}(k)|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (4.6)$$

avec  $\vec{e}$  le vecteur de polarisation dans la direction du champ électrique,  $v$  et  $c$  les bandes de valence et de conduction, respectivement, ZB la zone de Brillouin et  $M$  un élément de matrice. Seulement les transitions interbandes directes avec conservation de l'énergie ont été prises en compte dans cette expression. Le terme  $|\vec{e} \cdot M_{cv}(k)|^2$  correspond donc à un élément de matrice de la perturbation optique qui s'écrit:

$$|\vec{e} \cdot M_{cv}(k)|^2 = |\langle \Psi_{ck} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{vk} \rangle|^2 \quad (4.7)$$

avec  $\vec{p}$  la quantité de mouvement. Puisque cet élément de matrice est une fonction qui varie peu en fonction de  $k$ , en fonction du couple bande de valence / bande de conduction, il est possible de la considérer comme une constante et de la sortir de l'intégrale précédente. Le terme restant dans l'intégrale est donc:

$$\int_{\text{ZB}} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) = J_{cv}(\hbar\omega). \quad (4.8)$$

La fonction  $J_{cv}(\hbar\omega)$  est appelée la densité d'états conjointe. Cette fonction détermine la force des transitions optiques qui peut être importante autour des énergies désignées comme des points critiques. En utilisant les propriétés de la fonction  $\delta$ , il est possible de montrer que:

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E=E_c-E_v} \frac{dS}{|\nabla_k [E_c - E_v]|}. \quad (4.9)$$

Les points critiques correspondent à l'ensemble des points de singularité de cette fonction pour lesquels  $\nabla_k E_c = \nabla_k E_v = 0$ . En insérant  $\epsilon_2$  dans l'expression de Kramers-Kronig pour obtenir  $\epsilon_1$ , il est possible d'obtenir [58]:

$$\epsilon(E, \Gamma) = \frac{e^2 \hbar^2 |\vec{e} \cdot M|^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int \frac{d^3k}{E_{cv}(k) - E - i\Gamma} \quad (4.10)$$

avec  $\Gamma$  le facteur d'élargissement. En développant  $E_{cv}(k)$  en séries d'expressions paraboliques autour des points critiques situés à  $E_{cv}(k_j)$  de la manière suivante:

$$E_{cv}(k) = E_{cv}(k_j) + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{(k_x - k_{jx})^2}{\mu_{xx}} + \frac{(k_y - k_{jy})^2}{\mu_{yy}} + \frac{(k_z - k_{jz})^2}{\mu_{zz}} \right] \quad (4.11)$$

où  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$  et  $\mu_{zz}$  sont les tenseurs de masses effectives. Aspnes a évalué l'intégrale de façon analytique, pour obtenir la fonction diélectrique complexe autour d'un point critique:

$$\epsilon(\omega, \Gamma) = \frac{Q}{\omega^2} D_x D_y K_z i^{l+2} \ln(E_g - E + i\Gamma) \quad (4.12)$$

avec  $l$  le type de point critique associé au nombre de masses négatives  $\mu_{ii}$ . Les préfacteurs sont donnés par:

$$Q = \frac{e^2 \hbar^2}{\pi m^2} |\vec{e} \cdot M|^2 \quad (4.13a)$$

$$D_i = \sqrt{\frac{2|\mu_{ii}|}{\hbar^2}} \quad (4.13b)$$

La fonction diélectrique complexe ainsi obtenue est valide dans le cas 2D où la dispersion en  $k$  est essentiellement en  $x$  et  $y$ . Pour les points critiques considérés, cette hypothèse est justifiée [59]. Les points critiques 3D- $M_1$ , dans une configuration zinc-blende, peuvent être considérés comme des contributions comparables à des points critiques 2D- $M_0$ . En considérant des points critiques 2D- $M_0$ , il est aussi possible de déterminer l'expression de  $\partial^2 \epsilon / \partial E^2$  qui permet généralement de mieux identifier les positions des points critiques et les facteurs d'élargissements associés sur les spectres expérimentaux:

$$\frac{d^2 \epsilon(\omega)}{dE^2} = A e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{-2} \quad (4.14)$$

avec  $E_g$ , l'énergie associée à l'emplacement du point critique. La notation pour le reste du document de  $E$  devient simplement  $\omega$  avec  $\hbar = 1$ , pour simplifier la lecture.

Les fonctions diélectriques complexes de l'InP, de l'InGaAs et de l'InGaAsP sont déduites à partir des mesures d'ellipsométrie pour des énergies de photons de 1.4 eV à 3.2 eV. Pour tous ces matériaux, le premier point critique qui correspond au gap du matériau  $E_0$ , est trop bas en énergie pour être examiné. Par contre, des emplacements de points critiques plus élevés en énergie, e.g.  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ , peuvent être observés. Le point critique  $E_1 + \Delta_1$  est associé au couplage spin-orbite de la bande de valence, ce qui fait en sorte que l'emplacement de ce dernier est proche du point critique  $E_1$ . L'élargissement des pics associés à ces points critiques porte les informations sur le désordre présent dans l'échantillon (taille de grains dans le cas de composés polycristallins). Par ailleurs, la fonction  $\epsilon_1(\omega)$  est liée à l'indice de réfraction et  $\epsilon_2(\omega)$  est liée

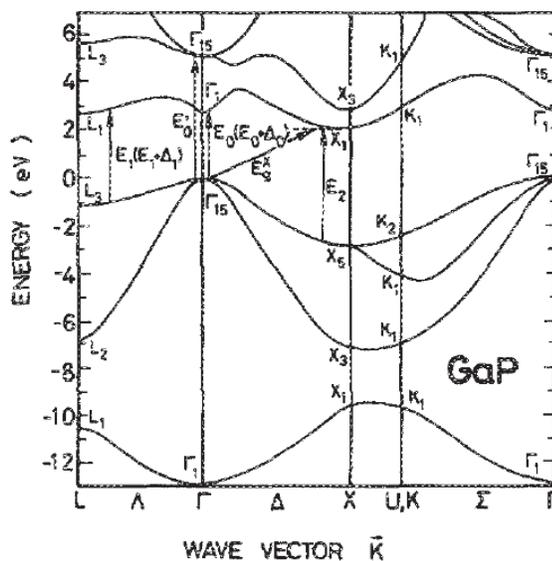


Figure 4.1 Structure de bandes de GaP. Figure tirée de [59].

à l'absorption optique qui dépend de la densité d'états conjointe du matériau à l'énergie donnée des photons incidents ( $\hbar\omega$ ). Ces alliages étudiés sont des semi-conducteurs à gap direct dont l'énergie de gap est  $< 0.8$  eV. En pompant avec des énergies de photons  $> 1.4$  eV, l'absorption optique (sans phonons) est peu sensible aux états  $k$  près de 0 (transition désignée par  $E_0$  sur le diagramme de bande du GaP de la figure 4.1). Toutefois, une contribution majeure des transitions optiques directes dans l'espace des  $k$ , pour des  $k$  élevés est attendue (e.g. transitions désignées  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$  de la figure 4.1).

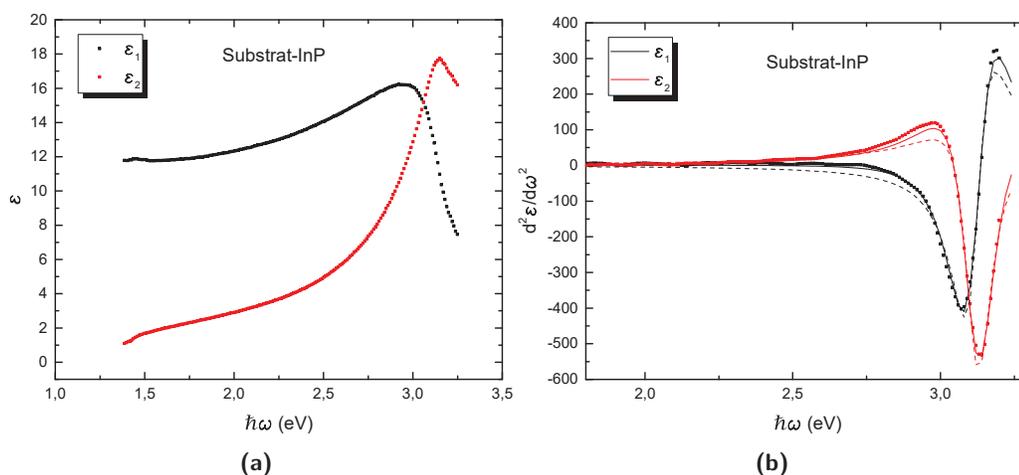
Les modèles développés pour l'analyse des mesures d'absorption optique ne sont pas spécifiques au matériau étudié mais dépendent surtout de leur structure de bandes. Par conséquent, il est possible d'utiliser les mêmes modèles que ceux utilisés pour l'analyse des mesures d'absorption sur Si. En particulier, le lissage de la fonction diélectrique complexe peut être effectué par un simple modèle analytique [55, 56].

La modélisation de la fonction diélectrique des matériaux par l'ellipsométrie peut être utile dans le cas de composés ternaires ou quaternaires dont la structure de bandes n'est pas parfaitement connue. En effet, les points critiques décrits ci-haut proviennent de singularité de van Hove dans la densité d'états. En se basant sur la théorie d'Aspnes, il est possible de préciser la position des points critiques et de déterminer le type de courbure de bandes en proximité de ces points critiques (liée au facteur d'élargissement). Lorsque le matériau subit un traitement d'implantation et de recuit, la structure de bandes devient fortement affectée par le désordre et le processus

de recristallisation. Tout ceci modifie l'allure de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie. Pour un matériau amorphe, il est attendu de mesurer un spectre d'absorption relativement plat en énergie. L'absence de points critiques dans un matériau amorphe provient de la brisure de la périodicité du réseau cristallin et par conséquent de l'ordre à longue portée [60].

### 4.3 Mesures ellipsométriques sur InP

Pour valider la méthode d'analyse basée sur le modèle d'Aspnes, une mesure d'ellipsométrie a été réalisée sur le substrat d'InP. L'ellipsomètre Alpha-SE de J. A. Woollam Co. a été utilisé pour mesurer l'indice de réfraction de chacun des échantillons. La figure 4.2 montre la fonction diélectrique  $\epsilon$  déduite des mesures d'ellipsométrie pour le substrat d'InP sur lequel est déposé normalement la couche photoconductrice. Les données de la figure 4.2 reproduisent fidèlement



**Figure 4.2** En (a), la partie réelle et partie imaginaire des fonctions diélectriques à partir des mesures. En (b), la dérivée seconde des fonctions diélectriques du substrat d'InP obtenu par ellipsométrie. Les lignes pleines (2D) et pointillées (3D) représentent le lissage à un point critique obtenu simultanément pour la partie réelle et la partie imaginaire.

les premières mesures publiées sur ce matériau [54]. L'énergie de transition optique au point critique  $E_1$  utilisant un lissage avec des points critique 2D est de  $E_1 = 3.11$  eV avec un  $\Gamma$  de 0.108 eV tandis qu'avec un lissage utilisant des points critiques 3D, l'emplacement en énergie est de  $E_1 = 3.12$  eV avec un  $\Gamma = 0.06$  eV. Le cas 2D se rapproche davantage des valeurs mesurées précédemment [59] ce qui indique une asymétrie dans le tenseur de masse par rapport à l'une des trois dimensions [61]. Pour la suite de l'analyse, les points critiques seront traités en 2D basé sur les travaux d'Adachi et de Cardona [59, 62]. Les mesures sur InP ont permis de valider

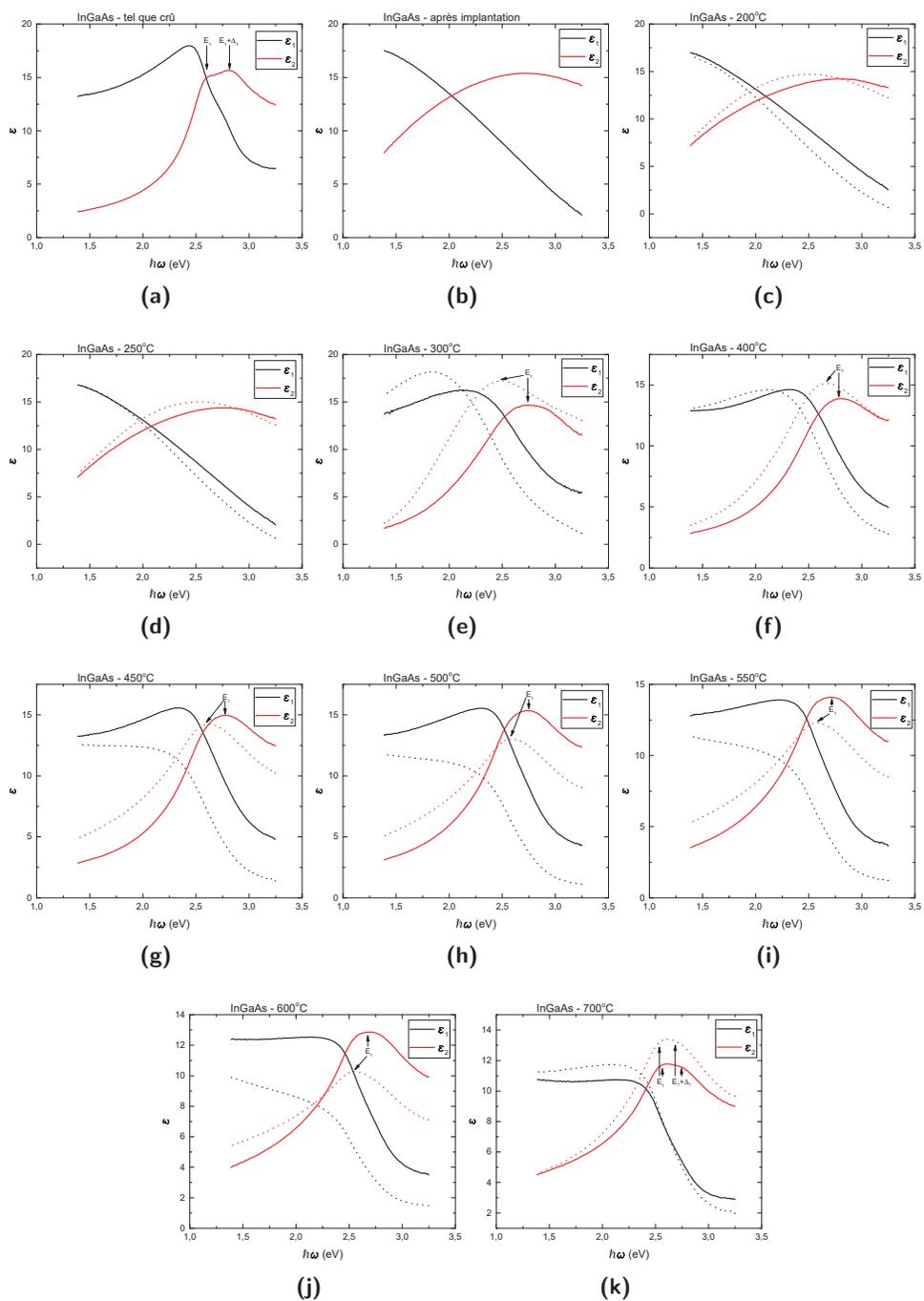
les hypothèses faites sur le caractère des points critiques ( $M_0$ ) et la dimensionnalité (2D) de la dispersion en  $k$  autour de ces points critiques.

#### 4.4 Mesures ellipsométriques sur matériaux ternaires InGaAs

---

Les mesures effectuées sur les matériaux ternaires servent à étudier l'effet de l'implantation au Fe et la co-implantation au Fe+P et ce pour différentes températures de RTA. Tout d'abord, l'emplacement en énergie des points critiques ainsi que le facteur d'élargissement sont mesurés afin de suivre l'évolution cristalline durant le processus de recristallisation. Par la suite, la comparaison entre une implantation au Fe et une co-implantation Fe et P est effectuée. Les résultats pour l'échantillon cristallin, qui sert de point de référence, sont présentés d'abord. Le deuxième échantillon analysé est le matériau amorphe, après implantation. Pour cet échantillon, l'ordre à courte portée est préservé, l'emplacement en énergie du point critique demeure sensiblement la même, tandis que l'ordre sur l'étendue du plan cristallin est détruit. Finalement, les échantillons implantés et recuits sont tous étudiés en se basant sur les échantillons cristallins et amorphes qui servent de références.

Les fonctions diélectriques complexes, déterminées à partir des mesures ellipsométriques entre 1.8 et 3.2 eV, sont présentées sur la figure 4.3. Toutes ces courbes représentent les différentes constantes diélectriques en fonction de l'énergie, pour différentes structures d'InGaAs. La série d'échantillons comprend: la structure telle que crue, la structure implantée et les structures implantées et ayant subi un RTA à différentes températures. Les courbes pleines sont les matériaux implantés Fe et les courbes pointillées sont les matériaux implantés Fe+P. Partant de l'échantillon après sa croissance, les fonctions diélectriques perdent les signatures caractéristiques des points critiques après l'amorphisation. Pour des RTA de 200 et 250 °C, aucune structure particulière ne semble rejaillir. Cela est prometteur pour les manipulations subséquentes qui nécessitent des recuits de résine avoisinant les 180°C. Les RTA entre 300 et 350°C ont un comportement ne pouvant être expliqué ni par une phase amorphe ni par une phase cristalline. C'est à ces températures que les échantillons commencent à recristalliser. Avec l'analyse des milieux effectifs (voir plus bas), deux zones cristallines apparaissent en fonction du RTA. En effet, des structures polycristallines commencent à ressortir sans ressembler ni aux phases polycristallines provenant des RTA plus haut en température ni aux échantillons cristallins après la croissance. Finalement, ce n'est qu'avec des RTA de 400°C et plus qu'une phase cristalline réapparaît. En effet, pour la couche non-implantée et pour la couche après implantation à des RTA élevés, il est possible d'observer deux structures (à  $\sim 2.6$  et  $\sim 2.8$  eV) dans les spectres d'absorption (courbes rouges) qui pourraient être associées aux points critiques  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ . Ces structures sont relativement étroites démontrant ainsi que le degré de cristallinité des couches est élevé. La fonction  $\epsilon_2(\omega)$  de



**Figure 4.3** Courbes expérimentales des constantes diélectriques de l'InGaAs. Les courbes pleines/pointillées représentent l'implantation Fe et Fe+P, respectivement.

la couche implantée montre seulement un pic évasé d'absorption ce qui est cohérent avec le fait

que cette couche a été amorphisée par le bombardement aux ions de Fe. L'ensemble des mesures de  $\epsilon_2(\omega)$  des échantillons après implantation et recuit, montre un amincissement progressif du pic d'absorption principal, lorsque la température du RTA augmente. Ce comportement indique que le degré de cristallinité de la couche augmente proportionnellement à la température de recuit, jusqu'au point de saturation.

Afin d'identifier la position des énergies des points critiques et la largeur des pics d'absorption, les fonctions  $\partial^2\epsilon_1/\partial\omega^2$  et  $\partial^2\epsilon_2/\partial\omega^2$  doivent être calculées à partir des fonctions  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ . Ces courbes sont données à la figure 4.4 pour les échantillons implantés Fe (courbes pleines) et pour les échantillons co-implantés Fe+P (courbes pointillées). Plusieurs essais de dérivées numériques ont été réalisés et l'information pertinente pour cerner les points critiques n'est pas perdue. En effet, pour chacune des dérivées, un moyennage sur une plage de 3 à 5 points est utilisé. En faisant cela, le bruit provenant des mesures est réduit tout en sacrifiant légèrement l'amplitude du signal. L'allure générale des courbes obtenues demeure la même comme dans le cas de dérivées numériques standard à deux points. À noter que pour des manifestations à des énergies très précises, l'utilisation des dérivées peut cacher certaines signatures. Le cas du matériau amorphe est un exemple où le bruit est le facteur dominant sur la plage d'énergie accessible. Des tests plus approfondis ont révélés qu'un moyennage excessif sur les données lors de la dérivation déplace les points critiques selon l'axe de l'énergie. Se restreindre à seulement quelques points lors de la dérivation évite ce problème. Les courbes obtenues pour les échantillons après implantation, à 200 et 250 °C de RTA sont trop bruitées pour effectuer un ajustement adéquat de courbes de la manière standard. Les valeurs déterminées pour les échantillons à plus haut RTA peuvent servir pour établir le point de départ lors du lissage de l'emplacement en énergie des points critiques et de l'élargissement de ceux-ci. Il est donc possible de suivre l'évolution de ces paramètres à bas RTA. L'ajustement est loin d'être parfait, ce qui suggère que la procédure d'extrapolation en fonction des valeurs à haut RTA est loin d'être parfaite également. De plus, le manque de structure visible dans la plage d'énergie sondée limite le lissage de ces courbes. Il semble donc y avoir un seuil de température en-dessous duquel la cristallisation de la couche ne s'opère pas efficacement.

Pour l'ensemble des autres courbes, un procédé d'ajustement de courbes a été réalisé à l'aide de l'équation 4.14 et des 3 paramètres ajustables par point critique,  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ . Pour les courbes à haut RTA, un troisième point critique qui est à haute énergie peut être utilisé pour lisser encore mieux les différentes courbes. La signature de deux points critiques est moins évidente pour les courbes présentant le comportement des échantillons recuits à une température inférieure à 500°C. L'évolution des positions des  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$  et des valeurs de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_1 + \Delta_1$  en fonction de la température de recuit sont données à la figure 4.5. La figure 4.5 montre, d'une part (a), l'évolution de la position en énergie des deux points critiques en fonction de la température

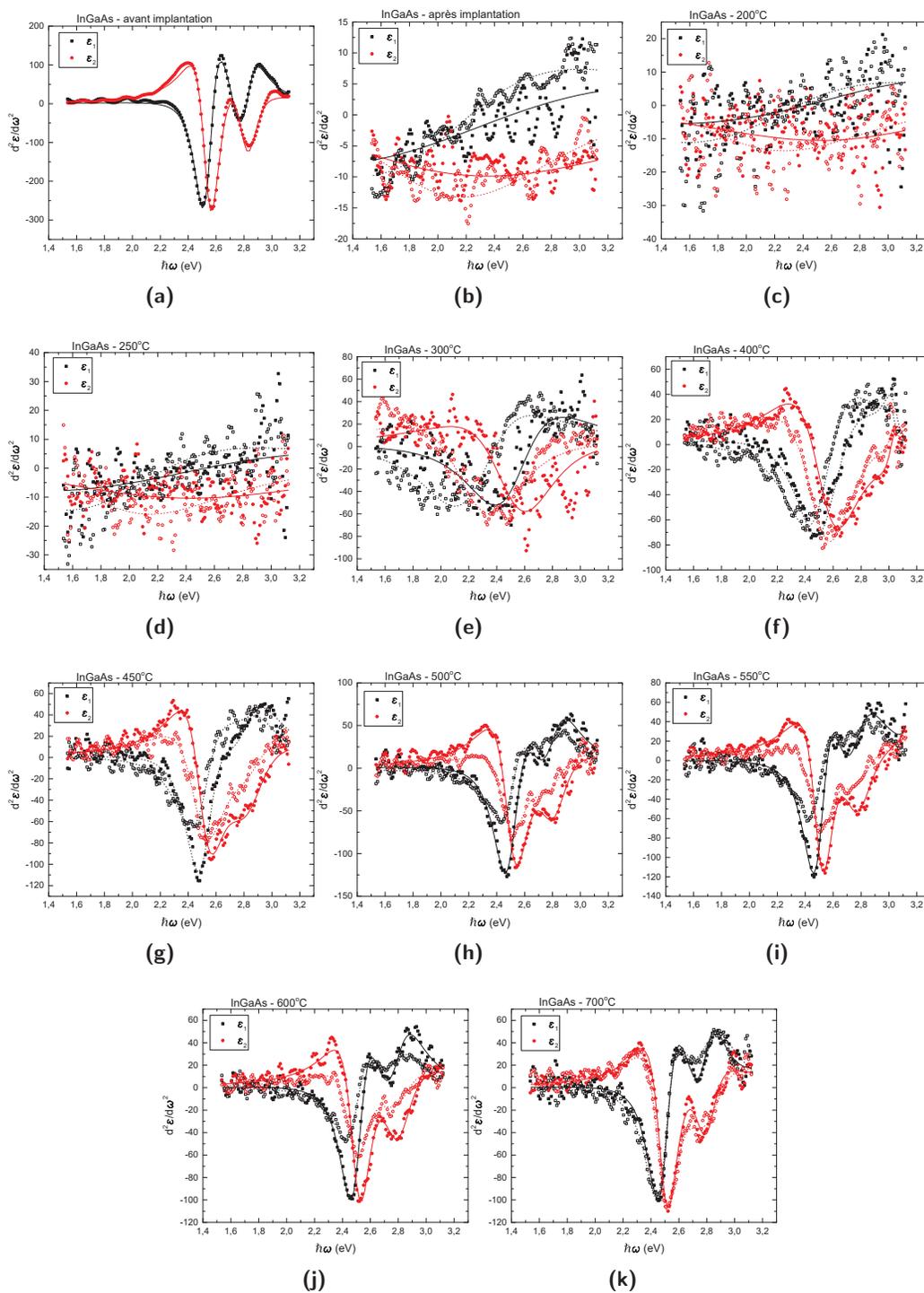
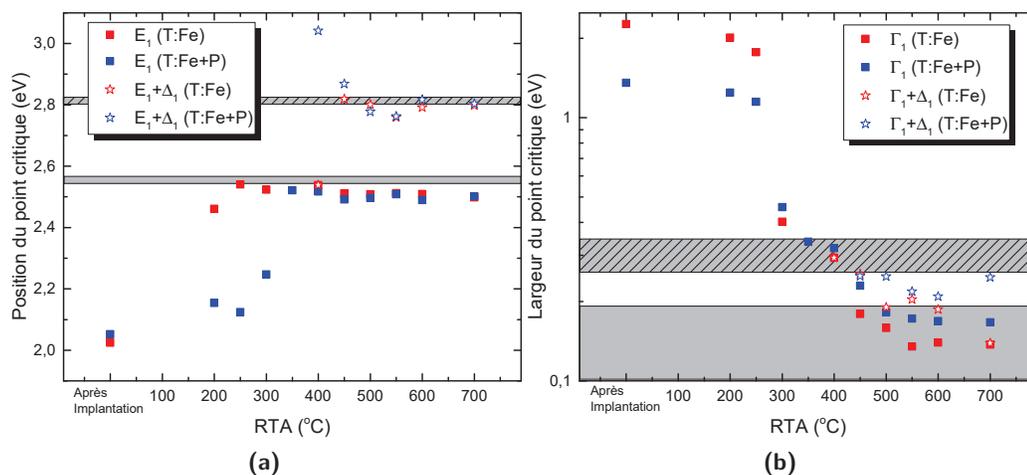


Figure 4.4 Évolution des dérivées secondes de la constante diélectrique en fonction du RTA



**Figure 4.5** Le point critique  $E_1$  et  $\Gamma$  pour les composés ternaires en fonction du RTA. L'évolution de la position en énergie du point critique  $E_1$  (a) et l'évolution du facteur  $\Gamma$  (b) en fonction de la température de recuit. Les régions grises non-hachurées et hachurées représentent les valeurs des matériaux après la croissance pour les points critiques  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ , respectivement.

de recuit et, d'autre part (b), l'évolution des facteurs d'élargissements représentant le désordre causé par l'implantation par rapport à l'échantillon monocristallin, i.e. après la croissance. De ces dernières figures, deux régimes post-amorphisation peuvent être identifiés. En premier lieu, jusqu'à 350°C, les valeurs de  $E_1$  et de  $\Gamma_1$  ne sont pas complètement revenues aux valeurs de l'échantillon monocristallin. De plus, pour ces températures,  $E_1$  est affecté lui aussi par l'implantation, puisque le désordre et les défauts induit par l'implantation ont tendance à élargir les bandes d'énergies permises (conduction et valence) réduisant ainsi le gap optique du matériau. Toutefois, ces nouveaux états, compris dans la bande interdite du ternaire non modifié sont localisés pour la plupart des états. Cela signifie qu'il y a beaucoup de pièges dans les niveaux proches de la bande de valence et de la bande de conduction, abaissant ainsi l'énergie du gap. En second lieu, pour les températures de 400°C et plus de RTA, les échantillons se comportent comme des monocristallins, d'un point de vue de la valeur du gap et du facteur d'élargissement, puisqu'il y a une réapparition du point critique  $E_1 + \Delta_1$  et de son facteur d'élargissement,  $\Gamma_1 + \Delta_1$ . Toutes les valeurs semblent revenir vers les valeurs de l'échantillon après la croissance pour des valeurs de RTA en haut de 500°C tel que présenté à la figure 4.5. Il semble donc y avoir deux régions cristallines, l'une de 300 à 500°C contenant seulement un point critique visible qui tend vers la valeur du matériau monocristallin, et l'autre en haut de 500°C où les matériaux tendent vers un comportement polycristallin. Ce comportement est attendu considérant que le recuit est en mesure de réparer les défauts créés par l'implantation.

#### 4.4.1 Modélisations des fonctions diélectriques

La transition entre la couche amorphe et la couche partiellement recristallisée semble être abrupte selon les fonctions diélectriques complexes et leurs dérivées secondes. La modélisation présentée dans la suite des fonctions diélectriques complexes a été réalisée afin de suivre l'évolution cristalline des matériaux.

L'analyse complète des échantillons ternaires nécessite de tester une multitude de modèles de fonctions diélectriques. Au maximum, deux points critiques peuvent être observés dans la plage de 1.47 à 3.17 eV, ce qui équivaut aux longueurs d'ondes de 391 à 843 nm. Puisque le point critique  $E_0$  situé à l'énergie du gap direct est trop bas en énergie, il est impossible de le mesurer. Le lissage de cette composante n'a pas d'effet significatif sur la gamme de données accessible et n'est pas retenue lors de l'analyse. Deux traitements distincts ont été réalisés pour déterminer le pourcentage de recristallisation en fonction du RTA, à savoir la modélisation de la fonction diélectrique complexe en fonction des milieux effectifs et la modélisation de la constante d'absorption optique. L'accès à des échantillons cristallins et des échantillons amorphes allège l'analyse et renforce les conclusions tirées de celle-ci.

La première modélisation est basée sur l'approche des milieux effectifs et sur les expériences ultérieures réalisées sur le Si [63]. Contrairement aux études sur Si, l'étude en fonction du RTA dans le cas des matériaux photoconducteurs fait intervenir une nouvelle recristallisation et de nouveaux pièges profonds dans le gap provenant de l'implantation. Ces nouvelles structures peuvent être comparées avec le cas cristallin ou le cas amorphe. Le point critique associé à  $E_1$  subit des variations en amplitude et en énergie par rapport à  $E_1(0)$  défini comme l'emplacement du point critique associé au matériau monocristallin. Selon les résultats de ces analyses, les couches ternaires recristallisées contiennent un mélange de phases amorphes et cristallines. En connaissant les fonctions diélectriques complexes de ces phases, l'approche de Bruggeman peut être utilisée pour calculer les fonctions diélectriques effectives de ces couches,  $\epsilon_{eff}$ . Ces fonctions s'obtiennent par la résolution de la fonction suivante:

$$f_c \frac{\epsilon_c - \epsilon_{eff}}{\epsilon_c + 2\epsilon_{eff}} + f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{eff}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{eff}} + f_v \frac{1 - \epsilon_{eff}}{1 + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (4.15)$$

avec  $f_a$ ,  $f_c$  et  $f_v$  les fractions du milieu amorphe, du milieu cristallin et du vide, respectivement. Les constantes diélectriques  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_c$  et  $\epsilon_v$  représentent les fonctions diélectriques de ces mêmes milieux [63,64]. Cette approche a été vérifiée par des études sur des échantillons de GaAs implanté à basse énergie ( $Be^+$  à 45 keV) et sur des couches minces de Si [63,64].

Les méthodes de modélisation utilisées sont regroupées comme suit:

1. modèle de Bruggeman se basant sur la minimisation de l'équation 4.15
  - (a) avec  $\epsilon_c$  associé à l'échantillon après croissance et  $\epsilon_a$  associé à l'échantillon après implantation,  $\epsilon[1.5 \text{ eV à } 2.2 \text{ eV}]$ ;
  - (b) avec  $\epsilon_c$  provenant de la fonction diélectrique reconstruite à partir de l'équation 4.18 autour du point  $E_1$ ,  $\epsilon[1.47 \text{ eV à } 3.17 \text{ eV}]$ , désigné comme étant la fonction diélectrique modélisée dont le facteur d'élargissement varie selon les différents RTA.
2.  $f_a\epsilon_{2,a} + f_c\epsilon_{2,c} = \epsilon_{2,eff}$ ,  $\epsilon[1.5 \text{ eV à } 2.2 \text{ eV}]$ , basée sur l'absorption optique [64].

Les méthodes 1(a) et 1(b) introduisent trois milieux effectifs qui interviennent dans la mesure d'ellipsométrie. En effet, à l'aide d'un modèle à trois milieux comprenant une zone vide, une zone cristalline et une zone amorphe, il est possible de suivre l'évolution de la cristallisation en fonction de la température de recuit. La fraction  $f_v$ , qui tient compte du vide entre les grains, a une influence directe sur l'effet tunnel des photoporteurs lors du transport (discuté plus loin). La méthode 2 introduit seulement deux milieux effectifs, à savoir le milieu amorphe et le milieu cristallin. Par contre, c'est seulement la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe qui est nécessaire pour effectuer la modélisation calquée sur la mesure des coefficients d'absorption donnée par  $\alpha = \alpha_a f_a + \alpha_c f_c$ .

Pour ces méthodes de modélisation,  $\epsilon_a$  provient des valeurs des échantillons après implantation. Pour les méthodes 1(a) et 2,  $\epsilon_c$  provient de la fonction diélectrique déterminées pour ces échantillons après la croissance, tandis que pour la méthode 1(b),  $\epsilon_c$  provient d'une modélisation du point critique  $E_1$ . Cette dernière technique stipule qu'une fois les paramètres de la fonction diélectrique de l'échantillon cristallin obtenus, il suffit de varier uniquement la valeur de  $\Gamma$  pour reproduire le comportement polycristallin dans les échantillons recuits. Les simulations sur Si et GaAs priorisent cette approche en se basant sur le fait que les propriétés optiques des matériaux cristallins et des matériaux polycristallins diffèrent [63, 64].

Pour les méthodes de modélisation présentées, le calcul des résidus est défini comme:

$$R = \begin{cases} \langle Y \rangle^2, & \text{pour les méthodes 1(a) et 1(b).} \\ |\langle \epsilon_{\text{exp}} \rangle - \langle \epsilon_{\text{sim}} \rangle|^2 & \text{pour la méthode 2.} \end{cases} \quad (4.16)$$

Dans le premier cas,  $Y$  représente la valeur d'optimisation de l'équation 4.15. Dans le second cas,  $\epsilon_{\text{exp}}$  représente la fonction diélectrique mesurée et  $\epsilon_{\text{sim}}$  celle obtenue par la modélisation. Les fractions utilisées pour la méthode 2 sont définies comme suit:

$$f_m = \frac{f'_m}{\sum_{x=1}^n f'_x} \quad (4.17)$$

avec  $n$  le nombre de milieux effectifs, amorphe et cristallin. La méthode 1(b) préconise que

les points critiques s'expriment comme des fonctions analytiques continues en énergie, tel que prévu par la théorie. Il est alors possible d'employer la modélisation de la constante diélectrique proposée par Adachi [65]. La modélisation de la constante diélectrique dans le cas de matériaux implantés peut alors se faire avec un modèle impliquant plusieurs types de points critiques. Ce modèle se rapporte aux structures associées au Si implanté As. Pour ce qui est du premier point critique  $E_0$ , ce matériau est différent d'un semi-conducteur de type III-V tel que le InGaAs et le InGaAsP. Il s'avère toutefois, qu'autour du point critique  $E_1$ , le comportement du Si se rapproche de près à celui des III-V. En effet, leur structure zinc-blende place le point critique  $E_1$  vis-à-vis l'orientation  $\langle 111 \rangle$  dans le réseau cristallin et correspond au point L dans la zone de Brillouin ou à la direction  $\Lambda$ . De plus, pour les III-V, la masse effective longitudinale est beaucoup plus grande que la masse effective transverse ce qui confère à ces points critiques un caractère 2D [66]. Il est donc possible d'utiliser l'approche développée pour le Si autour du point critique  $E_1$ , ce qui s'exprime ainsi:

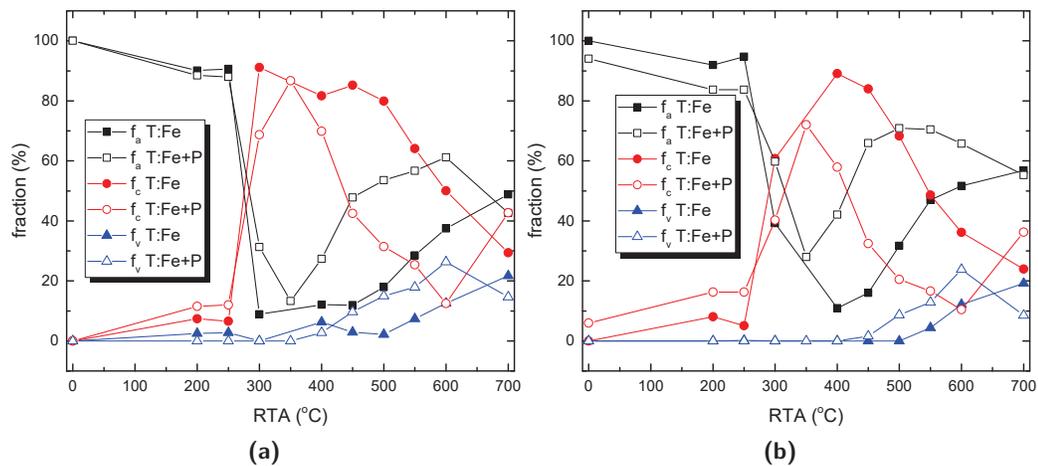
$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - B_1 \chi_1^{-2} \ln(1 - \chi_1^2) + \frac{B_{1x}}{E_1 - \omega - i\Gamma} \quad (4.18)$$

avec:

$$\chi_1 = \frac{\omega + i\Gamma}{E_1}. \quad (4.19)$$

Le deuxième terme de droite de l'équation 4.18 réfère à l'emplacement en énergie du premier point critique à  $k$  élevée à savoir,  $E_1$  qui peut être obtenu à partir de l'équation 4.12 dans le cadre d'une approche plus analytique. Ce point critique est catégorisé comme 2D- $M_0$  signifiant qu'il provient d'un minimum d'énergie pour une des deux bandes impliquées dans la densité d'états conjointe. Ce minimum peut être retracé en faisant l'analyse de la densité d'état des bandes de valence et de conduction. La transition interbandes à ces endroits dicte l'absorption optique. Le troisième terme de droite de l'équation 4.18 représente la contribution des transitions provenant d'excitons 2D- $M_1$  au voisinage de l'énergie  $E_1$  [63]. Ce modèle à multiples points critiques a d'ailleurs été utilisé sur des matériaux non-implantés dont l'InP qui présente un bon accord avec l'expérience [59]. En effet, cette méthode s'appliquait initialement aux matériaux monocristallins. Dans le cas des matériaux amorphes et polycristallins, il est possible de considérer la structure cristalline multicouche comme une couche microcristalline avec des lacunes entremêlées de sites amorphes [60]. S'en suit un empilement de ces couches qui reconstruit le comportement de la fonction diélectrique du matériau dans son ensemble.

La figure 4.6a montre le comportement de la fraction cristalline provenant de la méthode 1(a) réalisée à partir des données des fonctions pseudo-diélectriques. Avec cette méthode, il faut trouver un état mixte entre la fonction diélectrique provenant de l'échantillon amorphe, la fonction diélectrique provenant de l'échantillon cristallin et le vide. La remontée de la phase amorphe pour des températures plus hautes que 400°C est une caractéristique surprenante de



**Figure 4.6** Comparaison des phases amorphe, cristalline et du vide en fonction du RTA avec le modèle 1(a) et 1(b).

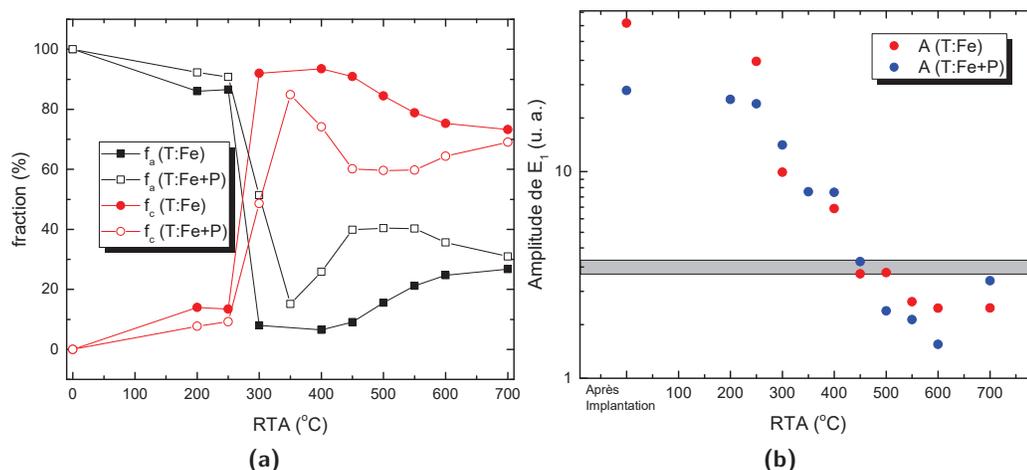
cette méthode d'analyse. Cette remontée peut être comprise comme l'apparition d'une nouvelle phase polycristalline et non le retour de la phase amorphe puisqu'il a été montré qu'à haute température  $\Gamma_{RTA}$  tend vers  $\Gamma_1(0)$  qui est défini comme la valeur de  $\Gamma$  pour l'échantillon après la croissance. Le principal facteur pour expliquer la chute observée de la fraction cristalline (figure 4.6a) est en effet le déplacement en énergie du point critique. Même avec une plage d'énergie qui n'englobe pas de point critique, 1.5 eV à 2.2 eV, ce comportement est observé. De cette manière, le comportement optique des fonctions diélectriques est comparable d'un matériau à l'autre [64]. Alors, les résultats obtenus par cette modélisation sont contradictoires à l'analyse directe des fonctions diélectriques. Les lissages provenant de l'analyse des courbes d'ellipsométrie montrent un rapprochement de  $\Gamma_{RTA}$  vers  $\Gamma_1(0)$  ainsi que de l'énergie  $E_{RTA}$  vers  $E_1(0)$ . Il en résulte que l'explication la plus plausible est un changement de phase cristalline des échantillons qui change l'emplacement des points critiques et les facteurs d'élargissement ce qui rend moins efficace la modélisation des milieux effectifs de Bruggeman.

Avec l'approche de la méthode 1(b), la fraction cristalline en fonction du RTA peut être modifiée en tenant compte des structures présentes dans les matériaux recuits. À partir des échantillons cristallins, il faut construire des fonctions de lissage dont les seuls paramètres ajustables par la suite sont les facteurs d'élargissement  $\Gamma$ . De cette manière, l'optimisation des fractions de chacun des milieux effectifs est mieux réalisé selon l'évolution polycristalline des échantillons. Le même principe a été réalisé avec l'approche analytique d'Aspnes (équation 4.12) et des résultats similaires ont été obtenus. La figure 4.6b illustre les nouvelles fractions obtenues avec un tel traitement. La région avant 350°C a un comportement similaire peu importe la

méthode de modélisation employée, i.e. une montée de la fraction cristalline avec une fraction du vide qui avoisine le 0. Par la suite, et contrairement à la méthode 1(a), la fraction cristalline est nettement inférieure à 90% et commence à chuter à des températures de recuit moins importante que précédemment. Cela démontre que la méthode 1(b) préconise le milieu amorphe ou du moins un milieu polycristallin qui n'est pas bien modelé par les fonctions diélectriques utilisées. De plus, la fraction du vide reste sensiblement la même peu importe le modèle employé.

Pour des températures de RTA en haut de 450°C, il y a une migration de la phase monocristalline vers une phase polycristalline. Selon l'analyse de la méthode 1, les échantillons implantés au Fe tendent vers un comportement monocristallin jusqu'à des RTA de 500°C contrairement aux échantillons implantés au Fe+P qui, après 350°C, adoptent une nouvelle phase cristalline qui ne peut être modélisée à partir des fonctions diélectriques de l'échantillon post-croissance et de l'échantillon post-implantation. La phase amorphe et la phase cristalline étant les deux points de référence, les échantillons à haut RTA peuvent être de très bons polycristallins sans pour autant avoir la même allure que la phase monocristalline. Le type d'implantation joue aussi un rôle quant à la réorganisation des matériaux recuits puisque le mécanisme de recristallisation peut dépendre de la stoechiométrie du système. Le phosphore, étant plus léger que tous les autres éléments impliqués dans les ternaires, a la capacité de désorber à haute température ce qui crée des lacunes qui morcellent la phase cristalline expliquant, en partie, la remontée de la phase amorphe (figures 4.6a et 4.6b). Une étude de la recristallisation du Si-amorphe a démontrée qu'il existe deux phases de repousse épitaxiale en phase solide. Ces deux phases sont distinctes par des taux de migration différents de l'interface amorphe/cristal [60]. La première phase est distincte par une réorganisation rapide des régions possédant moins de désordre et étant plus proche du substrat. La deuxième phase est distincte par une recristallisation standard plus lente. Toutefois, l'implantation avec une densité importante d'ions de Fe et de P change le mécanisme de cristallisation lors des recuits thermiques. Il est donc probable que la première phase de croissance rapide soit associée à des RTA intermédiaires pour laquelle les échantillons adoptent une configuration monocristalline ce qui fait ressortir une grande fraction monocristalline. À plus haut RTA, les échantillons adoptent un comportement polycristallin lors de la recristallisation standard qui peut être caractérisé par une multitude de régions monocristallines avec des orientations diverses entraînant un déplacement et un élargissement de l'emplacement des points critiques.

Pour reproduire le comportement de l'énergie et du facteur d'élargissement obtenus via l'analyse des fonctions diélectriques, une étude du comportement du coefficient d'absorption optique est réalisée loin des points critiques. La méthode 2 permet d'utiliser la fonction diélectrique complexe associée au matériau post-croissance et le matériau post-implantation. En effet, la méthode peut être appliquée seulement loin des points critiques et lorsque le coefficient d'absorption du matériau est intermédiaire à celui du matériau cristallin et celui du matériau



**Figure 4.7** Comparaison des phases amorphe et cristalline en fonction du RTA avec le modèle 2 (a) ainsi que l'effet du paramètre  $A$  en fonction du RTA (b). La région grise représente les valeurs des matériaux après la croissance pour le point critique  $E_1$ .

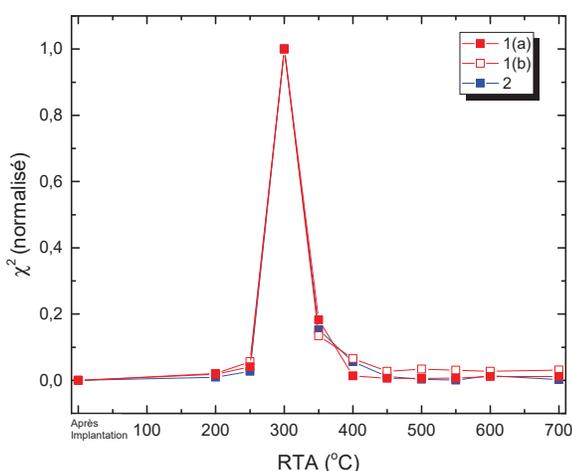
amorphe. Dans le cas présent, cette méthode donne les résultats les plus physiques puisqu'elle n'est pas gênée par le lissage de deux courbes simultanément et de plus, étant loin des points critiques, le facteur d'élargissement a peu d'effet entre les matériaux. Les fractions amorphe et cristalline déterminées à partir de cette procédure sont données en fonction de la température de recuit à la figure 4.7a.

La fraction cristalline croît en fonction du RTA ce qui se rapproche du comportement observé dans l'évolution de l'énergie et du facteur d'élargissement des points critiques. La fraction cristalline des échantillons implantés uniquement au Fe est toujours plus grande comparativement aux échantillons co-implantés. L'effet du P se répercute dans cette méthode également. Une décroissance de la fraction cristalline est observée à partir de 400°C, ce qui est plus haut en RTA par rapport à ce qui est obtenu par la méthode 1. Par contre, à haut RTA, la fraction cristalline semble se stabiliser autour de 70% indiquant une véritable présence cristalline dans ces échantillons. La fraction cristalline des échantillons ternaire implantés Fe est la plus élevée sur toute la gamme du RTA.

Le paramètre  $A$  (équation 4.14) qui régit l'amplitude des points critiques est affecté par les conditions de la surface à savoir la rugosité, la présence d'une couche d'oxyde et le degré de désordre dans le matériau [55]. La figure 4.7b montre l'évolution du paramètre  $A$ , établi à partir des dérivées secondes, en fonction du RTA. Le changement le plus abrupte dans la composition survient entre 250-350°C. Ce comportement ressemble à celui de  $\Gamma$ . Le mécanisme de recristallisation sur l'ensemble de l'échantillon est l'une des causes du changement mentionnée

auparavant. Aux températures plus élevées, la valeur du paramètre  $A$  n'est toujours pas celle obtenue dans le cas des échantillons monocristallins ce qui démontre la nature polycristalline des matériaux, tel qu'observé par le modèle 2.

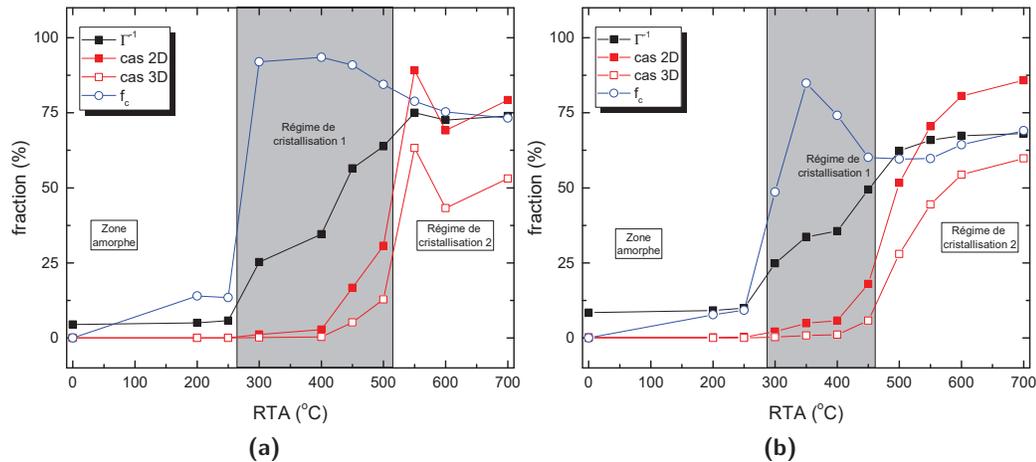
Pour s'assurer de la qualité des lissages,  $\chi^2 = \frac{R}{n}$  a été calculée pour tous les échantillons T:Fe+P avec  $R$  donnée par l'équation 4.16 et  $n$  le nombre de points pour chacune des mesures. La figure 4.8 montre la déviation par rapport à la valeur expérimentale pour les différentes méthodes sur T:Fe+P. L'erreur de 100 % correspond à la plus grande déviation par rapport au résultat attendu. En se basant sur la déviation maximale par rapport au signal expérimental, le



**Figure 4.8** Calcul de  $\chi^2$  pour les différentes méthodes d'analyse. La déviation maximale de chacune des méthodes par rapport au signal expérimental est de: 1(a) → 0.54 %, 1(b) → 0.37 % et, 2 → 4.6 %.

plus petit résidu est obtenu par la méthode 1(b) et le pire par la méthode 2. Toutes les méthodes d'analyse procurent un comportement quasi-identique. La mesure du résidu permet de déterminer la cristallisation en fonction du RTA ce qui est le point essentiel de l'analyse. En effet, les résultats obtenus selon la méthode 1 et la méthode 2 sont en contradiction entre eux à haut RTA, mais les résidus se comportent de la même manière. L'une des causes de ces contradictions provient de l'influence du vide qui agit également sur les fractions cristallines. Dans la méthode 2, seulement les milieux amorphe et cristallin sont considérés tandis qu'avec la méthode 1, la portion attribuée au vide influence également les deux autres milieux. Bien qu'une fraction de vide dépassant les 10% soit hautement improbable en réalité, cette valeur indique plutôt l'écart des échantillons par rapport au matériau après croissance et après implantation. En réalité, le vide représente une variation de la densité des échantillons implantés par rapport à l'échantillon avant implantation et par le fait même la déviation réelle de la constante diélectrique cristalline lors des lissages. De plus, la déviation maximale coïncide avec l'apparition d'une phase cristalline qui est difficile à

modéliser à partir des phases amorphes et monocristalline. La valeur de 300°C est distincte par un saut abrupt entre la phase amorphe à la phase cristalline.



**Figure 4.9** La fraction du facteur d'élargissement et la fraction cristalline en fonction du RTA. Les données de  $\Gamma^{-1}$  sont obtenues à partir de l'équation 4.14 et normalisées en fonction de  $\Gamma(0)^{-1}$ . Les valeurs de  $f_c$  proviennent du modèle 2 se basant sur le coefficient d'absorption. Les cas 2D et 3D sont données pour les deux types d'implantation, Fe (a) et Fe+P (b) à partir de l'équation 4.20.

Pour être en mesure de suivre l'évolution cristalline sur l'ensemble des températures de recuit, le comportement du facteur d'élargissement et de la fraction cristalline sont illustrés à la figure 4.9, pour les deux séries d'échantillons ternaires. Considérant l'analyse des mesures ellipsométriques et la modélisation des fonctions diélectriques, à savoir l'approche de minimisation par l'équation de Bruggeman et à l'aide du coefficient d'absorption optique, il est possible de faire d'autres analyses pour déterminer les caractéristiques des phases polycristallines telle que la dimensionnalité des grains. Selon les figures 4.9a et 4.9b, les valeurs de  $f_c$  et de  $\Gamma^{-1}$  ne présentent pas exactement le même comportement sur toute la plage de RTA. Ceci est associé à la présence de deux régimes de cristallisation et d'une zone amorphe. Pour comprendre la présence de ces trois zones, il faut tout d'abord déterminer le lien entre  $\Gamma$  et les sites de nucléation en fonction de leur dimensionnalité [67]. Cette relation est donnée par:

$$f_c = \frac{\pi}{2D} \left( \frac{\Gamma - \Gamma_0}{\Gamma_{\text{sat}} - \Gamma_0} \right)^{-D} \quad (4.20)$$

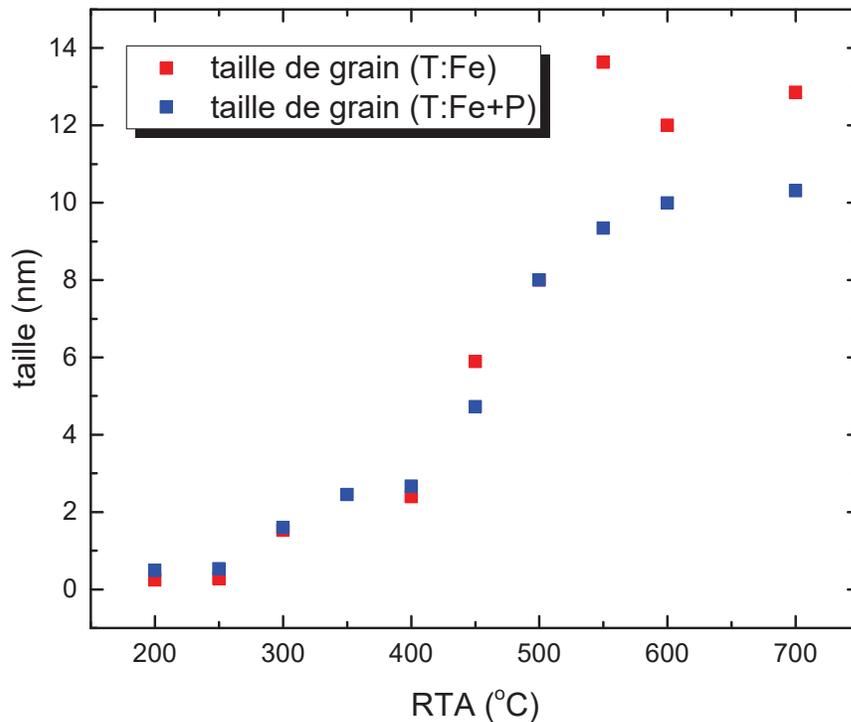
avec  $\Gamma_{\text{sat}}$  la valeur extrapolée du comportement de  $\Gamma$  en fonction de la fraction cristalline, obtenue de l'absorption optique, à  $f_c \rightarrow 1$ ,  $\Gamma_0$ , la valeur du facteur d'élargissement pour l'échantillon post-croissance et  $D$ , la dimensionnalité des sites. Le lissage subséquent donne, pour  $D = 2$ , des sites cylindriques et, pour  $D = 3$ , des sites sphériques.  $\Gamma_{\text{sat}}$  est la caractéristique de la distance

entre les sites de nucléation,  $d_s$ . Dans le cas étudié,  $\Gamma_{\text{sat}}$  est défini comme la moyenne des  $\Gamma$  à haut RTA puisque c'est eux qui possèdent la plus grande fraction cristalline. Un traitement thermique appliqué sur le Si-amorphe fait croître  $\Gamma$  en fonction du temps de recuit tandis que dans le cas des matériaux implantés,  $\Gamma$  décroît pour tendre vers la valeur initiale en fonction de la température de recuit rapide.

Avec les mesures de  $f_c$ , de  $\Gamma^{-1}$  et des valeurs extraites de l'équation 4.20, il est possible de statuer qu'il existe une zone amorphe située pour des valeurs inférieures à 300°C, un premier régime de cristallisation, pour les valeurs de 300 à 500 °C pour l'échantillon implanté Fe et de 300 à 450 °C pour l'échantillon implanté Fe+P, et un deuxième régime de cristallisation pour les plus hauts RTA. Ces différentes zones sont caractérisées par l'évolution de  $\Gamma^{-1}$ . En effet, pour la zone amorphe,  $\Gamma^{-1}$  est proche de 0 tout en étant constant. Dans cette zone, seulement l'amorce de cette cristallisation est observable. Par la suite,  $\Gamma^{-1}$  évolue de manière linéaire en fonction du RTA. Cela signifie que le matériau est dans le processus de cristallisation mais n'est pas encore complètement cristallisé. Dans cette région, la fraction cristalline extraite des mesures d'ellipsométrie est la plus élevée signifiant que le matériau se rapproche d'un comportement monocristallin. En effet, le comportement polycristallin n'est pas acquis puisque les fractions cristallines déterminées en fonction de la dimensionnalité ne se rapprochent pas des mesures. De plus, l'équation 4.20 ne tient pas compte d'ions d'implantation ou de défauts profonds. Il s'avère donc que, dans ce premier régime de cristallisation, les défauts présents dans le gap influencent beaucoup le facteur d'élargissement d'où la difficulté d'obtenir de bonnes valeurs de fractions cristallines. Finalement, le deuxième régime de cristallisation se distingue par la présence d'un plateau dans le facteur d'élargissement ce qui signifie que la recristallisation est complétée. De plus, les valeurs des fractions cristallines déterminées à partir de la fonction complexe diélectrique sont assez proches des valeurs déterminées dans le cas 2D à partir de l'équation 4.20. Il s'en suit donc que la conduction des photoporteurs se fait majoritairement dans le plan des grains pour des RTA de 500°C et plus. La valeur de RTA de 500°C a été choisie pour effectuer les tests de spectroscopie THz en tenant compte du comportement cristallin du matériau quaternaire à différents RTA en fonction de la résistance de couche et de la mobilité. Il s'avère que, d'un point de vue de la cristallisation du matériau, un RTA plus élevé pourrait être envisageable afin d'augmenter la mobilité des porteurs. Toutefois, la résistivité est presque de deux ordres de grandeurs plus petite que celle du quaternaire avec le même procédé même avec un recuit de 500°C.

#### 4.4.2 Cristallographie des échantillons implantés

À partir du facteur d'élargissement, la taille de grains cristallins peut être déterminée. La relation entre  $\Gamma$  et la taille de grains révèle que la dimension des microcristaux, obtenue à la suite de l'implantation et du RTA, impose un temps de vie court aux photoporteurs afin de diffuser et d'atteindre les bords du microcristal. Il a été démontré que l'élargissement entourant



**Figure 4.10** Taille moyenne des grains pour les composés ternaire en fonction du RTA obtenu de la formule 4.21a et basé sur les mesures TEM.

les transitions interbandes,  $\Gamma$ , est inversement proportionnel à la distribution moyenne de la taille de grains. Avec un élargissement initial  $\Gamma_0$ , attribué aux matériaux non-implantés, et une taille de grains,  $d$ , la fonction d'élargissement prend la forme suivante [55, 67]:

$$\Gamma(d) = \Gamma_0 + Q(1/d) \quad (4.21a)$$

$$\Gamma(d) = \Gamma_0 + \left(\frac{2hv}{d}\right) \quad (4.21b)$$

avec  $h$  la constante de Planck et  $v$  la vitesse des électrons. À partir de mesures de microscopie électronique en transmission (TEM) réalisées par André Fekecs, sur un matériau ternaire implanté et recuit à 500°C, une taille de grains de 8 nm a été établie ce qui donne un  $Q = 2hv = 5 \pm 0.4$

eV Å. La figure 4.10 montre l'évolution de la taille moyenne des grains (extraits des mesures de  $\Gamma$  de la figure 4.5b) en fonction du RTA pour les deux différentes implantations.

Les équations 4.21a et 4.21b peuvent s'expliquer avec un modèle impliquant la proximité des paires électrons-trous avec les différentes frontières créées par les joints de grains. Pour un système polycristallin parfait dans lequel la paire électron-trou ne diffuse qu'une fois la frontière des grains atteinte, le facteur d'élargissement est défini comme [64]:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{poly}} \quad (4.22)$$

avec  $\Gamma_{\text{poly}}$ . La contribution polycristalline,  $\Gamma_{\text{poly}}$ , s'écrit:

$$\Gamma_{\text{poly}} = \frac{C}{d} \quad (4.23)$$

avec  $C$ , une constante et  $d$  la taille des grains. De plus, lors de la création d'une paire électron-trou, le temps moyen  $\tau$  mis pour atteindre les frontières d'un grain cristallin de taille  $d$  est de:

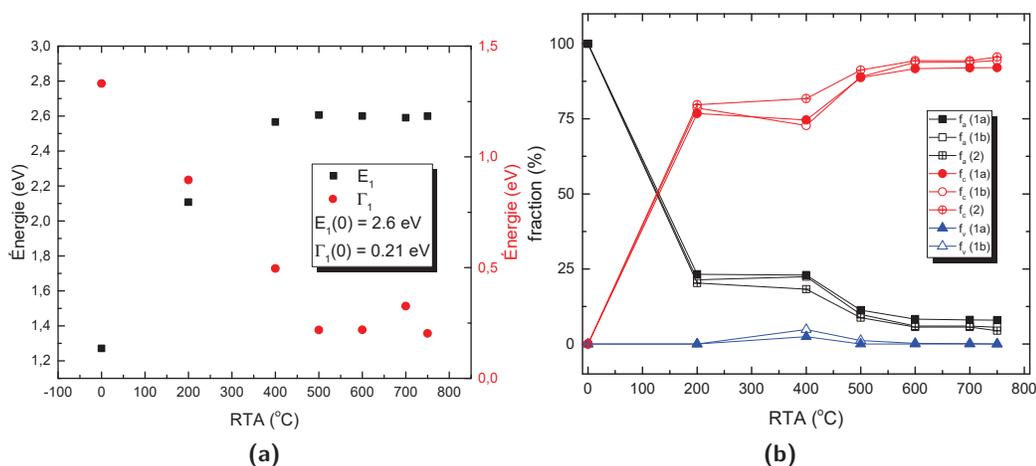
$$\tau = \frac{d}{2v} \quad (4.24)$$

avec  $v$  la vitesse de dérive des électrons. À partir du principe d'incertitude,  $\Delta E \tau \geq \hbar$  et en identifiant  $\Gamma$  à l'énergie, l'équation 4.22 redevient l'équation 4.21b avec  $v = \frac{Q}{2\hbar}$  [64]. Dans le cas du composé ternaire implanté au Fe, pour un RTA de 500°C, le temps moyen est de  $\tau \sim 72$  fs avec  $v = 5.56 \times 10^6$  cm/s. Dans les mêmes conditions, pour le ternaire implanté Fe+P,  $\tau$  diminue à 60 fs avec une vitesse de  $6.64 \times 10^6$  cm/s. Les matériaux ternaires ont un comportement sensiblement équivalent dans la zone amorphe et le premier régime de cristallisation, peu importe le type d'implantation. Pour le deuxième régime de cristallisation, les composés co-implantés sont de moins en moins monocristallin dû, au moins en partie, à la désorption du P pendant le recuit. Outre cette déviation, les deux types d'implantation offrent des conditions d'opération similaires à 500°C au niveau de l'émission et de la détection de la radiation dans la gamme THz.

## 4.5 Mesures ellipsométriques sur matériau quaternaire InGaAsP

Une procédure semblable a été réalisée sur deux séries d'échantillons quaternaires à différentes températures de recuit. La première série d'échantillons provient de la gaufre E972, avec une photoluminescence à 1562 nm, et implantée à 200°C. L'implantation induit des dommages dans la couches sans pour autant amorphiser cette dernière. La deuxième série d'échantillons provient de la gaufre E971, avec une photoluminescence à 1309 nm, et implantée à froid (-190°C). Les

échantillons de la première série ont tous un cap d'InP, ce qui influence l'emplacement des points critiques en plus de rajouter un point critique lié à l'absorption inter-bandes dans l'InP. De plus, cette série d'échantillons est analysée à des fins de comparaison avec des échantillons implantés à basse température. La détermination de l'emplacement de ces points critiques,  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ , ne peut être réalisée de la même manière. En effet, la présence de la couche d'InP affecte l'emplacement des points critiques. Toutefois, comme il n'y a pas de réelle amorphisation de la couche, il est attendu de ravoir une couche monocristalline à la suite du RTA qui ne fait que replacer les dopants de Fe dans le matériau. Pour la deuxième série d'échantillons, tous les échantillons sont mesurés avec et sans cap d'InP en fonction des températures de recuit.

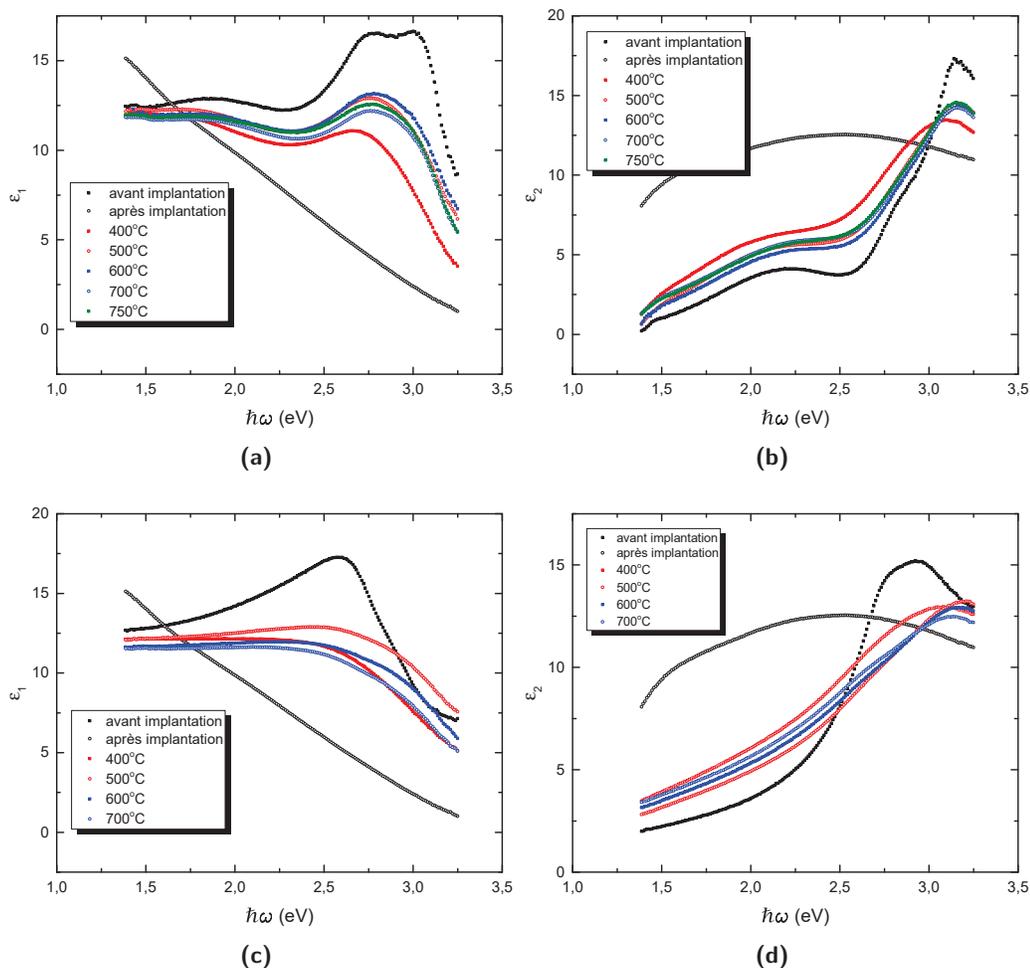


**Figure 4.11** L'emplacement du point critique, le facteur d'élargissement et les fractions cristallines des composés quaternaires implantés à 200°C en fonction du RTA. En (a), les énergies de gap, le facteur d'élargissement et en (b) les fractions cristallines des composés quaternaires implantés à 200°C, en fonction du RTA.

Les tendances observées sur la première série d'échantillons dénotent un comportement quasi-cristallin sur toute la gamme de RTA. La figure 4.11 présente l'emplacement en énergie du point critique  $E_1$  déterminé à partir des dérivées secondes des fonctions diélectriques complexes. Puisque l'implantation a été faite à haute température, les valeurs déterminées à partir de l'énergie peuvent être comparées avec des mesures de référence pour le quaternaire. En effet, pour une composition de  $y=0.82$  d'arsenic avec un accord de maille avec l'InP, le point critique attendu  $E_1$  est à 2.602 eV [68]. Dans les échantillons mesurés, le point critique se situe, pour une composition  $y=0.87$  d'As, aux environs de 2.6 eV. Il est donc possible de lisser toute la courbe des mesures ellipsométriques et en déterminer les valeurs des points critiques. Le facteur d'élargissement, présenté à la figure 4.11a, affiche un comportement similaire à l'énergie  $E_1$ . En effet, au-dessus de 400°C, le facteur d'élargissement se stabilise ce qui prouve que les RTA effectués à plus

haute température n'affecte plus la couche photoconductrice. Ce comportement est d'autant plus marquant sur la figure 4.11b où la fraction de la cristallisation atteint des valeurs de plus de 90% pour des RTA de 500°C. Les mesures ellipsométriques de cette série d'échantillons permettent de constater que l'implantation à chaud n'est pas en mesure d'amorphiser la couche quaternaire et de plus, un RTA de 200°C, qui correspond à la même température que l'implantation, permet à la structure cristalline de se rétablir à plus de 80%. Il y a donc du recuit dynamique qui s'effectue durant la phase d'implantation. Étant donné que les échantillons sont monocristallins après le recuit, il est facile de retrouver les emplacements des points critiques. Pour ces échantillons, seulement un régime de cristallisation est présent sur toute la gamme de RTA.

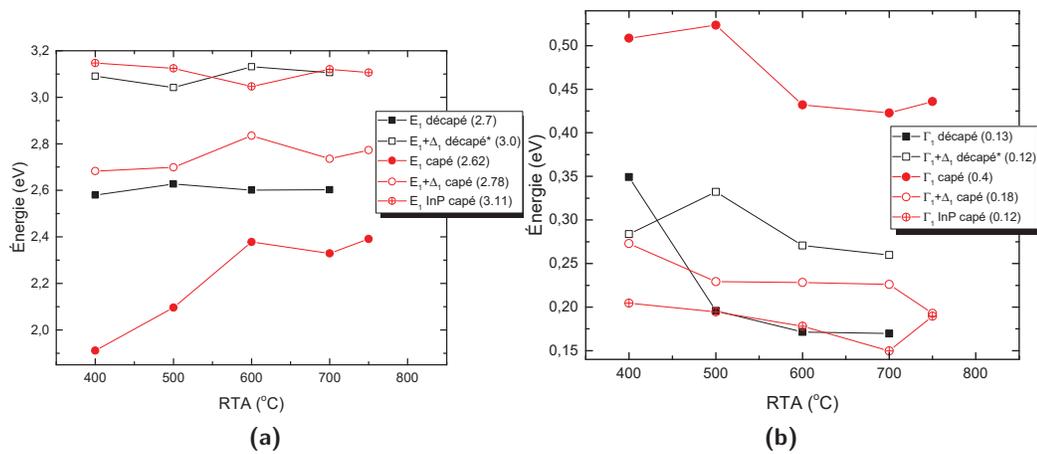
Pour comprendre l'évolution du matériau quaternaire en fonction de la température d'implantation, la deuxième série d'échantillons sert à investiguer l'influence de l'implantation à froid (-190°C), et son effet sur les mesures ellipsométriques du cap d'InP pendant le recuit. La figure 4.12 illustre le comportement des fonctions diélectriques de cette deuxième série d'échantillons en fonction de la température de recuit. Un comportement différent est observé sur les échantillons capés et ces mêmes échantillons une fois le cap d'InP enlevé après le recuit. Il y a donc une forte influence du cap sur l'emplacement des points critiques. De plus, comme le démontre la figure 4.12b, le maximum de  $\epsilon_2$  est associé à l'emplacement de  $E_1$  du InP. Les points critiques  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$  sont cachés et décalés en énergie dû à la présence de la couche de 100 nm d'InP. Contrairement à la première série d'échantillons quaternaires implantés à chaud, l'amorphisation de la couche et le recuit successif avec la présence d'un cap d'InP changent l'emplacement en énergie des points critiques. La figure 4.13 montre le comportement des points critiques et de leur facteur d'élargissement en fonction du recuit pour les échantillons avec et sans cap d'InP. Selon les calculs de référence, avec une composition de  $y=0.55$  d'As, il s'avère que l'emplacement de  $E_1$  est à 2.71 eV et  $E_1 + \Delta_1$  à 2.98 eV [68]. Dans le cas présent, avec une composition de  $y=0.6$  d'As, l'emplacement de  $E_1$  est trouvé à 2.7 eV ce qui concorde aux calculs. Le point  $E_1 + \Delta_1$  est situé à 3 eV. Pour les matériaux implantés et recuits, ce n'est pas exactement clair si l'énergie déterminée à partir des valeurs expérimentales appartient au point  $E_1 + \Delta_1$  du quaternaire uniquement ou si elle fait partie d'une combinaison avec l'emplacement en énergie des points critiques de l'InP. En effet, les échantillons décapés peuvent avoir des résidus d'InP puisque la couche d'InP est enlevé par gravure humide, d'où le symbole \* donné dans la légende de la figure 4.13a. Le décalage en énergie des points critiques selon la présence ou non du cap d'InP est un phénomène surprenant. Ce dernier est visible et identifiable sur les mesures d'ellipsométrie. L'emplacement en énergie des deux points critiques associés au quaternaire est décalé de 0.4 eV. Cela s'explique par la présence du cap d'InP qui influence la mesure de façon significative. En effet, lorsque la mesure ellipsométrique sur les échantillons capés est perçue comme une mesure sur un mélange de deux couches, ce décalage en énergie est considéré comme un changement de composition de la couche quaternaire avec  $y \rightarrow 1$ . En comparant le comportement des facteurs d'élargissement, on constate



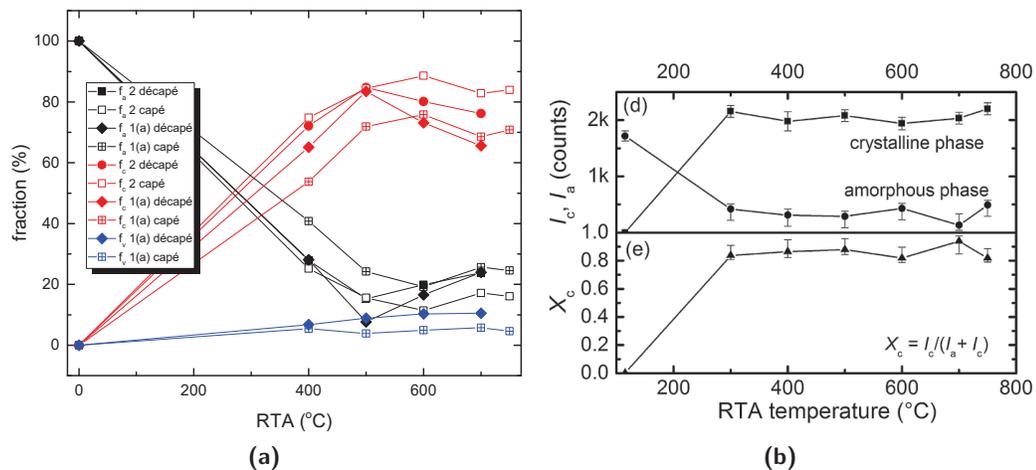
**Figure 4.12** Les fonctions diélectriques complexes sur quaternaire implanté à  $-190^{\circ}\text{C}$  en fonction du RTA pour les échantillons capés, (a) et (b), et décapés, (c) et (d).

que les points critiques des échantillons décapés sont beaucoup moins évasés que ceux capés. Cela signifie que le cap d'InP influence grandement la mesure en ellipsométrie.

Les lissages utilisés pour déterminer l'emplacement en énergie des points critiques sont encore une fois réalisés sur les fonctions dérivées secondes. Ces données sont plus bruyantes que celle des matériaux ternaires. Il a donc été nécessaire d'utiliser jusqu'à trois points critiques pour réaliser les lissages avec un des points critiques associé au point critique de l'InP. La recristallisation est différente dans le cas du quaternaire implanté à froid par rapport aux échantillons ternaires, à savoir qu'il y a une croissance monotone de la fraction cristalline en fonction de la température de recuit. Les échantillons recuit, peu importe la méthode d'analyse, se rapprochent des valeurs initiales que ce soit pour l'énergie du gap  $E_1$ , le facteur d'élargissement ou encore pour les



**Figure 4.13** L'emplacement des points critiques (a) et les facteurs d'élargissements (b) des composés quaternaires implantés à  $-190^\circ\text{C}$  en fonction du RTA. Les valeurs des échantillons avant implantation sont indiquées dans la légende.



**Figure 4.14** Les fractions cristallines des composés quaternaires implantés à  $-190^\circ\text{C}$  en fonction du RTA. En (a), les fractions obtenues à partir du modèle 1(a) et du modèle 2 pour les échantillons capés et décapés et en (b), les fractions cristallines extraites à partir de DRX. La figure de droite est tirée de [38].

fractions cristallines. De plus, il est prouvé que, pour les échantillons quaternaires, l'interface amorphe/cristal, située dans le substrat d'InP à  $0.3 \mu\text{m}$  du InGaAsP, et la couche quaternaire elle-même, affecte la recristallisation. Entre 400 et 500 °C, une réorganisation rapide des zones avec moins de défauts d'implantation (proche de l'interface), en plus d'une recristallisation dans la couche quaternaire, ont lieu. Il a été démontré par les mesures de DRX sur les échantillons quaternaires (figure 4.14b) que la recristallisation se stabilise au-delà d'une température de RTA

de 400°C [38]. Cette tendance est également confirmée par les données d'ellipsométrie. En effet, les valeurs de  $E_1$  et de  $\Gamma$ , par rapport aux échantillons cristallins, saturent à 80% pour des RTA  $> 400^\circ\text{C}$  (figure 4.14a). La fraction du vide se rapproche à 0 indiquant une forte dépendance entre la fonction diélectrique de l'échantillon cristallin et les échantillons implantés et recuits.

Il semble que deux régions cristallines existent en se basant sur les fractions cristallines de la figure 4.14a. La première phase cristalline englobe les échantillons à 400°C où dans certains cas les valeurs des points critiques et ceux des facteurs d'élargissements ne sont pas encore saturés. Pour le reste des RTA, la cristallisation est complétée, telle que démontrée par les expériences et analyses.

Il s'avère donc que le composé quaternaire implanté à froid recristallise à 80% à partir de 400°C. Cependant, les modèles présentés ne tiennent pas compte de la présence des ions d'implantation et ils restent simples au niveau de la configuration des matériaux. Alors, l'implantation à froid est nécessaire pour obtenir une amorphisation de la couche photoconductrice afin de répondre aux paramètres clés en vue de la fabrication de dispositifs THz. La présence du cap, bien qu'elle affecte l'emplacement des points critiques, n'influence pas le facteur d'élargissement comparativement aux échantillons avec le cap d'InP enlevé. En tenant compte des travaux effectués auparavant sur ces matériaux [38–40] et des nouvelles mesures et analyses d'ellipsométrie réalisées dans le cadre de la présente étude, les matériaux implantés à froid et recuits à 500°C offrent le meilleur rendement pour un dispositif qui peut être utilisé à la fois comme émetteur et détecteur.

## Résumé du chapitre

Les deux angles caractéristiques des mesures ellipsométrique,  $\Psi$  et  $\Delta$ , sont reliés à la fonction diélectrique. La fonction pseudo diélectrique complexe est investiguée parce que la nature de la couche sur le dessus des matériaux est incertaine. En plus de tenir compte de l'interface matériau-air et de toutes les imperfections entourant la couche de surface, celle-ci tient compte de la vraie fonction diélectrique également. Il est ainsi possible d'identifier certains points critiques en fonction de la fréquence. La densité d'états conjointe permet de déterminer la force des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette force est plus importante en se rapprochant, en énergie, des points critiques. Dans le cas des mesures réalisées dans la présente étude, uniquement l'emplacement en énergie des points critiques  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$  peut être identifié. La masse longitudinale effective des points critiques 3D- $M_1$  est beaucoup plus grande que la masse transverse ce qui permet à ces points d'être évalués tels des points critiques 2D- $M_0$ . De plus, d'un point de vue de la cristallographie, l'emplacement du point critique  $E_1$ , dans une structure zinc-blende, est vis-à-vis l'orientation  $\langle 111 \rangle$ , selon la direction  $\Lambda$  et au point L. À l'aide des mesures ellipsométrique, il a été démontré qu'un lien avec la structure de bande peut être établi.

Pour les matériaux ternaires, la taille de grains en fonction du RTA atteint une saturation pour des température de recuit de plus de 500°C, peu importe la nature des ions lors de l'implantation. Cette saturation, aussi observée avec l'emplacement des points critiques, ainsi que l'élargissement de ces derniers, permet d'identifier les régions amorphes et cristallines en fonction du recuit rapide. Deux régions cristallines sont présentes pour chacun des types d'implantation. La première région, entre 300 et 500 °C pour l'échantillon implanté Fe et entre 300 et 450 °C pour l'échantillon co-implanté Fe+P, est caractérisée par une évolution des échantillons vers une organisation monocristalline semblable aux échantillons avant implantation. La deuxième région, pour des RTA plus élevés, est caractérisée par un comportement polycristallin qui diffère de la nature monocristalline des échantillons avant implantation. Des domaines orientés aléatoirement de grains monocristallins peuvent justifier l'élargissement des pics défini par la valeur  $\Gamma$ , par rapport aux valeurs des échantillons après croissance. Le modèle basé sur l'absorption optique est en mesure de mieux représenter l'évolution de la fraction cristalline en fonction du RTA pour tous les échantillons que la modélisation de Bruggeman. En effet, en considérant seulement la partie imaginaire de la fonction diélectrique et avec une plage d'énergie qui n'englobe pas les points critiques, le comportement cristallin semble se stabiliser pour des RTA de plus de 400°C à plus de 70%. En se basant sur  $\Gamma$  et les sites de nucléation en fonction de la dimensionalité, il a été démontré que pour la deuxième région cristalline, le transport des porteurs se fait selon le plan des grains en 2D. Avec ces mesures d'ellipsométrie, il est possible de suivre l'évolution de la fraction cristalline en fonction du RTA pour les échantillons ternaires et les échantillons quaternaires. Les résultats des mesures d'ellipsométrie sont similaires à ceux obtenus par une analyse DRX en fonction du RTA ce qui renforce ce type de mesure. À partir de mesures TEM pour une seule valeur de RTA, il est possible de retrouver la taille moyenne des grains monocristallins dans les échantillons pour toutes les valeurs de RTA. Pour ce qui est des échantillons quaternaires, il est aussi possible de suivre l'évolution des échantillons en fonction du cap d'InP ce qui est important pour la fabrication subséquente d'antennes optimisées soit en émission soit en détection.

## Chapitre 5

# Propriétés électroniques des matériaux InGaAs et InGaAsP

Ce chapitre présente les différents résultats des mesures de spectroscopie THz résolue en temps effectuées pour déterminer les propriétés électroniques des couches ternaires et quaternaires, avant et après le traitement d'implantation ionique suivi du recuit. À la section 5.1, les notions théoriques de certains modèles de transport électronique dans les semi-conducteurs sont abordées. Les mesures de la dynamique des porteurs de certains de ces échantillons sont présentées à la section 5.2. Les résultats des mesures de photoconductivité résolue en temps sont présentés et analysés à la section 5.3 de ce chapitre.

À partir des mesures pompe optique - sonde THz, la nature du transport des photoporteurs dans les matériaux désordonnés peut-être déterminée afin d'obtenir la valeur de la mobilité de ces photoporteurs. Les mesures pompe optique - sonde THz effectuées sur ces matériaux démontrent l'existence de deux zones post-amorphisation impliquant la densité des électrons dans les différents canaux de conduction et la longueur de localisation des porteurs dans les différentes couches implantées et ayant subi un traitement de RTA à différentes températures.

## 5.1 Modèles de transport électronique dans des semi-conducteurs avec désordre

---

Les résultats du chapitre précédent démontrent que la couche active des dispositifs THz est polycristalline. Des études antérieures ont aussi démontré qu'elle contient de nombreux défauts ponctuels (interstices de Fe) et étendus (joints de grain, dislocations) qui peuvent agir comme centres de diffusion ou centres de capture/recombinaison. Le transport des charges dans un matériau semi-conducteur qui contient plus ou moins de désordre est relativement complexe.

Dans les courbes de conductivité en fonction de la fréquence extraites des mesures pompe optique - sonde THz, il est possible qu'il n'y ait pas de présence de pics ou de changement rapide ni dans la conductivité réelle ni dans la conductivité imaginaire dans la plage de fréquences accessible. Dans une telle situation, la densité d'électrons, le temps de vie et les fréquences de résonance sont plus difficilement accessibles, d'où la nécessité d'utiliser le bon modèle de transport des charges. En effet, les études menées sur GaAs ont permis de suivre la valeur RMS des lissages de la conductivité en fonction de la densité des porteurs et du temps de vie. Pour une situation où les caractéristiques spécifiques des matériaux sont visibles, la valeur RMS atteint un minimum net dans une zone ponctuelle ce qui n'est pas le cas pour la situation inverse [69]. Pour réaliser une bonne modélisation de la conductivité dans les régions avec peu de variations, les différents modèles traitants les aspects potentiellement présents dans les matériaux devraient être utilisés.

Pour le cas des composés ternaires et quaternaires, après implantation et recuit, le milieu dans lequel le transport s'effectue dépend fortement du RTA. Les différents modèles présentés varient en fonction de la nature des matériaux. Le modèle de Drude modélise des conductivités strictement positives tandis que le rajout de collisions supplémentaires par un même électron, tel qu'apportée par Smith, permet d'obtenir une conductivité imaginaire négative.

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour modéliser le transport dans des matériaux complexes avec du désordre. Dans cette section, le modèle classique de transport de type Drude (ou Drude-Lorentz) sera présenté. Par la suite, certains autres modèles phénoménologiques qui permettent de tenir compte du désordre seront abordés tel que le modèle de Drude-Smith, de Drude-Plasmon et le modèle de la conductivité par sauts.

### 5.1.1 Modèle de Drude-Lorentz

Dans ce modèle, les électrons sont traités comme un gaz sans interaction répondant à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Les électrons ont une probabilité  $P(t)$  de subir une collision

dans un laps de temps  $t$  tel que  $P(0) = 1$  et  $P(\infty) = 0$ . La probabilité de subir une collision entre  $t$  et  $t + dt$  est définie par  $\frac{dt}{\tau}$ . Le temps  $\tau$  est donc le temps caractéristique aussi connu comme étant le temps de relaxation. Dans ce modèle, les porteurs sont accélérés dans la direction du champ mais subissent une série de collisions qui rendent aléatoire leur momentum après un temps caractéristique  $\tau$ .

À partir de l'évolution de la quantité de mouvement moyenne dans le temps, il est possible d'écrire:

$$\frac{d}{dt}\vec{p}(t) = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} - e\vec{E}(t) \Leftrightarrow i\omega\vec{p}(\omega) = -\frac{\vec{p}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega) \quad (5.1)$$

et avec  $\vec{p}(\omega) = -\frac{m}{ne}\vec{j}(\omega)$ , l'équation se réécrit:

$$\vec{j}(\omega) \left[ \frac{1 - i\omega\tau}{\tau} \right] = \frac{e^2 n}{m} \vec{E}. \quad (5.2)$$

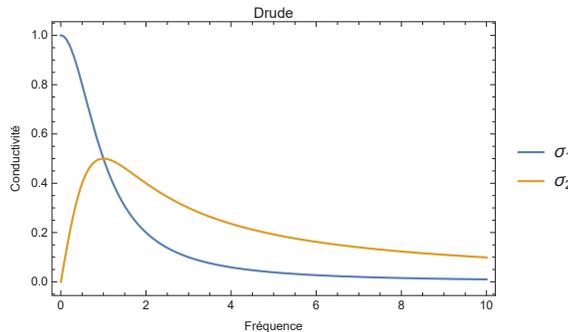
À partir de la relation de la résistivité et de la loi d'Ohm, le modèle de Drude stipule que la conductivité à fréquence nulle est:

$$\sigma(0) = ne^2\tau/m^* = ne\mu \quad (5.3)$$

avec  $n$  la densité de porteurs impliqué dans la conduction et  $\mu$  la mobilité électronique. La relation entre la densité de courant et la conductivité  $\sigma$  permet d'isoler la conductivité:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau/m^*}{(1 - i\omega\tau)} = \frac{\sigma(0)}{(1 - i\omega\tau)}. \quad (5.4)$$

La figure 5.1 montre le comportement de la conductivité de Drude en fonction de la fréquence. Le maximum de conduction est toujours à la fréquence nulle et décroît pour les hautes fréquences.



**Figure 5.1** Modèle de Drude présentant la conductivité classique dans un milieu homogène non polarisable. Les deux conductivités sont positives sur toute la gamme de fréquences.

Ce modèle ne tient pas compte de la structure de bandes complexe du semi-conducteur. Toute l'information est intégrée dans la valeur de la masse effective, dont dépend aussi la mobilité des porteurs. Le temps de diffusion des électrons n'est pas indépendant de l'énergie de ces électrons, ce qui présente une limitation de ce modèle pour certains matériaux. Un canal de diffusion inter-vallée peut s'ouvrir lorsque les électrons acquièrent suffisamment d'énergie cinétique. La méthode de conductivité de Boltzmann faisant intervenir les sites occupés et inoccupés et la règle d'or de Fermi permettent de mieux traiter les caractéristiques microscopiques de la physique sous-jacente et non le mécanisme de diffusion étudié.

### 5.1.2 Modèle de Drude-Plasmon

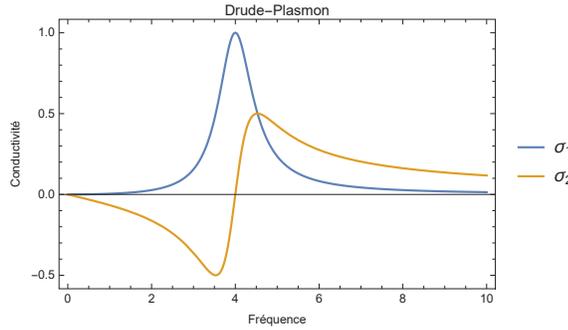
Le modèle de Drude-Plasmon est une extension du modèle de Drude. Ce modèle démontre que les porteurs de charge sont liés aux atomes ou à une région définie de l'espace qui peut être modélisée par l'équivalent d'une force de rappel. En ajoutant une telle force à l'équation du mouvement des charges, le déplacement de porteurs dans le modèle de Drude-Plasmon par rapport à la position d'équilibre  $x$  s'écrit:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + x\omega_0^2 = \frac{qE}{m^*} \quad (5.5)$$

avec  $E$  le champ électrique local qui affecte les électrons. Le terme correspondant à la force de rappel est  $x\omega_0^2$ . La fréquence  $\omega_0$  est associée à la fréquence angulaire de la réponse oscillante. La force de retour à l'équilibre associée à cette fréquence angulaire peut provenir d'un champ de déplétion de surface ou d'accumulation de charges en surface du nanomatériau, par exemple. La fréquence angulaire caractéristique (plasmon) peut être reliée à la fréquence plasma par la relation  $\omega_0^2 = f\omega_p^2$ , avec  $f$  un facteur qui tient compte de la géométrie des grains cristallins, par exemple. La conductivité de Drude-Plasmon peut s'écrire comme:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{1}{1 - i\omega\tau + \frac{i\omega_0^2\tau}{\omega}}. \quad (5.6)$$

La figure 5.2 montre le comportement en fréquence de la conductivité de Drude-Plasmon. La conductivité imaginaire devient alors négative avant la fréquence  $\omega_0$ . De plus, dans le cas de semi-conducteurs photoexcités, l'expression de la photoconductivité de Drude-Plasmon peut



**Figure 5.2** Modèle de Drude-Plasmon présentant la conductivité dans un milieu homogène fini. La conductivité réelle est positive sur toute la gamme de fréquences contrairement à la conductivité imaginaire qui est négative dans la partie avant le pic de résonance. La fréquence, sans unité, est choisie à  $\omega_0 = 4$ .

s'écrire ainsi [53]:

$$\Delta\sigma = \frac{ie^2\omega(N + N_d)}{m^*(\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega/\tau)} - \frac{ie^2\omega N_d}{m^*(\omega^2 - \omega_{0d}^2 + i\omega/\tau)} \quad (5.7a)$$

$$\omega_0^2 = \frac{f_g e^2 (N + N_d)}{m^* \epsilon} \quad (5.7b)$$

$$\omega_{0d}^2 = \frac{f_g e^2 N_d}{m^* \epsilon} \quad (5.7c)$$

avec  $N$  la densité de porteurs photoexcités,  $N_d$  la densité de porteurs à l'équilibre ou après dopage,  $f_g$  un facteur géométrique qui dépend du type de polarisation du faisceau sonde et  $\epsilon$  la permittivité du milieu. Dans le cas de la présente étude,  $N_d = 0$ .

### 5.1.3 Modèle de Drude-Smith

Pour tenir compte du désordre, qui se traduit par un certain degré de localisation des porteurs de charges dans certaines zones de l'espace, N. V. Smith a proposé un modèle phénoménologique qui tient compte de la persistance du momentum de l'électron avec une série de collisions. Ce modèle, dit de Drude-Smith, est une généralisation du modèle de Drude. Si les collisions d'un électron sont aléatoires dans le temps alors la probabilité  $p$  que l'électron subisse  $n$  collisions subséquentes dans un intervalle de temps ( $t$ ) est donnée par la distribution de Poisson:

$$p_n(0, t) = (t/\tau)^n \frac{\exp(-t/\tau)}{n!}. \quad (5.8)$$

La probabilité de ne pas subir de collision,  $n = 0$ , revient au modèle de Drude avec le terme de relaxation exponentielle du momentum  $\exp(-t/\tau)$ , seulement. Dans le cas où les porteurs subissent une série de collisions élastiques (qui préservent le momentum) avant de subir une collision inélastique qui fait totalement disparaître ce momentum, il est possible de réécrire la densité de courant comme [70]:

$$j(t) = j(0) \left[ 1 + \sum_n \frac{c_n (t/\tau)^n}{n!} \right]. \quad (5.9)$$

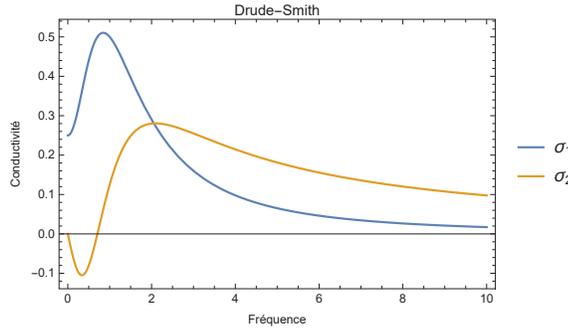
où  $c_n$  représente la fraction du momentum de l'électron conservée lors de la  $n^{\text{ième}}$  collision. Lorsque la quantité de mouvement du porteur après la collision est aléatoire,  $c_n \rightarrow 0$ . Cependant, lorsque le porteur est rétrodiffusé,  $c_n \rightarrow -1$ . Pour la densité de courant, dans le cas où la somme est effectuée à l'infini, le résultat s'égalise à celui du modèle de Drude mais avec un temps caractéristique différent,  $\tau_c^{-1} = \tau^{-1}(1 - c)$ . Pour des raisons pratiques, seul le premier terme de la somme est gardé ce qui signifie que le momentum redevient aléatoire après la première collision [70]. Dans ces conditions, la conductivité de Drude-Smith s'écrit:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{(1 - i\omega\tau)} \left[ 1 + \frac{c}{(1 - i\omega\tau)} \right]. \quad (5.10)$$

En isolant la partie réelle et la partie imaginaire, la conductivité s'écrit comme:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \\ \sigma_1(\omega) &= \sigma(0) \frac{1 + c - (c - 1)(\omega\tau)^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} \\ \sigma_2(\omega) &= \sigma(0)\tau\omega \frac{1 + 2c + (\omega\tau)^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Pour  $\omega > 0$ , une conductivité réelle positive et une conductivité imaginaire négative, avec  $c \in [-1, 0]$  peuvent coexister. La figure 5.3 montre le comportement de la conductivité en fréquence lorsque les électrons subissent une forte rétrodiffusion lors de la première collision. Dans le cas de matériaux polycristallins, cette rétrodiffusion peut être associée à la diffusion qui survient à la frontière des grains, tel que décrit dans le chapitre 4. Les deux parties, réelle et imaginaire, de la conductivité peuvent être modifiées selon la fréquence, en fonction de  $\tau$  et  $c$ . Le modèle de Drude-Smith préconise la rétrodiffusion des porteurs comme un élément clé de la conductivité impliquant plus d'une collision par le biais du paramètre  $c$ . En revanche, seulement une collision supplémentaire est acceptée afin de changer la conductivité par rapport à celle du simple modèle de Drude. La limitation de tous les modèles présentés jusqu'à présent est que l'expression de la conductivité ne tient pas compte des variations locales des propriétés physiques des matériaux.



**Figure 5.3** Modèle de Drude-Smith présentant la conductivité dans un milieu hétérogène fini. Les conductivités réelles et imaginaires se comportent de la même manière que dans le modèle de Drude-Plasmon. Les paramètres de la simulation sont  $\tau = 0.3$  et  $c = -0.9$ .

#### 5.1.4 Modèle des milieux effectifs

Pour des milieux hétérogènes constitués d'inclusions qui occupent une fraction  $f$  du volume total dans un milieu effectif, la théorie de Maxwell-Garnett s'applique, reliant la conductivité à la constante diélectrique par la relation [69]:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_L + i\sigma/(\epsilon_0\omega) \quad (5.12a)$$

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i - 2\epsilon_m} \quad (5.12b)$$

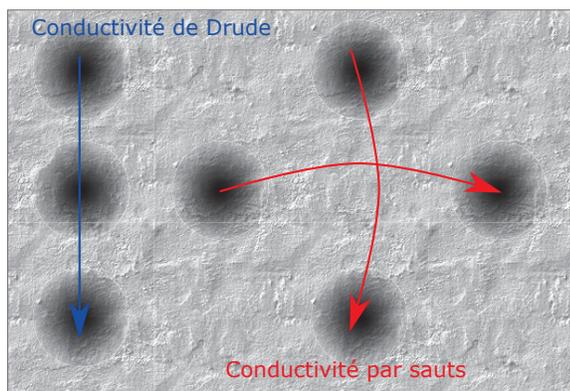
avec  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_L$  et  $\epsilon_{eff}$ , les fonctions diélectriques de l'inclusion, de la matrice hôte, des charges liées seulement et du milieu effectif, respectivement. [69]. S'il est possible de calculer la fonction diélectrique du milieu effectif, il est alors possible d'extraire la conductivité de l'équation 5.12a. Cependant, ce modèle s'applique mal aux matériaux pour lesquels les fonctions diélectriques sont inconnues aux fréquences étudiées.

#### 5.1.5 Modèle de transport par sauts

Le modèle de transport par sauts ("hopping") s'applique particulièrement bien au cas des matériaux polycristallins [71, 72]. Afin d'appliquer ce modèle correctement, il faut considérer le transport des porteurs au sein des grains cristallins ainsi que le transport des porteurs entre ces grains. Le temps tunnel, dans le contexte de conduction par sauts, est défini comme:

$$\tau_t = \tau_0 \exp[d/\xi] \quad (5.13)$$

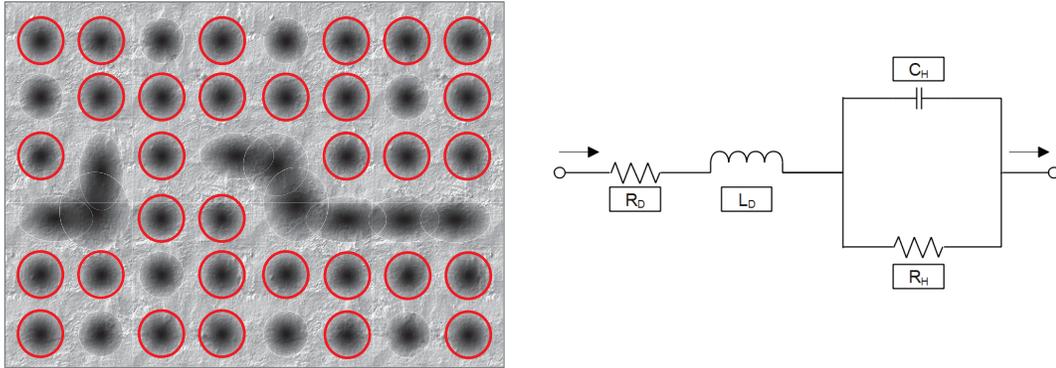
avec  $\zeta$  la longueur de localisation,  $d$  la distance inter-sites et  $\tau_0$  le temps pour passer d'un site à l'autre sans la présence de barrière tunnel (sans la présence de saut) [73–75]. La longueur de localisation peut, dans certains cas, correspondre à la taille moyenne des grains. Le temps tunnel augmente rapidement avec la distance moyenne entre les grains où les porteurs sont localisés.



**Figure 5.4** Modèle de conduction selon une théorie de percolation en fonction du RTA. En bleu, la conduction tel que dictée par la conduction de Drude dans le cas où les grains sont côte à côte et qu'il n'existe pas de barrière tunnel. En rouge, la conductivité par sauts où les électrons sont localisés et séparés par des barrières tunnels.

Dans un modèle de transport à deux canaux, il est possible d'expliquer la conductivité du matériau en tenant compte d'une distribution de la densité électronique entre un canal de sauts et un canal de conductivité de Drude. Pour la conductivité de Drude, les grains percolent et le joint de grain n'agit pas comme une barrière. La figure 5.4 illustre, de manière caricaturale, la distribution des grains entourés de barrières de potentiel, de défauts et de joints de grain lors des recuits thermiques. Ce schéma illustre les deux modes de conduction: conduction de type Drude (bleu) et conduction par sauts (rouge). La conductivité de Drude est associée au mode de conduction dans des grains de grande taille où  $d > l.p.m$ : ces grains peuvent résulter de la coalescence de plus petits grains cristallins (voir figure 5.5). La conductivité par sauts correspond au cas où l'électron passe d'un grain à l'autre sans percolation des chemins de conduction facile. L'électron doit donc "sauter" d'un site localisé à un autre, tel que dicté par l'effet tunnel.

La figure 5.5 illustre un matériau contenant un certain nombre de grains cristallins de diamètre moyen,  $d$ , répartis dans tout le volume du matériau. Ces grains sont normalement séparés par des régions amorphes: les cercles rouges illustrent le fait qu'il existe alors une barrière tunnel à franchir pour passer d'un grain à l'autre. Il se peut qu'il existe dans un matériau recristallisé, des régions cristallines étendues où la conduction est facilitée par la coalescence de certains grains. La distance entre deux sites est déterminée selon l'hypothèse que tous les grains sont côte à côte et qu'il existe des barrières tunnels entre les grains, tel que schématisé dans la figure 5.5. Le



**Figure 5.5** Modèle de conduction en fonction des barrières tunnels. Il existe un chemin qui peut être utilisé pour parcourir tout le matériau de gauche à droite ne traversant qu'un seul grain qui est entouré d'une barrière de potentiel. Les barrières tunnels sont représentées par les cercles rouges entourant certains grains. Le circuit équivalent de cette conduction à deux canaux est reproduit à droite.

matériau est donc un mélange homogène de régions cristallines où la conduction de Drude est présente et de régions amorphes pour lesquelles seulement la conduction par saut est possible. L'impédance de ce type de matériau peut être représentée à l'aide du circuit équivalent de la figure de droite. Les impédances associées à la conduction de Drude et à la conduction par sauts sont en série. Dans le cas de la conduction de Drude, l'impédance contient une composante résistive  $R_D$  en série avec une composante réactive  $L_D$  qui est purement inductive (la réponse à une excitation harmonique donne une composante imaginaire de la conductivité positive). Dans le cas de la conduction par sauts, l'impédance effective est modélisée par une composante résistive  $R_H$  en parallèle avec une composante réactive  $C_H$ , qui est purement capacitive (reflète l'accumulation de charges au sein des grains cristallins).

La conductivité complexe totale dans ce type de matériau est définie par la combinaison d'une conduction de type Drude et d'une conduction régit uniquement par le terme de saut entre les grains qui est dominé par l'effet tunnel [3]. La conductivité totale s'écrit donc:

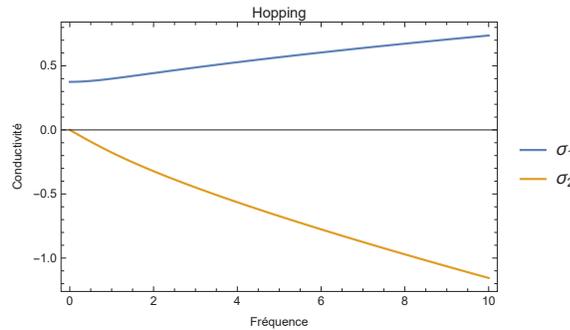
$$\frac{1}{\sigma(\omega)} = \frac{f}{\sigma_D(\omega)} + \frac{1-f}{\sigma_h(\omega)} \quad (5.14)$$

avec  $\sigma_D$  la conductivité de Drude,  $\sigma_h$  la conductivité par sauts et  $f$  le poids spectral régissant ces deux mécanismes de conduction. Cette formulation de la conductivité se base sur le fait que la percolation de certains grains cristallins ouvre plus d'un canal de transport qui sont ici considérés en série, alors la résistance totale est égale à la somme des résistances associées à chacun des

deux termes [72]. Le terme de saut est défini tel que [3, 69]:

$$\sigma_h(\omega) = -\frac{n_t e^2 d^2}{6k_B T \tau_t} \frac{i\omega\tau_t}{\ln(1 - i\omega\tau_t)} \quad (5.15)$$

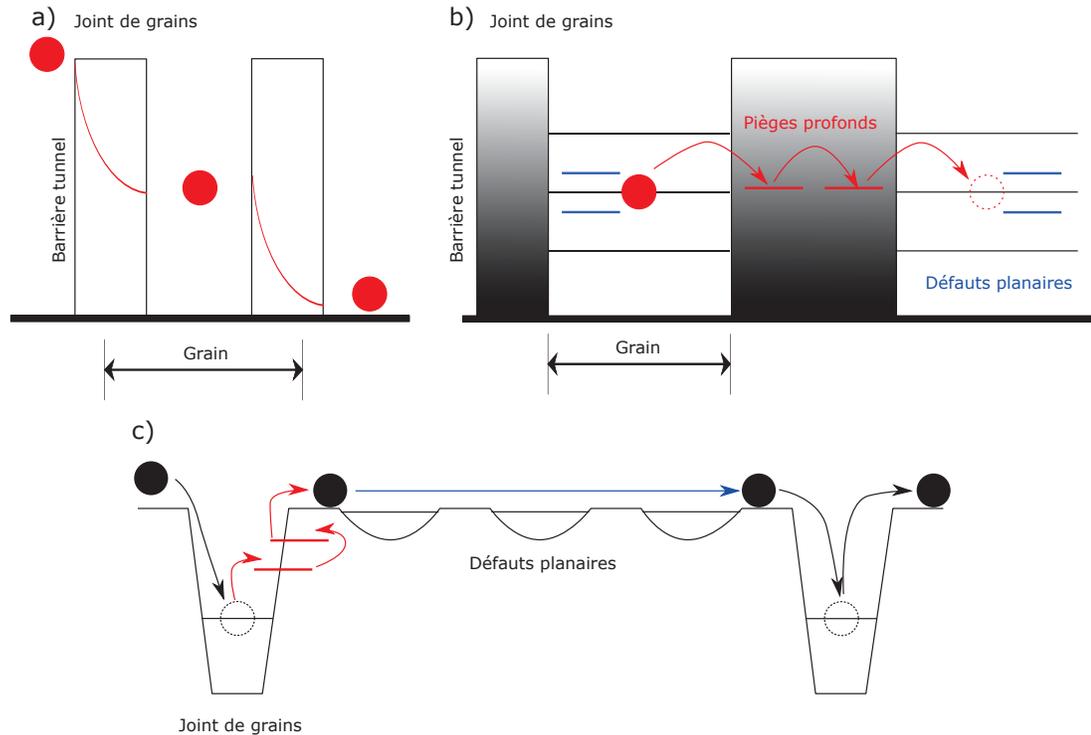
où  $n_t$  représente le nombre de porteurs qui participent à l'effet tunnel,  $\tau_t$  le temps tunnel et  $d$  la distance moyenne entre les grains du polycristal. La figure 5.6 représente la relation de  $\sigma_h$



**Figure 5.6** Modèle de transport par sauts présentant la conductivité dans un milieu hétérogène fini. La partie du transport dans les microcristaux est négligée pour ne laisser que la conduction par effet tunnel.

en fonction de la fréquence. Un comportement quasi-linéaire est observé pour les deux parties de la conductivité dans une gamme de fréquences assez grande (plus d'un ordre de grandeur est représenté à la figure 5.6). La partie réelle de la conductivité augmente en fonction de la fréquence. Dans l'étude sur les matériaux ternaires et quaternaires, la taille des grains des échantillons est plus petite que la valeur du libre parcours moyen (l.p.m.) en se basant sur le temps de relaxation et la vitesse de Fermi des matériaux après la croissance. Cela pose des restrictions quant aux modèles qui peuvent être utilisés. En effet, dans le modèle de Drude, les collisions surviennent en moyenne dans un temps caractéristique qui est lié directement au l.p.m. par la relation  $\text{l.p.m.} = v_F \tau$ . Dans le cas des matériaux ternaires recristallisés, le l.p.m. est toujours plus grand que la taille des grains eux-mêmes. Dans une telle situation, la distance  $d$  est ajustée pour correspondre à la taille de grain. Le modèle de conduction dans le cas d'un mélange de gros îlots cristallins et de grains de petites tailles peut soit faire intervenir la conductivité de Drude-Plasmon, puisque les électrons à l'intérieur d'un grain ressentent le confinement, soit avoir une zone définie pour le transport avec sauts et une zone où le transport est dominé par la conductivité de Drude dans les gros îlots.

La figure 5.7 illustre divers schémas de conduction possibles dans des matériaux hétérogènes qui dépendent de la nature des joints de grain: ils peuvent agir comme barrière tunnel ou comme puits de potentiel. Le premier schéma illustre la conduction tunnel à travers une barrière de



**Figure 5.7** Diagramme de la conductivité par sauts. En a), l'effet tunnel conventionnel d'un électron se déplaçant du grain de gauche vers le grain de droite. La ligne exponentielle rouge représente la probabilité de transmission en fonction de la distance tunnel à parcourir. En b), l'effet tunnel par résonance. L'électron, devant une barrière tunnel trop large, peut sauter d'un site à un autre de même énergie présent dans la zone amorphe, pour finir sur un site à l'intérieur du nouveau grain. En c), la représentation de la conduction en fonction de la bande de conduction. Les électrons piégés par les joints de grains peuvent sortir de ces puits de potentiel par les défauts et pièges profonds pour ensuite parcourir une région de défauts planaires qui n'altère que légèrement la forme de la bande de conduction.

potentiel de hauteur finie. Le coefficient de transmission est donc donné par:

$$T = \exp[-2L/\xi] \quad (5.16)$$

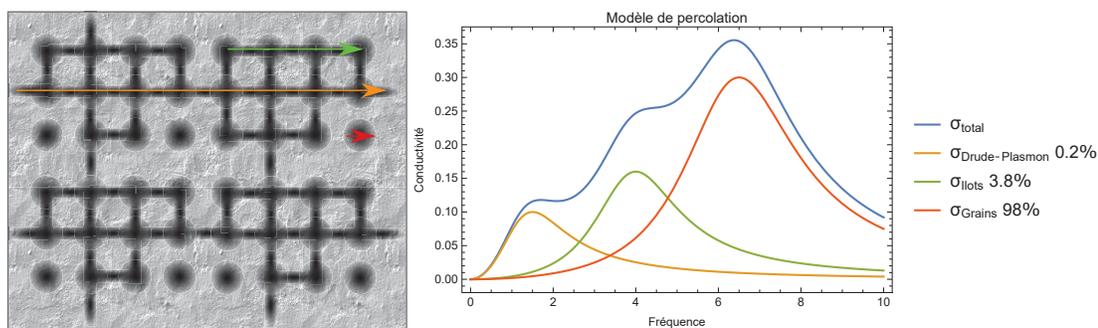
où  $L$  représente la longueur de la barrière tunnel et  $\xi$  la longueur de localisation. Pour des matériaux dont le l.p.m. avoisine la distance tunnel et pour lesquels les électrons sont faiblement localisés autour des sites (e.g  $\xi \sim 4$  l.p.m.), ce coefficient de transmission est de l'ordre de  $10^{-4}$  [73]. Cela veut dire que le transport utilisant un mécanisme d'effet tunnel conventionnel ne peut être envisagé.

Le deuxième schéma illustre un mode de transport par effet tunnel résonnant [73] à travers

des niveaux de pièges situés dans la barrière de potentiel. Ce mécanisme de saut sur des sites intermédiaires est le mécanisme privilégié dans le cas d'une conduction par sauts puisque le temps pour passer d'un grain à l'autre est de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs au temps de collision des porteurs. Lors d'un pulse laser qui crée une population de photoporteurs dans la bande de conduction, les porteurs relaxent au plus profond des bandes avant de participer à la conduction par sauts.

Finalement, le troisième schéma de la figure 5.7 représente un mode de conduction intra-grain, suivi de la capture et de la rémission des porteurs par les états associés aux défauts situés au niveau des joints de grain. Dans ce cas, c'est l'activation thermique depuis cette distribution d'états localisés dans les joints de grains qui permet aux porteurs de passer d'un grain cristallin à l'autre dans le matériau hétérogène.

En résumé, le transport des électrons peut s'effectuer par conduction de Drude dans des grains de taille  $> 1\mu\text{m}$  et par sauts entre les grains. La forme des barrières de potentiel que doivent franchir les porteurs pour passer d'un grain à l'autre n'est pas connue parfaitement mais considérant l'importance du courant tunnel observé expérimentalement sur les matériaux recristallisés, il semble que la conduction par sauts fasse intervenir une distribution d'états de pièges au niveau des joints de grains.



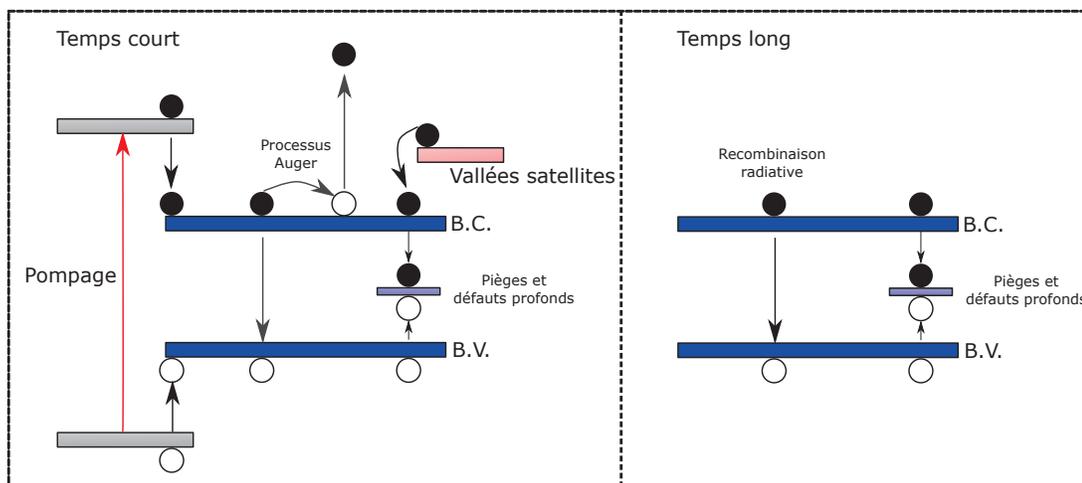
**Figure 5.8** Courbes de conductivité associées au transport des charges dans des grains de différentes tailles. À basses fréquences, la conductivité est dominée par le transport dans des chaînes de grains coalescés (flèche orange). À des fréquences intermédiaires, la conductivité est dominée par le transport dans de plus petits assemblages de grains (flèche verte). À de hautes fréquences, la conduction se fait majoritairement dans les grains de petites tailles (flèche rouge). Les pourcentages représentent la concentration de chacun des canaux de conduction.

Un moyen de démontrer la conductivité mixte est par le biais de différentes conductions de type Drude-Lorentz qui se produisent à différents emplacements dans le matériau pour chaque fréquence donnée. La figure 5.8 illustre divers modes de conduction des porteurs de type Drude-Plasmon dans des grains de tailles différentes (grain unique, petit ilots de grains

coalescés, et grande chaîne de grains coalescés). Il est à noter qu'il n'existe aucun paramètre par lequel les porteurs peuvent aller de grain en grain si ces derniers sont entourés par des barrières de potentiel. Lorsqu'un poids est associé à chacun de ces canaux de conduction, le spectre de conductivité du matériau peut être reconstruit. À basses fréquences, le chemin de conduction privilégié est dicté par le trajet le plus long: la résonance plasmon se situe à plus basse fréquence et se situe à fréquence nulle dans le cas où la longueur de la chaîne de grains coalescés est  $> l.p.m.$  (conduction de Drude). À des fréquences intermédiaires, la conduction dans des agrégats de grains de taille intermédiaire (flots) est favorisée. Finalement à hautes fréquences, c'est la conduction dans les grains eux-mêmes qui dominent: la résonance plasmon se situe à plus haute fréquence.

## 5.2 Mesures pompe-sonde et étude de la dynamique des photoporteurs

Des mesures de transmission différentielle de type pompe optique - sonde THz (voir méthode à la section 3.7) ont permis l'étude de la dynamique des photoporteurs. L'analyse de la cinétique des signaux de  $\Delta T(t)/T$  pour tous les matériaux permet de séparer les différents processus de thermalisation et de recombinaison des photoporteurs à la suite d'une impulsion laser. La figure 5.9 présente divers canaux de capture-recombinaison des porteurs qui peuvent influencer sur la cinétiques des signaux de  $\Delta T(t)/T$ . Le temps de montée du signal de  $|\Delta T|/T$  est limité par la



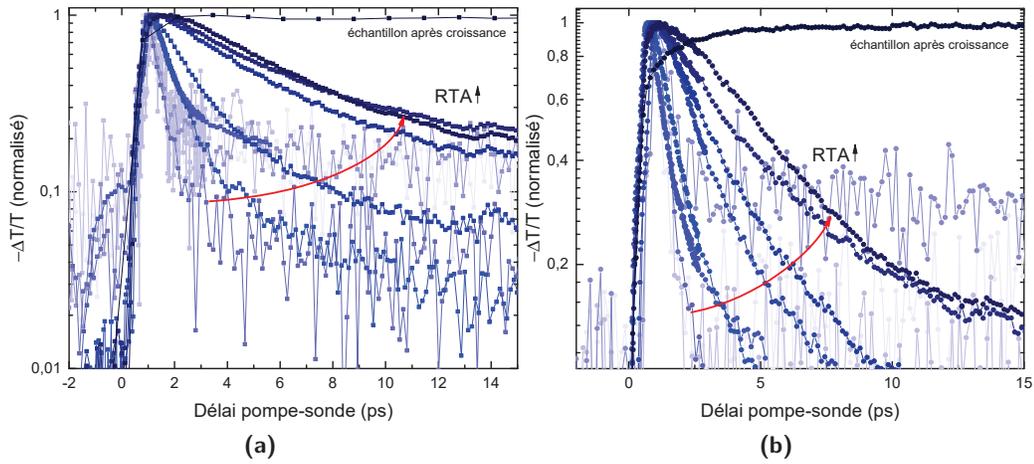
**Figure 5.9** Diagramme de bandes d'énergie lors de capture/recombinaison à court temps (figure de gauche) et à long temps (figure de droite). Les ronds pleins représentent les électrons et les ronds vides représentent les trous.

largeur de l'impulsion laser et par le temps de relaxation des photoporteurs dans les bandes de conduction et de valence du matériau. Une partie des photoporteurs peut également être transférée dans les vallées satellites de la bande de conduction, car l'énergie de photons de pompe est supérieure à la position en énergie de ces niveaux L et X. Pour des temps courts, divers canaux de capture-recombinaison des photoporteurs sont ouverts, à savoir la recombinaison Auger, la capture par des pièges profonds de surface ou de volume, ainsi que le recombinaison inter-bandes. Les porteurs piégés peuvent cependant revenir dans les bandes de conduction par activation thermique si la recombinaison électron-trou au niveau de ce piège est lente. À plus long temps, les photoporteurs restants dans la couche peuvent se recombiner de façon radiative via des transitions interbandes ou de façon non-radiative via les pièges chargés. Pour des échantillons à faible temps de vie ( $< 1$  ps), il peut être difficile de distinguer ces divers mécanismes de capture-recombinaison. [53,76].

### 5.2.1 Analyses des cinétiques des couches ternaires

Cette section présente une analyse des cinétiques des signaux de  $\Delta T(t)/T$  pour une série d'échantillons ternaires avec les deux types d'implantation. L'effet du changement de substrat sur la dynamique de ces signaux est également présenté.

La figure 5.10 montre les cinétiques des signaux de  $\Delta T/T$  obtenues au maximum des traces THz, pour une série de couches ternaires (InGaAs) implantées et recuits à différentes températures. La fluence laser est de l'ordre de  $20 \mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$  mais celle-ci a été variée d'un échantillon à l'autre (par un facteur 10, typiquement) afin de conserver un bon rapport signal sur bruit. Dans le régime des fluences laser utilisé, celle-ci n'affectait pas la dynamique du signal (même temps de décroissance). La valeur de  $T$ , correspond à l'amplitude du signal sans pompe. Les courbes sont normalisées selon leur maximum respectif de transmission afin de mieux distinguer l'effet de la température de recuit sur le temps de vie des photoporteurs. Ces résultats mettent en évidence le fait que le temps de montée est très court et semblable pour tous les échantillons (sauf pour l'échantillon non-implanté), ce qui signifie que la désexcitation depuis les niveaux supérieurs ou les vallées satellites s'effectue dans un très court laps de temps et que l'implantation n'a pas d'effet significatif sur ce temps. Pour l'échantillon non-implantée, la cinétique du signal de  $\Delta T/T$  est différente: le signal de photoconductivité augmente avec un temps de montée relativement long et ce signal ne décroît pas dans la gamme de délai pompe-sonde explorée pour ces mesures (600 ps). Clairement, le temps de vie des photoporteurs est très long dans ce matériau, ce qui montre bien que la croissance de base de l'hétérostructure InGaAs/InP était de bonne qualité. La lente montée du signal pourrait être associée au fait que les porteurs s'éloignent graduellement de l'interface supérieure par diffusion après photoexcitation (la mobilité des porteurs en volume



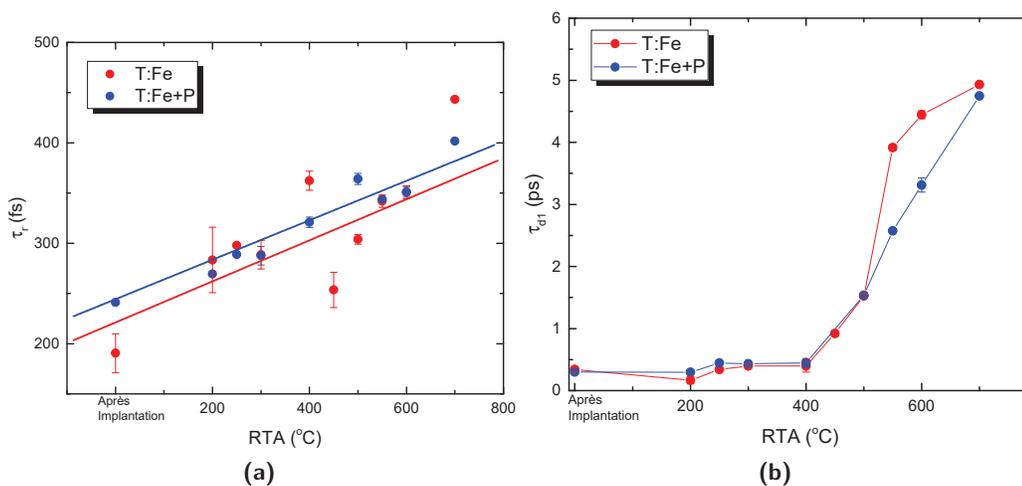
**Figure 5.10** Cinétiques des porteurs lors des mesures POST sur les matériaux ternaires implantés Fe (a) et Fe+P (b). Les données sont classées du plus pâle (échantillons après l'implantation) jusqu'au plus foncé (échantillons après la croissance) en passant par des RTA de 200 à 700°C.

**Table 5.1** Paramètres de lissage pour les courbes de cinétiques des échantillons ternaires implantés Fe et Fe+P. ( $\tau_r$  est le temps de montée et  $\tau_{d1}$  est le temps de recombinaison)

RTA (°C)	T:Fe	T:Fe+P	T:Fe	T:Fe+P
	$\tau_r$ (ps)	$\tau_r$ (ps)	$\tau_{d1}$ (ps)	$\tau_{d1}$ (ps)
200	0.28	0.27	0.17	0.30
250	0.3	0.29	0.33	0.45
300	0.29	0.29	0.4	0.44
400	0.36	0.32	0.4	0.45
450	0.25	-	0.92	-
500	0.3	0.36	1.5	1.53
550	0.34	0.34	3.9	2.57
600	0.35	0.35	4.44	3.31
700	0.44	0.4	4.93	4.74

serait plus grande que celle en surface). Finalement, l'implantation réduit sensiblement le temps de décroissance du signal à long temps, qui est aussi appelée temps de vie des photoporteurs. Ce temps de vie des photoporteurs passent de 0.3 ps pour la couche implantée, à  $\sim 5$  ps pour la

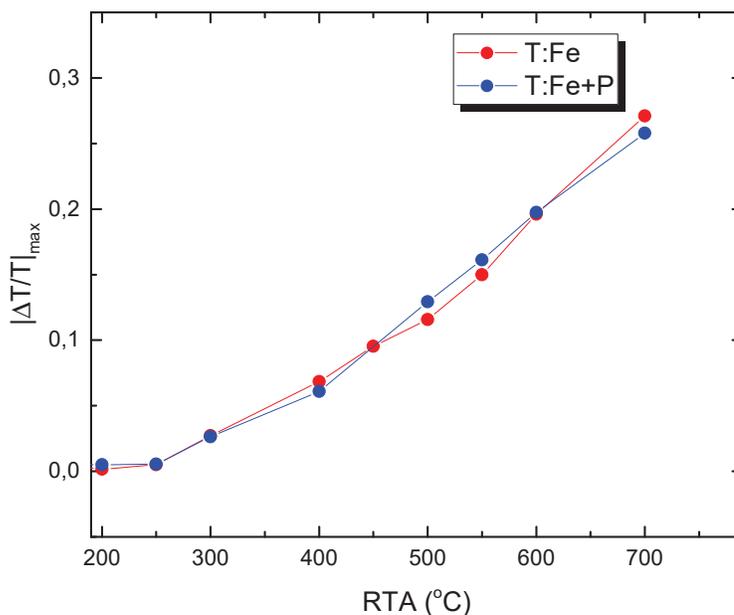
couche implantée et ayant subi un recuit à 700°C. Les valeurs du temps de montée et du temps de décroissance le plus court, extraits de cette procédure de lissage, sont montrés à la figure 5.11 ainsi qu'au tableau 5.1. Le temps de montée varie presque de façon linéaire en fonction de



**Figure 5.11** Temps de montée (a) et temps de décroissance (b) pour les échantillons ternaires. La valeur de 0°C représente les échantillons amorphes.

la température de recuit. Le temps de montée moyen pour tous les échantillons est de l'ordre de 0.3 ps ce qui est plus grand que la largeur de l'impulsion optique qui est d'environ 60 fs dans cette expérience. Ce temps correspond alors au temps de relaxation des porteurs, ou plus exactement au temps nécessaire pour que l'ensemble statistique des photoporteurs acquiert un momentum net dans la direction du champ THz sonde. Pour certains échantillons (implantés et  $RTA < 400^\circ C$ ), le temps de décroissance est comparable au temps de montée (soit environ 300 fs). Pour ces échantillons, le nombre de photoporteurs libres décroît rapidement en fonction du délai pompe-sonde. Pour les mesures des courbes de photoconductivité en fonction de la fréquence, le choix de ce délai pompe-sonde peut influencer sur la densité nette de photoporteurs à considérer lors de l'analyse. Finalement, pour des  $RTA > 400^\circ C$ , le temps de décroissance court,  $\tau_{r1}$ , croît graduellement avec cette température de recuit. Il atteint environ 4.5 ps pour  $RTA = 700^\circ C$ . Ces résultats montrent bien que le recuit répare en partie les défauts non-radiatifs induits par l'implantation.

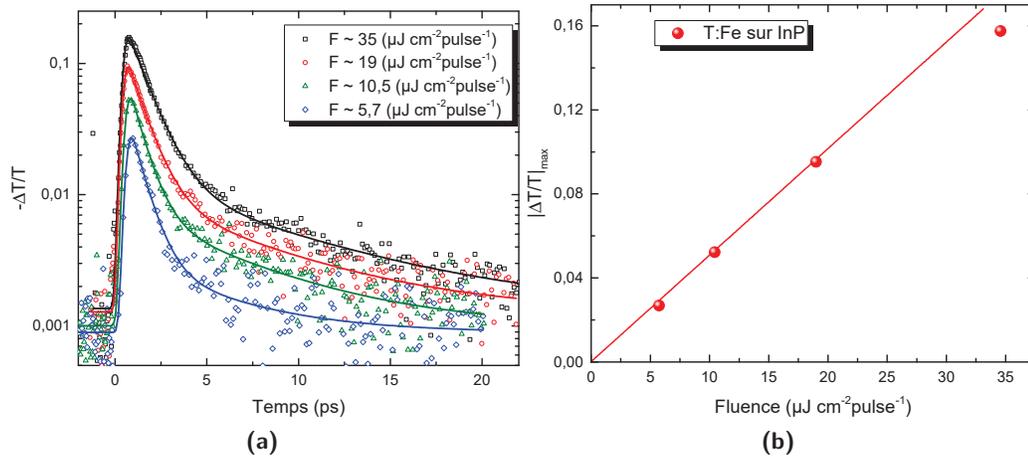
Les résultats présentés à la figure 5.12 montrent la variation absolue du signal de transmission différentielle maximale en fonction du RTA. Les signaux ont été normalisés pour une fluence commune de  $19 \mu J / (cm^2 \text{ pulse})$  considérant que ces signaux varient linéairement avec la fluence (voir résultat qui suit). Sur ce graphique, à partir de 200°C, le signal varie de façon linéaire en fonction de la température. Il y a donc une diminution de la transmission, ou une augmentation



**Figure 5.12** Amplitude maximal du signal de  $\Delta T/T$  des divers échantillons en fonction du RTA. La fluence de  $19 \mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$  est utilisée pour tous les échantillons. Les échantillons avec un RTA de 200 et 250 °C ont été réajustés pour cette fluence en tenant compte du caractère linéaire de cette dernière.

de l'absorption, avec la recristallisation. Ce comportement peut s'expliquer par une augmentation graduelle de la mobilité des photoporteurs en fonction de la température du recuit. Il est à noter que le temps de vie des photoporteurs peut également influencer sur la valeur du maximum de  $\Delta T/T$ , car lorsque celui-ci est comparable au temps de montée du signal le nombre maximum de photoporteurs diminue sensiblement.

La figure 5.13a montre l'influence de la fluence laser sur l'allure de la cinétique des signaux de  $\Delta T/T$ . Cette analyse a été faite pour l'échantillon implanté et recuit à 450°C. Les différentes cinétiques ont été reproduites à l'aide de la même fonction tirée de l'équation 3.18, avec un temps de montée et deux temps de décroissance. Les paramètres d'ajustement de courbes sont montrés au tableau 5.2. Le temps de montée est similaire pour les différentes fluences. La moyenne est de  $\tau_r = 270 \pm 10$  fs. Il est à noter que ce temps est plus grand que le temps moyen entre les collisions inélastiques, tirés du modèle de Drude. Il est donc plutôt relié à la durée de vie des phonons chauds dans ce système. Le tableau 5.2 présente les différents paramètres utilisés pour les courbes de lissage de la figure 5.13a. Le temps de décroissance court peut être associé aux mécanismes Auger combinés à la capture ultrarapide des photoporteurs par les pièges [53]. À plus long temps, la décroissance du signal peut provenir des mécanismes de recombinaison électron-trou au sein de ces pièges. Les résultats de la figure 5.13a montre que l'allure de la cinétique des signaux

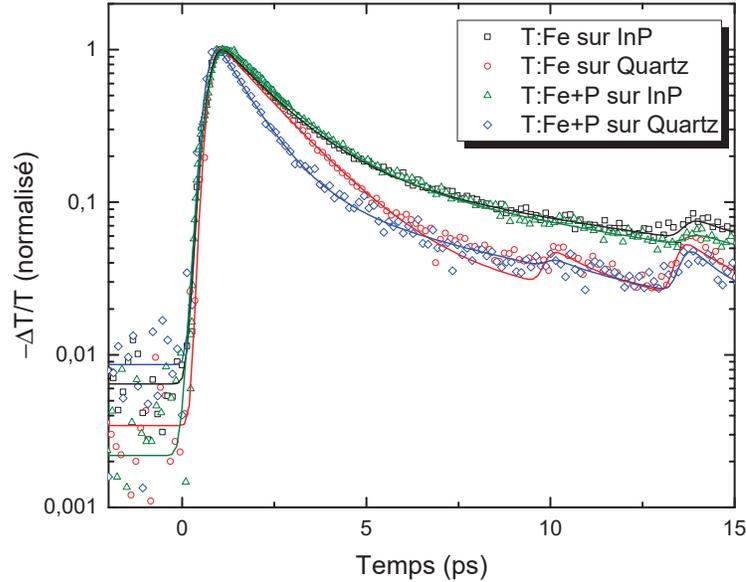


**Figure 5.13** Mesures de transmission différentielle résolues en temps ( $\Delta\sigma(t)$ ), obtenues pour différentes fluences laser, (a), sur le matériau ternaire implanté Fe et recuit à 450°C. Les lignes pleines correspondent aux courbes de tendance obtenues à l'aide du modèle de l'équation 3.18 et des paramètres ajustables donnés au tableau 5.2. En (b), maximum du signal de  $\Delta T/T$  en fonction de la fluence laser.

**Table 5.2** Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 5.13

Fluence ( $\mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ )	$\tau_r$ (ps)	$\tau_{d1}$ (ps)	$\tau_{d2}$ (ps)	$a_1/a_2$
5.7	$0.27 \pm 0.05$	$0.8 \pm 0.1$	$5 \pm 1$	$15 \pm 5$
10.5	$0.28 \pm 0.05$	$0.8 \pm 0.1$	$5.8 \pm 0.6$	$11 \pm 1$
19	$0.25 \pm 0.05$	$0.9 \pm 0.1$	$6.5 \pm 0.8$	$13 \pm 2$
35	$0.27 \pm 0.05$	$1.1 \pm 0.1$	$8 \pm 1$	$17 \pm 2$

varie peu en fonction de la fluence laser: les temps de décroissance court et long augmentent légèrement à plus haute fluence et le ratio des amplitudes des deux composantes de décroissance exponentielle  $a_1/a_2$  change peu en fonction de la fluence laser. Ces résultats indiquent que le niveau de fluence laser est encore trop faible pour que les mécanismes de capture par les pièges ne soient ralentis par la saturation de ces niveaux de pièges. À la figure 5.13b, le maximum du signal de  $\Delta T/T$  est tracé en fonction de la fluence laser. Le comportement linéaire de ce signal traduit bien le fait que le signal de photoconductivité varie linéairement avec le nombre de photoporteurs générés dans la couche du ternaire. Ceci signifie aussi que dans ce régime de fluence laser, la mobilité n'est pas affectée par l'augmentation du nombre de photoporteurs dans la couche.



**Figure 5.14** Mesures de  $\Delta T/T$  obtenues sur diverses couches d'InGaAs:Fe ou d'InGaAs:Fe+P sur substrat d'InP ou transférées sur substrat de quartz. Les lignes pleines correspondent aux courbes modélisées à partir de l'équation 3.18 et des paramètres ajustables donnés au tableau 5.2.

Une étude similaire a été effectuée sur les matériaux ternaires avec un RTA de 500°C, transférés sur Quartz. Les résultats sont montrés à la figure 5.14. L'allure de la cinétique des signaux est comparable à celle vue précédemment. Toutefois, une légère remontée du signal pour des délais pompe-sonde d'environ 9.5 et 13 ps est présente. Les optiques présentes à l'entrée et à la sortie de la chambre à vide, ainsi que le cristal de ZnTe utilisé pour la détection, sont la cause des réflexions dans le système. Sur les échantillons ternaires et quaternaires avec un RTA de 500°C, il existe une à deux réflexions en fonction de la fluence et du substrat. En effet, pour la majorité de ces échantillons, il existe un écho à 13 ps. Cet écho correspond soit à la réflexion du laser sonde sur le cristal de ZnTe utilisé pour la détection ou la réflexion du signal THz sur ce même cristal puisque l'indice de réfraction du ZnTe à 800 nm est de  $n=3.13$  et à 1 THz il est de  $n= 3.17$ . Ce temps correspond à une épaisseur de cristal de  $\sim 600 \mu\text{m}$ . Une deuxième réflexion, moins apparente, située à 9.5 ps du signal principal, provient de l'onde THz réfléchiée par l'interface quartz/vide et qui revient vers le matériau photoconducteur. L'épaisseur du quartz, avec un indice de réfraction de  $n=3.41$  à 1 THz, est de  $420 \mu\text{m}$ . Lorsque ces réflexions sont visibles sur les signaux de  $\Delta T/T$ , l'ajustement de courbes peut être fait à l'aide de cette fonction modifiée:

$$\frac{-\Delta T}{T}(t) = g_0(t) + r \times g_0(t - t_r) \quad (5.17)$$

où  $g_0$  représente la fonction de base donnée par l'équation 3.18,  $r$  représente une constante

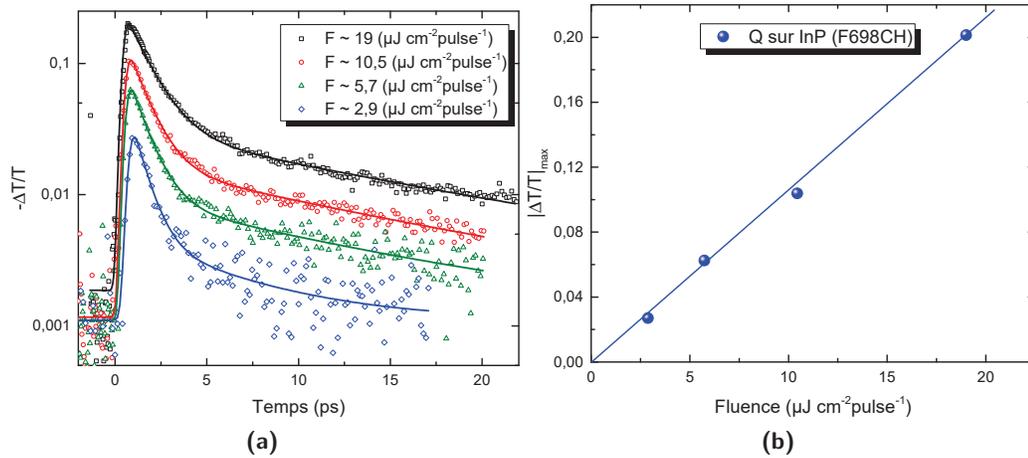
due aux réflexions de l'impulsion pompe ou sonde sur les interfaces de la lame considérée et  $t_r$  le décalage temporel de cet artefact par rapport à l'impulsion principale. Les trois temps caractéristiques, tirés de la procédure d'ajustement de courbes, sont présentés dans le tableau 5.3. Comme prévu, l'allure des cinétiques dépend peu du substrat sur lequel le matériau est déposé.

**Table 5.3** Temps caractéristiques des échantillons ternaires avec un RTA = 500°C

Échantillon	$\tau_r$ (ps)	$\tau_{r1}$ (ps)	$\tau_{r2}$ (ps)
T:Fe sur InP	0.30±0.05	1.5±0.1	16±1
T:Fe sur Quartz	0.25±0.05	1.6±0.1	19±8
T:Fe+P sur InP	0.36±0.05	1.5±0.1	13±2
T:Fe+P sur Quartz	0.27±0.05	0.9±0.1	6.4±0.8

Après transfert de couches sur un nouveau substrat, le temps moyen de capture-recombinaison des photoporteurs est légèrement diminué. Ceci peut être relié au procédé de gravure du substrat qui laisse une interface supérieure avec un peu plus de défauts qui agissent comme centres de capture et de recombinaison non-radiative.

Selon les données de conductivité complexe, d'ellipsométrie et de courbes (I-V), dans le cadre des antennes photoconductrices, les matériaux transférés procurent des temps de vie plus courts, ainsi que des résistances plus élevées d'un ordre de grandeur pour les mêmes géométries d'antennes. Ce sont donc des bons matériaux comme émetteur et détecteur THz. Toutefois, lors de l'émission THz, les échantillons ternaires présentent des problèmes de la résistivité de leur couche, lorsqu'ils sont faits sur le substrat d'InP, et de la dissipation thermique, lorsqu'ils sont transférés. Pour les couches transférées, il s'avère qu'un photocourant important est créé pour de faibles valeurs de biais ce qui entraîne un échauffement de l'échantillon. De plus, pour des faibles puissances, le laser pompe (laser utilisé pour l'injection de photoporteurs dans l'antenne) peut brûler les couches photoconductrices. Néanmoins, des tests réalisés sur les échantillons non-transférés démontrent qu'ils peuvent être de très bons détecteurs. La section suivante traite aussi de la qualité de cette interface qui peut également affecter le transport des photoporteurs générés en surface de la couche.



**Figure 5.15** Mesures de transmission différentielle résolues en temps ( $\Delta\sigma(t)$ ), obtenues pour différentes fluences laser, (a), sur le matériau quaternaire implanté Fe et recuit à 500°C sur substrat d'InP (F698CH). Les lignes pleines correspondent aux courbes de tendance obtenues à l'aide du modèle de l'équation 3.18 et des paramètres ajustables donnés au tableau 5.4. En (b), maximum du signal de  $\Delta T/T$  en fonction de la fluence laser.

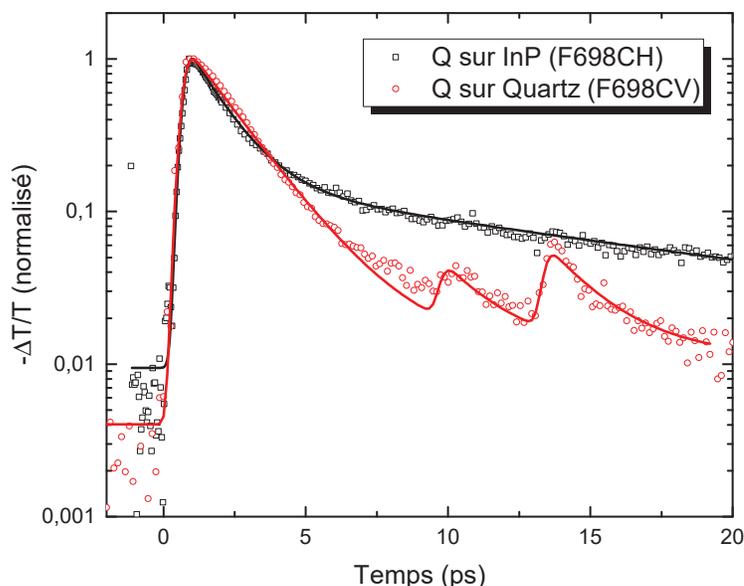
**Table 5.4** Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 5.15

Fluence ( $\mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ )	$\tau_r$ (ps)	$\tau_{r1}$ (ps)	$\tau_{r2}$ (ps)	$a_1/a_2$
2.9	$0.30 \pm 0.05$	$0.7 \pm 0.1$	$5 \pm 1$	$10 \pm 3$
5.7	$0.27 \pm 0.05$	$0.9 \pm 0.1$	$11.6 \pm 0.9$	$9.5 \pm 0.7$
10.5	$0.27 \pm 0.05$	$1.0 \pm 0.1$	$13.1 \pm 0.7$	$8.0 \pm 0.3$
19	$0.26 \pm 0.05$	$1.2 \pm 0.1$	$13.9 \pm 0.9$	$7.5 \pm 0.4$

## 5.2.2 Analyse des mesures de photoconductivité résolues en temps des échantillons InGaAsP:Fe recuits à 500°C

La figure 5.15 montre les résultats des mesures de photoconductivité résolues en temps obtenues sur le matériau InGaAs:Fe recuit à 500°C qui a été choisi pour la fabrication des antennes THz [38–40]. L'allure des cinétiques et le comportement en fonction de la fluence laser sont tout à fait comparables à ceux déjà discutés à la figure 5.13. Comme précédemment les cinétiques ont pu être reproduites à l'aide de l'équation 3.18 et les résultats sont donnés au tableau 5.4. Le temps de décroissance court est peu sensible à la fluence et environ 90% des

photoporteurs ne contribuent plus au signal de photoconductivité après seulement 2 ps. Ce court temps de vie des photoporteurs est un paramètre recherché afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des antennes photoconductrices. Sur le plan pratique, le plus haut niveau d'excitation laser est choisi sans entrer dans un régime sous-linéaire, pour éviter que les pièges soient remplis et que la mobilité des porteurs soit réduite (régime non atteint sur le graphique de la figure 5.15b).



**Figure 5.16** Courbes de cinétiques sur matériaux quaternaire implantés et recuits en fonction du substrat. Les lignes pleines correspondent aux courbes de tendance obtenues à l'aide du modèle de l'équation 3.18 et des paramètres ajustables donnés au tableau 5.5.

**Table 5.5** Temps caractéristiques des échantillons quaternaires avec un RTA = 500°C

Échantillon	$\tau_r$ (ps)	$\tau_{r1}$ (ps)	$\tau_{r2}$ (ps)
Q sur InP	0.26±0.05	1.2±0.1	13.9±0.9
Q sur Quartz	0.29±0.05	1.7±0.1	24±2

Comme fait précédemment pour les échantillons InGaAs:Fe, l'effet du substrat sur les mesures de photoconductivité résolues en temps a été investigué. Pour ce faire 2 échantillons différents ont été étudiés: une couche InGaAsP:Fe recuit à 500°C sur le substrat original d'InP et avec cap d'InP et une même couche quaternaire sans cap d'InP sur un substrat de Quartz. Les résultats des mesures sont présentés à la figure 5.16 et les paramètres optimaux pour l'ajustement de courbes sont donnés au tableau 5.5.

Puisque les échantillons quaternaires sur InP ne sont pas aussi résistifs que le Si-GaAs ou le LT-GaAs, le transfert de substrat est l'un des moyens pour parvenir à isoler uniquement la couche photoconductrice. Les courbes présentées à la figure 5.16 montrent que l'effet du substrat est négligeable. Ceci indique que les meilleurs matériaux pour les antennes photoconductrices, parmi les matériaux étudiés, sont ceux avec le substrat natif d'InP. Par contre, tous ces tests sont réalisés avec des faisceaux sonde à 800 nm. Pour des sources à 1550 nm, les matériaux quaternaires absorbent seulement 50% du faisceau laser incident, ce qui a été l'origine de l'investigation des matériaux ternaires, avec un gap plus petit, présentant une meilleure absorption.

### 5.3 Courbes de photoconductivité complexe

---

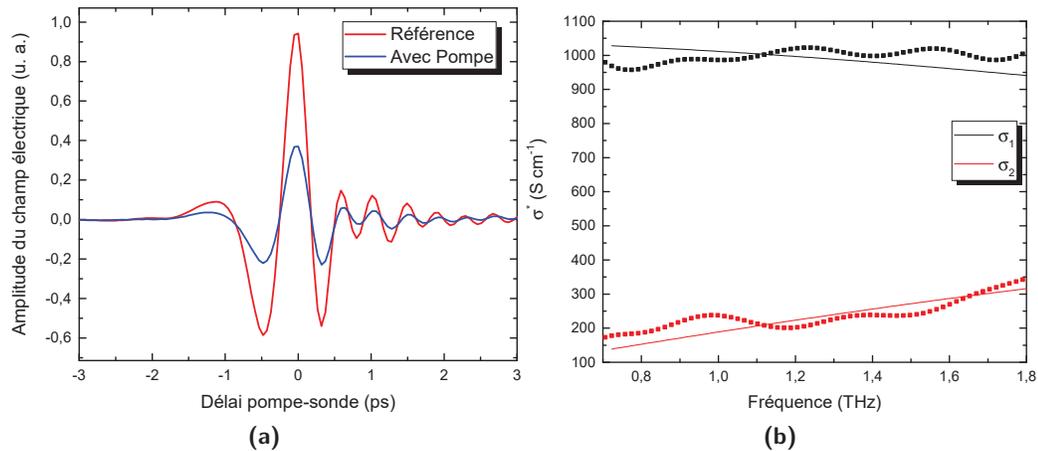
Cette section traite des courbes de photoconductivité complexe qui sont obtenues après la prise de mesures de la dynamique des photoporteurs. Comme mentionné dans la section précédente, certains échantillons possèdent des temps de décroissance comparables au temps de montée. Pour des fins de comparaison entre tous les échantillons, la mesure de la photoconductivité complexe est réalisée à un délai pompe-sonde qui correspond au maximum de  $\Delta T/T$ .

#### 5.3.1 Matériaux ternaires

Les courbes de photoconductivité complexe extraites des mesures POST dans la gamme de fréquence de 0.5 THz à 2.0 THz pour les échantillons ternaires, permet d'obtenir des informations sur la densité de porteurs, le temps de relaxation du momentum des photoporteurs ainsi que sur le mode de conduction. Le choix du modèle à préconiser dépend du type de comportement en fréquence observé expérimentalement. Le modèle de conduction choisi peut faire intervenir plus d'un mode de conduction possible. Sur une bande de fréquences réduite, les comportements en fréquence des divers modèles de conduction peuvent toutefois se ressembler, d'où la difficulté de choisir le bon modèle dans le cas où les propriétés structurales du matériau sont mal connues à l'échelle de la taille du faisceau sonde.

Les matériaux ternaires étudiés sont dans un état entremêlé de canaux de conduction longs et courts puisque c'est le recuit qui dicte la formation de canaux privilégiés et non la plage de fréquences sur laquelle les matériaux sont analysés. Les matériaux quaternaires semblent indiquer une influence de la fréquence sur le type de conductivité, dans la plage analysée.

La figure 5.17a montre les traces THz obtenues avec et sans pompe optique pour le matériau ternaire non-implanté. Les traces sont mesurées pour un délai pompe-sonde correspondant au maximum du signal de transmission différentielle. À partir des spectres provenant des transformées



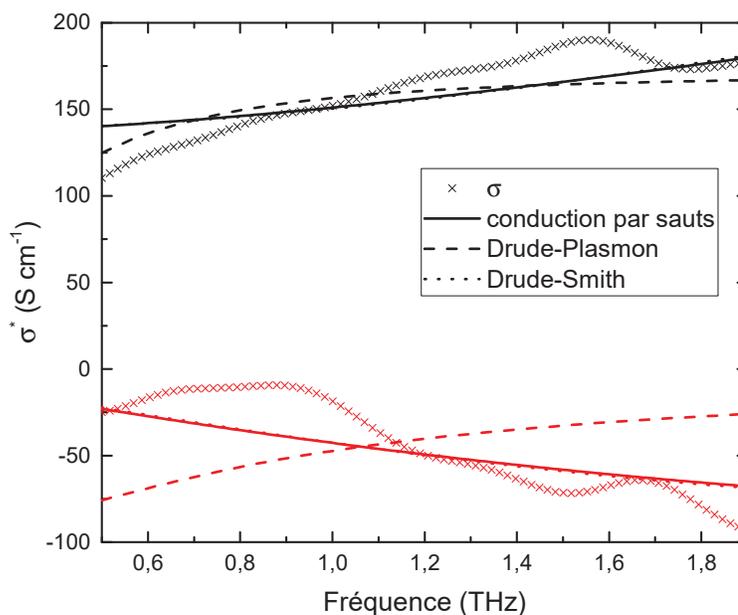
**Figure 5.17** En (a), les traces THz avec et sans pompe optique. En (b), courbes de la photoconductivité complexe de l'échantillon cristallin ternaire avant l'implantation et le recuit.

de Fourier des impulsions THz et de la procédure décrite en annexe A.1, les valeurs discrètes de la photoconductivité en fonction de la fréquence (figure 5.17b) peuvent être déterminées. Les valeurs en dehors de la zone de 0.6 à 1.8 THz ne sont pas considérées, car l'imprécision sur celles-ci devient trop grande. Tel qu'attendu pour un matériau cristallin, un comportement de type Drude est retrouvé avec une décroissance caractéristique en  $1/\omega$  de la partie réelle de la photoconductivité à haute fréquence. Les lignes pleines de la figure 5.17b ont été obtenues par une procédure d'ajustements de courbes en utilisant le modèle de photoconductivité de type Drude avec 2 paramètres ajustables (la valeur DC de  $\sigma$  et le temps de relaxation du momentum des photoporteurs). Le meilleur ajustement de courbes aux données expérimentales est obtenu pour  $\tau=33$  fs. Le modèle de Drude permet de déterminer la densité maximale de photoporteurs, avec une masse effective de  $0.041m_e$ , injectés dans la couche ternaire d'environ  $1.7 \times 10^{18} \text{ # cm}^{-3}$ , qui prévaut juste après l'excitation optique. Cette densité se compare relativement bien à la valeur de  $4 \times 10^{18} \text{ # cm}^{-3}$  trouvée en considérant une fluence laser de  $20 \mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ , une absorption totale des photons incidents sur une épaisseur effective d'absorption de  $\sim 200$  nm.

Étant donné que le procédé d'implantation ionique/recuit modifie le degré de cristallinité des couches, l'analyse des mesures effectuées sur ce type de matériau est plus complexe, notamment parce que le temps de vie des photoporteurs est très court. Ainsi la mesure de la trace THz en présence de la pompe optique doit s'effectuer juste après l'excitation laser (ce délai est de l'ordre de 200 fs dans la plupart des cas). Or, l'évolution rapide de la distribution de ces porteurs dans les bandes de conduction et dans les pièges associés aux défauts peut compliquer l'analyse. Le fait que certaines portions des courbes de photoconductivité ne sont pas complètement reproduites

par la théorie peut être relié au fait que la mobilité et le temps de diffusion inélastique évoluent dans le temps, à très court délai pompe-sonde.

De façon générale, les courbes de photoconductivité extraites des traces THz avec et sans pompe, obtenues sur les échantillons, ne présentent aucun pic de résonance dans la plage utile de fréquences: il est difficile de déterminer si la conduction dominante est de type Drude-Plasmon, Drude-Smith, ou conduction par sauts (hopping). Il est également possible qu'aucun de ces modèles ne reproduise correctement ces couches expérimentales. À titre d'exemple, la figure 5.18 montre les courbes expérimentales de photoconductivité réelle et imaginaire obtenues pour le matériau InGaAs:Fe avec un RTA de 600°C utilisant différentes méthodes de lissage: lissage avec les modèles Drude-Plasmon, Drude-Smith et de conduction par saut de la photoconductivité. Le lissage effectué par le modèle de Drude-Plasmon est différent des deux autres qui sont



**Figure 5.18** Lissage de la photoconductivité du matériau InGaAs:Fe avec un RTA de 600°C. Les courbes simulées à l'aide des modèles de Drude-Smith et de conductivité par sauts sont quasi-identiques. Les courbes noires représentent  $\sigma_1$  et les courbes rouges  $\sigma_2$ .

quasi-identiques tel que présenté à la figure 5.18. De plus, le lissage avec le modèle de Drude-Plasmon n'est pas représentatif dans cette gamme de fréquence car, il est impossible de trouver la fréquence plasmon à cause d'absence de son pic de résonance qui est plus élevée de façon significative que les fréquences accessibles dans le cadre de la présente étude (10.7 THz selon le lissage). De plus, ce modèle ne prévoit qu'une conduction intra-grain. Ce modèle de conduction n'est donc pas un bon choix pour les matériaux implantés, due à la nature du milieu hétérogène de ces derniers. À cause de l'incapacité d'effectuer un bon lissage, notamment avec une densité

**Table 5.6** Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 5.18

	$n$ (cm <sup>-3</sup> )	$n_t$ (cm <sup>-3</sup> )	$\tau$	$\tau_t$	$\omega_0$	$c$	$f$
Drude-Plasmon	$6.7 \times 10^{19}$	-	0.4 fs		10.7 THz	-	-
Drude-Smith	$4.4 \times 10^{17}$	-	20 fs	-		-0.78	-
Drude-Hopping	$1.5 \times 10^{18}$	$9.4 \times 10^{14}$	37 fs	150 fs	-	-	0.43

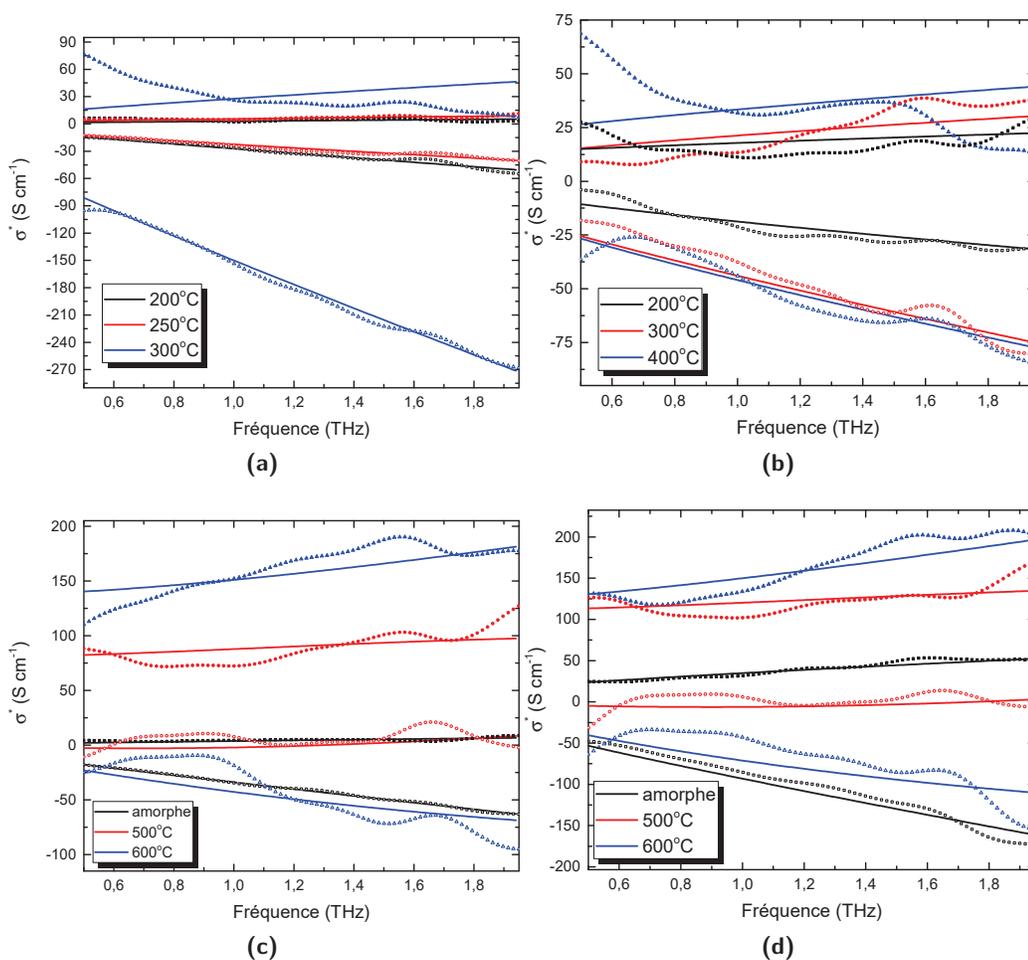
de porteurs trop importante tel que montrée dans le tableau 5.6, le modèle de Drude-Plasmon atteint sa limite quant à l'analyse des matériaux ternaires.

Le modèle de Drude-Smith semble reproduire beaucoup mieux les courbes de photoconductivité à haut RTA, car il tient compte de façon phénoménologique du désordre présent dans les matériaux. Par contre, une analyse sur tous les échantillons disponibles révèle que ce modèle ne permet pas de bien représenter les matériaux avec un grand désordre. En effet, pour des matériaux recuit à basse température, <300°C, la densité de porteurs est de l'ordre de  $10^{20}$  et  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> ce qui est plus grand que le nombre total de photoporteurs injectés. Le modèle de Drude-Smith présente donc des problèmes quant à la valeur de la densité de porteurs qui est surestimée pour certains RTA. Par conséquent, ce modèle reproduit mal la physique du transport des charges des matériaux hétérogènes.

Afin d'améliorer l'accord entre les courbes modélisées et les données expérimentales, un modèle de conduction mixte est utilisé qui est défini par un apport de la conduction de Drude et un apport de la conduction par sauts. Avec l'apport du modèle de conductivité par sauts, il est possible de déterminer le temps de transfert d'un grain à l'autre (temps tunnel), la densité de porteurs tunnel (porteurs qui transitent d'un grain à l'autre par le biais de pièges dans le matériau) et le poids spectral. Le poids spectral dans le modèle de conductivité mixte est défini comme la proportion de porteurs qui contribue à la conduction de Drude ou à la conduction par sauts, pour chacun des matériaux en fonction du RTA [75]. Dans ce modèle de conduction mixte, le temps de relaxation est fixé par le temps de relaxation des échantillons après croissance donné par le modèle de Drude. La distance inter-sites pour la conduction par sauts correspond au diamètre moyen des grains cristallins du matériau. La conduction mixte représente un milieu homogène de régions cristallines et de régions amorphes (joint de grains et défauts).

Déterminées à partir des diverses traces, la majorité des courbes de photoconductivité en fonction de la fréquence est présentée à la figure 5.19. Les ajustements de courbes ne sont pas parfaits considérant les limitations déjà formulées auparavant:

- plage de fréquence limitée considérant le faible rapport signal sur bruit des mesures à



**Figure 5.19** Courbes de photoconductivité en fonction de la fréquence pour, (a) et (c), les matériaux ternaires implanté Fe et (b) et (d) les matériaux ternaires co-implantés Fe+P. Les lignes sont les lissages obtenus par le modèle mixte. Toutes les données en haut (en bas) de 0 S cm<sup>-1</sup> sont associées à  $\sigma_1$  ( $\sigma_2$ ).

- basses fréquences (<0.5 THz) et à hautes fréquences (>1.9 THz);
- nécessité d'opérer à faible délai pompe-sonde dans un régime où la distribution en énergie des porteurs peut affecter le temps de diffusion et la mobilité des photoporteurs [77];
- les fluctuations des valeurs de la photoconductivité dans la plage 0.5 à 1.9 THz peuvent aussi être causées par les fluctuations d'intensité et de phase du faisceau laser d'excitation durant le temps d'acquisition des traces (quelques minutes).

Dans le cas des échantillons implantés et non-recuit, le modèle de transport par sauts peut s'appliquer (dans ce cas, le poids de la conduction de type Drude est égale à zéro). Le comportement de  $\sigma_2$  à basse fréquence est caractéristique d'un mode de conduction par sauts

caractérisé par un comportement linéaire négatif. Pour le matériau amorphe, les valeurs de  $\sigma_1$  sont très faibles, tel qu'attendu. En fonction de la température de recuit,  $\sigma_1$  augmente progressivement tandis que la valeur négative de  $\sigma_2$  diminue ce qui tend vers un comportement polycristallin. Les différents paramètres déterminés à partir du modèle de conductivité mixte, donnés dans le tableau 5.7, peuvent alors être analysés un à un.  $m_{\text{eff}}/m^*$  représente la déviation de la masse par rapport à la masse effective avant implantation,  $n_t$  la densité de porteurs tunnels et  $\tau_t$  le temps tunnel. La masse effective varie en fonction du RTA puisque la densité de porteurs associée

**Table 5.7** Paramètres de modélisation du transport mixte pour les échantillons ternaires avec  $n = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $m_{\text{eff}}/m^*$  est le rapport entre la masse extraite et la masse effective avant implantation,  $n_t$ , la densité de porteurs tunnel,  $\tau_t$  le temps tunnel et  $f$  la fraction cristalline)

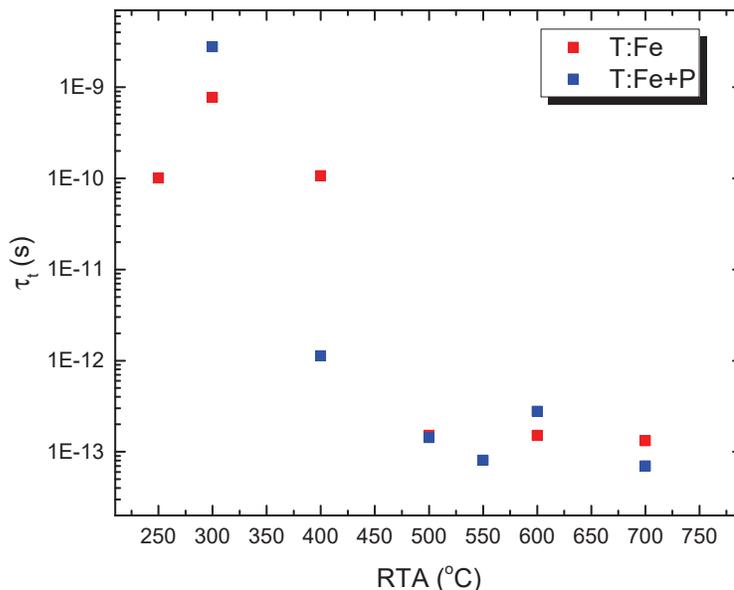
RTA (°C)	$m_{\text{eff}}/m^*$	$n_t \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\tau_t$	$f$
<b>InGaAs:Fe</b>				
amorphe	-	$5.9 \times 10^{19*}$	236 ns	0
200	-	$3.7 \times 10^{19*}$	255 ns	0
250	-	$1.1 \times 10^{19*}$	100 ps	0
300	-	$8.5 \times 10^{17}$	772 ps	0
400	-	$2.0 \times 10^{17}$	100 ps	0
500	4.6	$1.4 \times 10^{15}$	150 fs	0.66
600	1.3	$9.4 \times 10^{14}$	150 fs	0.43
700	1.1	$6.6 \times 10^{14}$	130 fs	0.83
<b>InGaAs:Fe+P</b>				
amorphe	-	$9.3 \times 10^{17}$	10 ps	0
200	-	$3.2 \times 10^{17}$	616 fs	0
300	-	$1 \times 10^{17}$	3.8 ps	0
400	-	$2.9 \times 10^{16}$	1.1 ps	0
500	3.43	$2.6 \times 10^{15}$	140 fs	0.5
600	1.3	$2.6 \times 10^{15}$	278 fs	0.32
700	1.5	$9.7 \times 10^{14}$	70 fs	1

à la conduction de type Drude est fixée par rapport à la fluence du laser pompe. La densité de porteurs tunnels, quant à elle, est variable puisque le nombre de pièges profonds varient en

fonction de la recristallisation. De plus, les valeurs de densité de porteurs tunnel qui excèdent le nombre de porteurs injectés, noté d'un \* dans le tableau, s'expliquent par une sous-évaluation de la distance tunnel par rapport à la taille des grains. La densité totale de porteurs participant à la conduction de Drude est supposée être constante indépendamment des échantillons. Par conséquent, lorsque une déviation par rapport à cette contrainte se produit, d'après l'équation 5.4, la distance tunnel ou la masse effective des électrons varient en fonction du recuit, tel que présentées par les zones localisées et délocalisées de la figure 5.21. En fixant cette densité, la distance intersites lors du transport par sauts à faible RTA et la  $m^*$  pour de haut RTA doivent être corrigées. Pour des RTA de 500°C et plus,  $n_t$  est stable, ce qui indique que la distance tunnel n'influence plus la densité et que la correction à apporter se trouve dans la masse effective. Ayant choisi une masse effective de l'électron de  $0.041m_e$  [78], entre des RTA de 500 à 700°C, la masse effective pour les échantillons implantés au Fe passe de 4.6 à 1.1 fois la masse effective choisie. Pour les matériaux co-implantés Fe+P, la masse effective varie de 3.43 à 1.3 fois la masse effective choisie pour des RTA de 300 à 700°C. Pour des RTA plus bas, la masse réduite des électrons ne peut être déterminée puisque la contribution de la conductivité de Drude est négligeable par rapport à la conductivité par sauts pour laquelle la conductivité n'est affecté que par la distance inter-grains. Pour de haut RTA, l'effet du dopage et des pièges dû à l'implantation sur les porteurs est de plus en plus faible. Aussi, en se rapportant à la figure 5.8, la conduction n'est pas favorisée dans les grains, et par conséquent n'est pas influencée par la fréquence THz sonde. En effet, dès que la percolation a lieu, le transport s'effectue dans les canaux longs où la conductivité de Drude domine. Pour cette raison, c'est hors de la gamme accessible que les pics de résonance appareillés à la taille des grains se situent et ce, à des fréquences plus élevées.

D'après le tableau 5.7, la densité de porteurs associée à la conduction par sauts décroît en fonction du RTA. En effet, pour les échantillons après l'implantation et allant jusqu'à des recuits de 400°C, presque la totalité des porteurs participent à la conduction par sauts. En haut de 400°C, les canaux de conduction reliant les grains sont plus nombreux et par conséquent de moins en moins de porteurs effectuent la conduction par sauts. Pour des valeurs de 500 à 700 °C, la recristallisation est presque complétée selon les valeurs d'ellipsométrie et les échantillons adoptent alors une phase polycristalline. Par conséquent, la densité de porteurs tunnel est presque constante et négligeable devant la conductivité de Drude qui est la conductivité dominante.

La figure 5.20 montre l'évolution des valeurs du temps tunnel (provenant de l'équation 5.15), tirées de la procédure d'ajustement de courbes, en fonction de la température de recuit. Pour la série des échantillons implantés Fe, une décroissance quasi-exponentielle de ce paramètre est observée lorsque le RTA augmente. Pour la série d'échantillons implantés Fe+P, les variations observées sont beaucoup moins nettes. Pour des valeurs de 500°C et plus, le temps tunnel intersites se rapproche du temps de relaxation car, les échantillons retrouvent de plus en plus



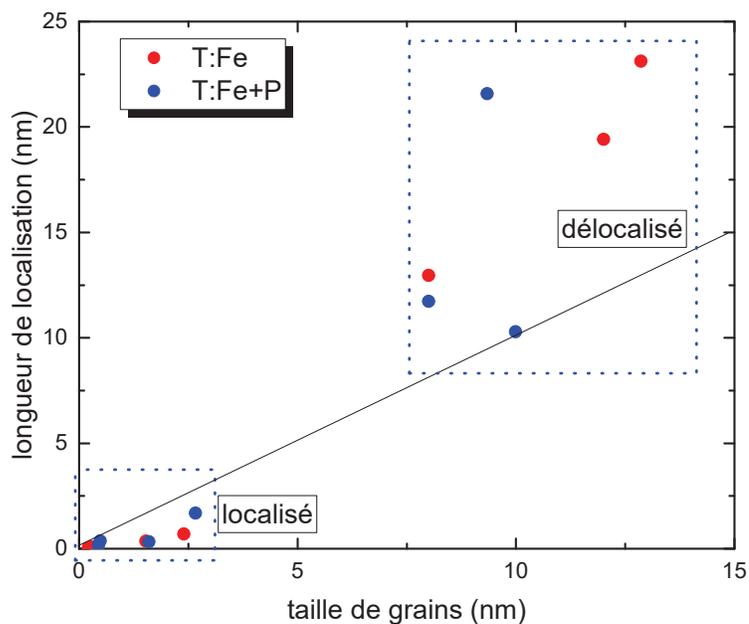
**Figure 5.20** Temps tunnel pour les différents échantillons en fonction du RTA. Le temps de relaxation selon le modèle de Drude est de  $\tau = 33$  fs.

un caractère cristallin. De plus, les faibles valeurs de ce temps tunnel indiquent que le transfert intersites s'effectue vraisemblablement via du transport résonant à travers des états de pièges situés au niveau des joints de grain [73].

La longueur de localisation du modèle de conduction par sauts peut être calculée à partir du temps tunnel, du temps de relaxation et de la taille des grains tel que donné par l'équation 5.13. La figure 5.21 montre les valeurs calculées de  $\zeta$  des différentes échantillons pour lesquels la taille moyenne des grains est obtenue à partir de mesures d'ellipsométrie. La droite de pente unitaire sur ce graphique délimite deux types d'échantillon: l'un pour lequel les porteurs sont fortement localisés et l'autre pour lequel les porteurs peuvent être considérés comme délocalisés ce qui se traduit par une agglomération de grains.

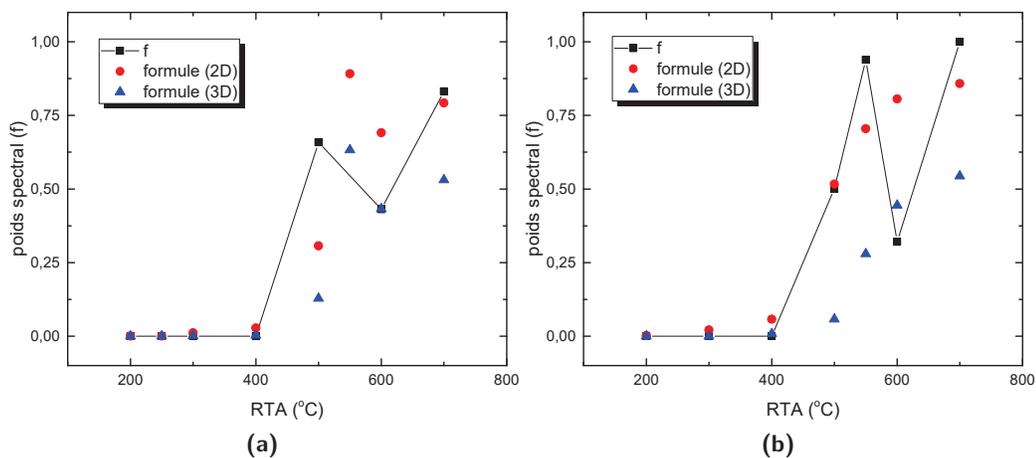
Dans les cas où  $\zeta \leq d$ , le terme de transport par sauts est privilégié dans la conduction mixte. Afin de conserver une densité égale de porteurs en fonction de la pompe, la densité totale de porteurs donnée au tableau 5.7 est corrigée entraînant une hausse de la longueur tunnel  $d$ . Cela se traduit par des régions avec des petits grains cristallins séparées par de grandes régions amorphes où le transport se fait par effet résonant.

Lorsque  $\zeta \geq d$ , la percolation a lieu, ce qui explique la délocalisation des porteurs par rapport aux grains. De plus, pour conserver une densité de porteurs égale à celle injectée par la pompe, une correction de la masse effective a lieu. Celle-ci devient plus grande que dans un cristal de



**Figure 5.21** Longueur de localisation  $\zeta$  en fonction de la taille des grains  $d$  pour les deux types de matériaux ternaires. La région où les porteurs sont localisés sur les grains reflète les matériaux à bas RTA. La région où les porteurs sont délocalisés montre les matériaux à haut RTA.

InGaAs se rapprochant de cette dernière valeur en fonction du RTA.



**Figure 5.22** Poids relatif de la conduction de type Drude en fonction du RTA pour les échantillons ternaires implantés Fe (a) et co-implantés Fe+P (b). Les formules 2D et 3D sont données par l'équation 4.20 basées sur les mesures d'ellipsométrie. Le comportement, mis à part à 600°C, peut être ajusté à une conductivité qui s'effectue principalement en 2D.

La figure 5.22 montre l'évolution du paramètre  $f$  d'ajustement des courbes de photoconductivité (qui correspond au poids relatif du mode de conduction de type Drude) en fonction de la température de recuit des échantillons. Ces valeurs sont comparées à la fraction cristalline, tirées de l'analyse des mesures d'ellipsométrie, faite au chapitre précédent, dans le cas de grains cristallins 2D ou 3D. Un accord qualitatif assez remarquable entre ces deux paramètres est observé, ce qui suggère que ce paramètre  $f$  est bel et bien corrélé à la fraction cristalline dans les matériaux implantés et recuits. L'accord apparaît encore meilleur pour le cas de grains 2D, ce qui suggère que la conduction de Drude se ferait effectivement le long de chaînes de grains coalescés, de forme globalement cylindrique.

### 5.3.2 Matériaux quaternaires

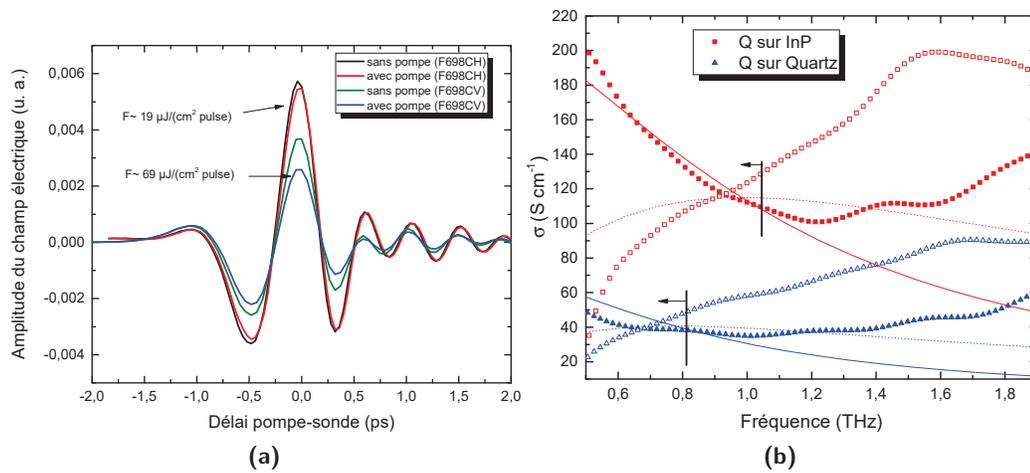
Le modèle de conductivité par sauts combinée à la conduction de Drude est employée pour analyser les échantillons quaternaires. Afin de vérifier l'influence du substrat sur les mesures de photoconductivité des couches quaternaire implantées et ayant subi un recuit, deux échantillons ont été étudiés, soit:

1. couche de quaternaire ayant subi un recuit à 500°C (F698CH);
2. couche de quaternaire ayant subi un recuit à 500°C transférée sur substrat de Quartz (F698CV);

La longueur de pénétration optique pour le matériau quaternaire est de 205 nm, avec un laser pulsé dont la longueur d'onde centrale se situe à 800 nm, de sorte que le changement de substrat ne devrait pas être visible puisque l'épaisseur de la couche quaternaire est de 1.5  $\mu\text{m}$ . Toutefois, l'épaisseur de la couche n'est pas assurément conservée lors du procédé de transfert de couche sur un nouveau substrat. La surface de l'échantillon ayant subi des manipulations supplémentaires suite à l'implantation peut également être plus ou moins rugueuse. Des défauts et pièges de surface peuvent également être révélées suite au traitement chimique.

La figure 5.23 présente les courbes de photoconductivité extraites des traces THz obtenues avec et sans pompe optique, pour les deux échantillons. Les valeurs de la conductivité complexe varient d'un échantillon à l'autre notamment à la différence de fluence entre les deux séries de mesures. Cette variation de fluence, si dans les deux cas est présente dans un régime hors-saturation, peut être éliminé en considérant un facteur  $\sim 3.36$  entre les deux séries de mesures. Il se trouve que la fluence utilisée lors de la mesure sur l'échantillon de Quartz peut provoquer un problème quant à l'échauffement du matériau (voir plus bas).

Selon la figure 5.8, le type de conductivité change en fonction de la fréquence. Dans le cas des échantillons quaternaires, la photoconductivité complexe peut être vu comme un



**Figure 5.23** Conductivité complexe en fonction du substrat pour les échantillons quaternaires. En (a), les traces THz avec et sans pompe pour les deux échantillons. La fluence n'est pas identique pour les deux échantillons. En (b), courbes de photoconductivité pour l'échantillons quaternaire sur InP avec une couche sacrificielle d'InP et le quaternaire transféré sur Quartz et ajusté pour avoir une fluence identique. Les barres noires dénotent le changement de modèle de transport en fonction de la fréquence. Les lignes pleines et pointillées représentent la meilleure simulation pour un modèle de transport par conduction de Drude, uniquement. Les points pleins (vides) représentent  $\sigma_1$  ( $\sigma_2$ ).

mélange de canaux de conduction longs et courts qui varient en fonction de la fréquence. Cette photoconductivité est fortement dépendante de la sonde THz qui régit le transport dans le matériau. Pour des fréquences  $> 1$  THz, il est impossible d'utiliser un modèle simple comme ceux présentés jusqu'ici. Il est probable qu'il existe une dépendance entre la conduction et la fréquence qui se répercute sur la fraction cristalline. Cette dernière, qui dicte la répartition de la conduction dans les divers canaux disponibles, serait également dépendante de la fréquence. C'est donc uniquement le régime  $< 1$  THz qui est en mesure d'être modélisé avec une conduction de Drude. Une conduction mixte avec une conduction par saut n'est pas en mesure d'obtenir de meilleur lissage.

La figure 5.23b illustre la conductivité complexe pour l'échantillon quaternaire sur InP avec une couche sacrificielle de 100 nm d'InP et pour l'échantillon quaternaire transféré sur quartz. Les deux paires de conductivités sont de même allure générale avec une légère translation par rapport au point de croisement qui est défini par l'emplacement où la conductivité réelle devient inférieure à la conductivité imaginaire. La première zone de conduction, identifiée par la région de gauche du graphique, représente une conduction qui est principalement dominée par la conductivité de Drude avec une densité de porteurs de  $n \sim 2.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $n \sim 0.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , et avec un temps de relaxation de  $\tau \sim 120$  fs et  $\tau \sim 200$  fs, pour F698CH et F698CV, respectivement. Le nombre de

porteurs est 4 fois plus petit dans l'échantillon transféré sur quartz pour une même fluence laser. Cette différence peut provenir du fait que les deux séries de mesures n'ont pas été effectuées avec la même fluence laser et que la technique de transfert de substrat présente des lacunes quant à la conduction thermique. Le fait d'avoir une grande fluence pour la couche transférée peut avoir causée une saturation menant à des densités de porteurs plus faibles qu'attendu.

En comparaison à la couche non-transférée,  $\sigma_1$  décroît sensiblement à basse fréquence et les valeurs de  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  dépendent moins de la fréquence. Ces comportements sont attendus pour une couche dans lequel le désordre augmente: celui-ci peut être relié à une plus grande rugosité de surface causée par le procédé de gravure du substrat original. De plus, la décroissance de  $\sigma_1$  pour l'échantillon non-transféré suggère que la mobilité dans la couche photoconductrice est limitée par la piètre qualité de la couche sacrificielle d'InP qui doit contenir une grande densité de défauts: la diffusion des électrons sur cette interface limite la mobilité des porteurs. Cet ensemble de mesures montrent donc la nécessité d'éliminer cette couche sacrificielle pour une optimisation des performances des dispositifs THz.

Le procédé de fabrication en deux étapes, implantation et recuit, est à l'origine des caractéristiques fondamentales requises des matériaux photoconducteurs pour obtenir des émetteurs et détecteurs efficaces dans la gamme THz (la résistivité, la réponse ultrarapide des photoporteurs, etc.). Il est important de déterminer l'effet du recuit sur la qualité de la couche destinée à la fabrication d'antenne et les différentes caractéristiques du InGaAsP:Fe recuit à 500°C pertinents pour la gamme THz.

D'après les mesures de photoconductivités réalisées sur le matériau avec un RTA de 500°C, il s'avère que le mode de transport varie en fonction de la fréquence, passant d'une conductivité de Drude à celle d'un transport par sauts. De plus, les mesures d'absorption réalisées par ellipsométrie sur le matériau quaternaire révèlent que le matériau est à ~ 80% cristallin ce qui se traduit par différents modes de transport. En effet, après le RTA, le matériau quaternaire, avec un cap d'InP, développe une structure multiples couches par l'épitaxie par phase solide et recristallisation par phase solide [38]. L'implantation et le recuit sont à la base des nombreux grains allongés avec des défauts internes donnant une grande densité de fautes planaires au niveau des plans (111). Cette structure nanométrique est donc une explication possible quant à la grande résistivité du matériau avec des temps de vie de sous la ps ce qui est idéal pour une antenne optimale pouvant être utilisée à la fois en tant qu'émetteur et détecteur.

Les résultats des tests sur les dispositifs opérant à 1550 nm réalisés directement sur le banc de THz pour la caractérisation d'antennes photoconductrices sont présentés dans le prochain chapitre.

## Résumé du chapitre

Une étude de la dynamique des photoporteurs sur les matériaux ternaire et quaternaire permet de suivre le comportement du temps de montée ainsi que du temps de recombinaison des photoporteurs principaux pour une excitation laser de 800 nm. Le temps de montée pour les échantillons ternaires est constant pour toutes les valeurs de RTA et il est de l'ordre de 300 fs. Le premier temps de recombinaison croît en fonction du RTA tel qu'attendu pour des matériaux polycristallins. Dans l'optique d'avoir un matériau pouvant à la fois agir tel un émetteur et un détecteur, l'étude du temps de recombinaison permet de déterminer les valeurs du temps de vie pour des matériaux photoconducteurs. De plus, le recuit répare les défauts dû à l'implantation par le biais d'un temps de vie long, signe d'un rétablissement à longue portée de la structure de bande. Le signal  $\Delta T/T$  varie de façon linéaire en fonction de la fluence laser signifiant que la mobilité n'est pas affectée par la variation du nombre de photoporteurs dans un intervalle de 5 à 35  $\mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ . Le temps de vie des photoporteurs pour les échantillons ternaires obtenus pour un RTA de 500°C est donc un bon compromis pour obtenir à la fois un matériau ultra-rapide pour une meilleure résolution lors de la détection THz et un photo-interrupteur rapide pour ce qui a attiré à l'émission THz.

Il est également possible d'obtenir sensiblement les mêmes valeurs de temps de vie pour des échantillons transférés sur un autre substrat plus résistif comparativement à un échantillon avec le substrat natif. Le matériau quaternaire, offrant une grande résistivité et un temps de décroissance petit sur le substrat natif d'InP, représente le meilleur matériau pour la conception des antennes d'émission et de détection. Bien que ces derniers paramètres clés soient respectés, la mobilité est tout aussi importante ce qui justifie les mesures pompe optique - sonde THz. Ces mesures donnent accès au mode de transport des photoporteurs ainsi qu'une mesure secondaire sur la fraction cristalline des échantillons en fonction du RTA.

Plusieurs modèles peuvent servir à expliquer le mode de conduction des photoporteurs dans les semi-conducteurs III-V. Dans le cas des matériaux polycristallins obtenus après le recuit rapide, le modèle de conduction mixte identifie le mieux le mode de conduction. Un modèle simple de ce type de conduction mixte est en mesure de démontrer le changement dans la masse effective des porteurs de charge. Ce modèle privilégie donc une conduction par sauts où le transport par effet tunnel résonant à travers les joints de grains s'effectue principalement pour des valeurs de RTA qui sont apparentées à la région amorphe ainsi que la première région cristalline. Un transport par conduction de Drude est privilégié pour la deuxième région cristalline.

À partir de ces modèles, il est possible d'extraire deux grandes zones pour le transport des photoporteurs. La première propre au transport par sauts et la deuxième où les photoporteurs sont désormais délocalisés par rapport à la taille moyenne des grains avant percolation pour

chacune des valeurs de RTA. D'après toutes ces mesures POST, la valeur de RTA de 500°C correspond à un transport mixte où le mode de conduction par saut et le mode de conduction de Drude sont également impliqués. Cela est donc un paramètre à considérer afin d'augmenter la mobilité tout en gardant une résistivité et un temps de vie faible.

Le cas du matériau quaternaire laisse présager que la fraction cristalline dépend de la fréquence d'où la difficulté apparente de lissage avec les modèles présentés. Une modélisation impliquant une relation entre la fraction cristalline en fonction de la fréquence pourrait être en mesure d'expliquer cet écart pour des fréquences de plus de 1 THz par rapport au modèle de conduction mixte. Pour des fréquences inférieures à 1 THz, il est possible de faire un lissage avec un modèle simple de conductivité de Drude signifiant que le matériau est déjà fortement recristallisé. Il s'avère donc qu'un RTA plus bas peut privilégier la détection THz et qu'un RTA plus élevée que 500°C pourrait privilégier l'émission THz. Un recuit thermique local pour le matériau quaternaire est une avenue intéressante pour permettre à un même échantillon d'avoir des zones optimisées pour l'émission et des zones optimisées pour la détection THz.

## Chapitre 6

# Antennes photoconductrices: Émetteurs et détecteurs THz

En passant par l'étude de la physique des photoconducteurs obtenus par l'ingénierie des matériaux et par une meilleure compréhension des corrélations entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques des dispositifs, présentées au chapitre 3 et au chapitre 4, respectivement, il a été possible de répondre au dernier objectif de la présente étude, le développement d'un spectromètre THz avec une paire d'antennes photoconductrices émetteur/détecteur couplée à une source compacte à fibre optique émettant des impulsions laser à 1550 nm.

Basé sur les recherches antérieures et sur les résultats de la présente étude, un matériau quaternaire InGaAsP implanté en Fe s'avère idéal pour la fabrication d'émetteurs et de détecteurs THz. Toutefois, l'énergie de la bande interdite de ce matériau est très proche de l'énergie des photons de la source laser utilisée, à savoir une différence de seulement  $\sim 8$  meV. Ceci limite l'absorption optique par la couche active du dispositif à seulement 50%. Pour essayer de contrer ces problèmes, un matériau ternaire InGaAs à plus faible bande interdite (réduction de près de 20 meV par rapport au matériau quaternaire) a été investigué. Malgré une absorption accrue dans la couche active de ce matériau ternaire, les antennes fabriquées sur ce type de substrat présentent une résistance plus faible, ce qui est néfaste pour les caractéristiques d'émetteurs THz. Par contre, un temps de vie court et une bonne mobilité font en sorte que ces matériaux performant bien en tant que détecteurs THz. Les quelques essais de transfert de couche sur un autre substrat indiquent que la conduction parallèle dans la couche enterrée du substrat d'origine semble être la source du problème et qu'une optimisation de ce procédé de fabrication pourrait permettre d'améliorer les caractéristiques des émetteurs et des détecteurs THz.

Ce chapitre présente l'étude des caractéristiques des antennes fabriquées sur les matériaux

photoconducteurs ternaires et quaternaires, dont les propriétés ont été modifiées par un procédé original d'implantation ionique suivi d'un recuit thermique.

## 6.1 Dispositifs THz sur InGaAsP

---

Cette section est réservée à l'étude des caractéristiques des antennes fabriquées sur matériaux quaternaires. Les paramètres géométriques des antennes sont données à la section 6.1.1. L'étude des courbes courant-tension avec et sans illumination est présentée à la section 6.1.2. Aux sections 6.1.3 à 6.1.5, les études de l'influence de divers paramètres expérimentaux sur les performances globales du système sont ensuite présentés. Les effets de la puissance d'excitation laser, de la tension de polarisation des antennes émettrices, et de la géométrie des électrodes de ces antennes y sont abordés. Toutes les antennes étudiées ici ont été fabriquées sur des matériaux ayant subi un traitement d'implantation ionique à froid suivi d'un recuit thermique à 500°C. Le recuit thermique a été effectué avec ou sans cap d'InP. Les détails du procédé de fabrication sont donnés au chapitre 3. Les caractérisations électroniques et optiques ont montré que le procédé de recuit thermique effectué avec cap d'InP favorisait une plus grande résistivité de couche et un plus faible temps de vie des photoporteurs. Toutefois afin d'étendre l'analyse à d'autres types de caractérisations, les antennes fabriquées sur substrat InGaAsP:Fe recuit sans cap d'InP ont également été étudiées.

### 6.1.1 Géométries d'antennes analysées

Le schéma des structures d'électrodes des antennes est montré à la figure 3.9. Le tableau 6.1 résume les paramètres géométriques des antennes utilisées pour les diverses caractérisations effectuées dans le cadre de la présente étude. La première colonne de ce tableau, fait référence au numéro d'identification interne (SSE pour système de suivi des échantillons) des échantillons. Les différents dispositifs (E pour émetteur et D pour détecteur) étudiés ont été fabriqués sur trois gaufres différentes. La gaufre F698CL a été recuite sans le cap d'InP, tandis que les gaufres F698CA et F698CH présentent encore le cap d'InP après RTA. Pour cette première étude, une simple géométrie coplanaire a été choisie afin de pouvoir comparer plus facilement les caractéristiques des antennes à celles des antennes commerciales.

Les principales différences des antennes étudiées sont la longueur et la largeur des électrodes ainsi que la distance inter-électrodes (désignée G dans le tableau pour gap optique). Pour une antenne émettrice sous tension, la séparation inter-électrodes affecte directement l'amplitude du champ électrique local. Cette séparation peut également affecter la distribution spatiale de la

radiation émise. En fonction de l'optique de collection et de refocalisation du système THz, la séparation inter-électrodes de l'émetteur et du détecteur peut affecter le contenu en fréquence des impulsions THz qui seront détectées. De plus, la séparation inter-électrodes de l'antenne détectrice affecte la résistance de ce dispositif, ce qui influence directement sa sensibilité. Pour les mesures qui seront présentées plus loin, la tache de focalisation du faisceau d'excitation laser (spot d'illumination) couvre uniformément l'espace inter-électrodes des antennes, mis à part pour l'antenne E-I, afin de maximiser la sensibilité en détection et minimiser la résistance en émission. Pour le cas de l'antenne E-I, où la séparation est plus grande que la taille du spot, le faisceau laser a été focalisé près de l'anode du dispositif car le champ local est plus important à cet endroit. En pratique, un facteur 2 a été observé dans l'amplitude du signal THz détecté, en réduisant la taille du spot d'illumination de 40 à 20  $\mu\text{m}$  et en focalisant en proximité de cette électrode. Une combinaison de pièges chargés et de différentes mobilités des photoporteurs, dus à l'effet photo-Dember ou au champ de déplétion, sont en mesure d'augmenter le champ électrique local proche de l'anode [32, 79].

**Table 6.1** Dimension des antennes photoconductrice coplanaires et spot d'illumination

SSE ID	Antenne ID	Distance	Longueur	Spot
		inter-électrodes (G) $\mu\text{m}$	d'électrode (L) $\mu\text{m}$	d'illumination $\mu\text{m}$
F698CH-1	D-I	17.7	250	20
F698CH-1	D-II	17.7	500	20
F698CH-1	D-III	37.7	500	40
F698CL-2	E-I	40	500	20
F698CA-3	E-II	9.6	500	10
F698CA-3	E-III	12.8	500	10

### 6.1.2 Mesures courant-tension

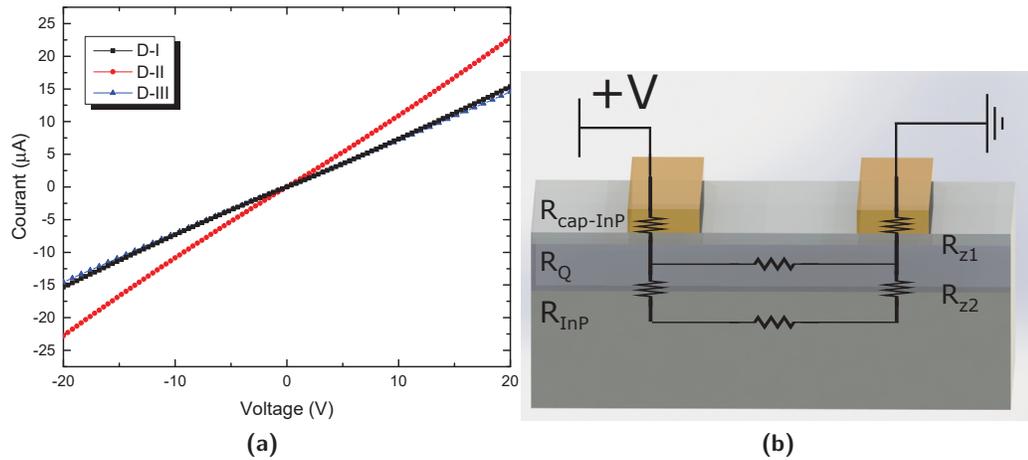
Afin de caractériser la performance d'un système THz qui intègre une paire d'antennes en émission et en détection fait sur le matériau quaternaire InGaAsP:Fe, il faut tout d'abord caractériser les géométries d'antennes sans éclairage. De cette manière, il est possible de

déterminer la résistivité de la couche photoconductrice et par le fait même comparer les comportements du courant des antennes face au potentiel appliqué. Cette étude peut donner des nouvelles pistes quant au transport des porteurs de charge dans le matériau avant éclairage. Avec des mesures électriques à partir des courbes courant tension (courbes I-V), il est possible de déceler une inhomogénéité du profil de la résistivité en fonction de la géométrie d'antenne. Cette inhomogénéité peut, en partie, être expliquée par la présence de la couche superficielle d'InP lors du recuit. Le retrait de la couche d'InP, avant le RTA, a donc un effet observable sur l'efficacité d'émission des antennes. En effet, après les mesures électriques, ce matériau présentait une réduction de la résistivité de couche par rapport aux échantillons avec cap d'InP. Cette considération est importante pour l'implantation d'un nouveau design de spectromètre. L'absence du cap d'InP semble diminuer la désorption des atomes de P dans la couche quaternaire et par conséquent, diminuer la présence de sites vides dans la couche ce qui affecte la recristallisation.

Les mesures courant-tension (I-V), ont été réalisées sur une station sous-pointe utilisant seulement deux sondes de mesure. Pour chacune des mesures, la tension maximale appliquée sur chacune des antennes est contrôlée afin de limiter le champ électrique moyen entre les électrodes de l'antenne à moins de 10 kV/cm. Cette limitation permet d'éviter de faire claquer les dispositifs.

La figure 6.1a présente les mesures électriques réalisées, à savoir les courbes I-V des trois détecteurs étudiés. La résistance de chacune des antennes est tirée de la pente à faible tension de ces courbes. Des simulations du transport en 2D, à l'aide d'un logiciel de résolution d'équations différentielles par éléments finis ( $\nabla \cdot (-\sigma \nabla V) = 0$ ), qui tient compte de la géométrie complète de l'antenne (avec contacts de soudure tel que présentée à la figure B.1) montrent que la résistance de l'antenne change d'un facteur de 1.6 lorsque la longueur des antennes double. Ce facteur tient compte de la résistance finie des connections entre les électrodes. Cette résistance est en parallèle à la résistance de l'antenne coplanaire. En réalité, en comparant les détecteur D-I, résistance de 1.37 M $\Omega$ , et D-II, résistance de 0.91 M $\Omega$ , un facteur de 1.5 est retrouvé. D'un autre côté, en doublant la distance inter-électrodes, donc en comparant l'antenne D-II, avec une résistance de 0.91 M $\Omega$ , et l'antenne D-I, avec une résistance de 1.37 M $\Omega$ , le facteur attendu est de 1.8 tandis que le facteur mesuré est de 1.5. Dans les cas de changement de longueur des électrodes et de changement de distance inter-électrodes, le désaccord par rapport aux valeurs attendues suggère que la résistivité de la couche varie en fonction de la profondeur.

La figure 6.1b schématise le circuit équivalent avec une distribution de résistances qui correspondent aux différentes couches présentes dans le matériau ainsi que les résistances verticales entre les différentes couches. La variation de résistivité en profondeur est cohérente avec l'inhomogénéité des défauts structuraux décelés dans les images TEM obtenues sur la couche traitée par RTA en présence d'un cap d'InP. Dans l'article publié par A. Fekecs [38], cette inhomogénéité a été associée à l'anisotropie du mécanisme de recristallisation. Dans le cas de



**Figure 6.1** Courbes I-V des trois détecteurs THz en (a) et modèle double couches avec un circuit électrique équivalent consistant avec les mesures électriques en (b). Les résistances latérales sont données par les différents couches et les résistances  $R_{z1}$  et  $R_{z2}$  sont les résistances effectives dans le plan vertical entre les couches.

la couche traitée par RTA sans cap d'InP, il est possible que le mécanisme de recristallisation soit affecté par la diminution du nombre de lacunes en surface (désorption moins grande d'ions de P). Toutefois, il est difficile de commenter sur l'inhomogénéité de cette couche considérant qu'aucune caractérisation structurale n'a été effectuée sur celle-ci. Également, à plus de  $2 \mu\text{m}$  dans le matériau, l'implantation n'est pas uniforme, ce qui produit une variation de résistivité en fonction de l'épaisseur du matériau.

### 6.1.3 Caractéristiques des antennes en émission

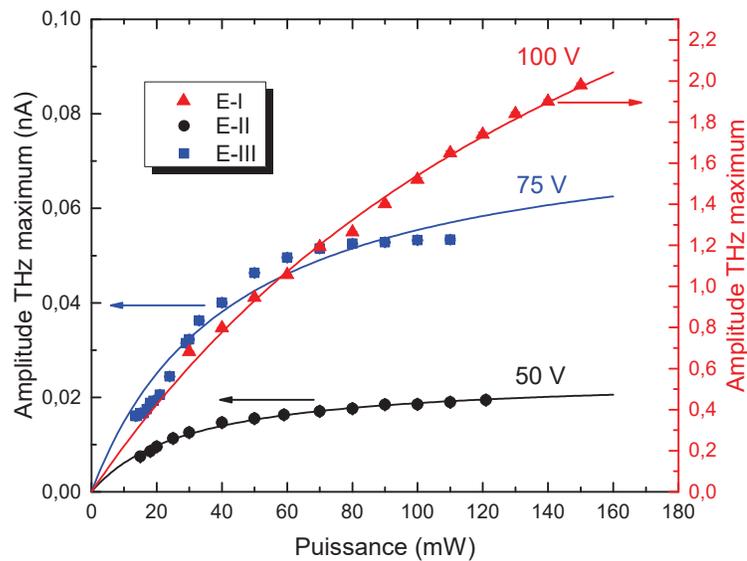
Afin de comparer les caractéristiques des différentes antennes de type émetteur, une même antenne de détection (D-III) a été utilisée comme référence. La figure 6.2 montre le comportement de l'amplitude maximum du champ THz, pour les trois antennes d'émission en fonction de la puissance laser. La tension de polarisation n'est pas la même pour les trois antennes: sa valeur est indiquée à la figure 6.2. L'amplitude du champ THz de l'antenne E-I (antenne sans le cap d'InP) est plus élevée comparativement à celle observée pour les deux autres antennes parce que la présence du cap d'InP influence la résistivité de la couche photoconductrice sur ces dernières. Pour expliquer ce comportement, il faut noter que la configuration d'illumination de l'antenne E-I est telle que:

- la tache de focalisation ne recouvre aucunement les électrodes de l'antenne, et
- le champ local en proximité de l'anode serait plus grand que le champ moyen donné par  $V_{\text{biais}}/d$ .

Une relation entre l'amplitude maximum THz et la puissance d'excitation laser peut être obtenue par l'équation 6.1 [30]:

$$E_{\max} \propto E_{\text{biais}} \left[ 1 + \left( \frac{1 + \sqrt{\epsilon_r}}{\sigma_{\max}(t) Z_0} \right) \right]^{-1}. \quad (6.1)$$

avec  $\epsilon_r$  la constante diélectrique,  $Z_0$  l'impédance du vide, et  $\sigma_{\max}$  la photoconductivité de surface maximale. Ce facteur s'écrit aussi  $\sigma_{\max} = \frac{e(1-R)\mu\alpha F_0}{h\nu}$  avec  $R$  le coefficient de réflectivité,  $F_0$  la fluence laser et  $\alpha$  la fraction de la fluence optique qui contribue à la photoconductivité, considérant le court temps de vie des photoporteurs. La fraction  $\alpha$  est obtenue par simulation du rapport entre les conductivités des matériaux avec un temps de vie de photoporteurs infini et avec un temps de vie de photoporteurs fini. Considérant les valeurs du temps de vie des photoporteurs, déduites des mesures pompe-sonde du chapitre 5, ce rapport est de 0.76 pour l'antenne E-I et de 0.57 pour les antennes E-II et E-III. L'impédance du vide et la fluence laser sont connues. Le champ



**Figure 6.2** Émission THz en fonction de la puissance d'excitation pour les trois antennes coplanaires d'émission. Le potentiel appliqué sur chacune des antennes est indiqué. Les lignes pleines proviennent du modèle saturation non-linéaire de l'équation 6.1. La puissance de saturation est de plus de 140 mW pour l'antenne E-I, de 30 mW pour E-II et 35 mW pour E-III.

électrique local ( $E_{\text{biais}}$ ) est inséré dans la constante de proportionnalité de cette expression. Ainsi, les seuls paramètres variables de la procédure d'ajustement de courbes, sont donc la mobilité,  $\mu$ , de la couche active de ces antennes et la constante de proportionnalité. Les valeurs de mobilité optimales sont données dans le tableau 6.2. La mobilité des photoporteurs de la couche quaternaire est donc consistante pour des matériaux possédants des caractéristiques structurales comparables, tel que le silicium microcristallin ou polycristallin [80, 81]. Donc, la mobilité déterminée à partir des mesures de mobilité de Hall n'est pas celle de la couche photoconductrice. Les mesures de

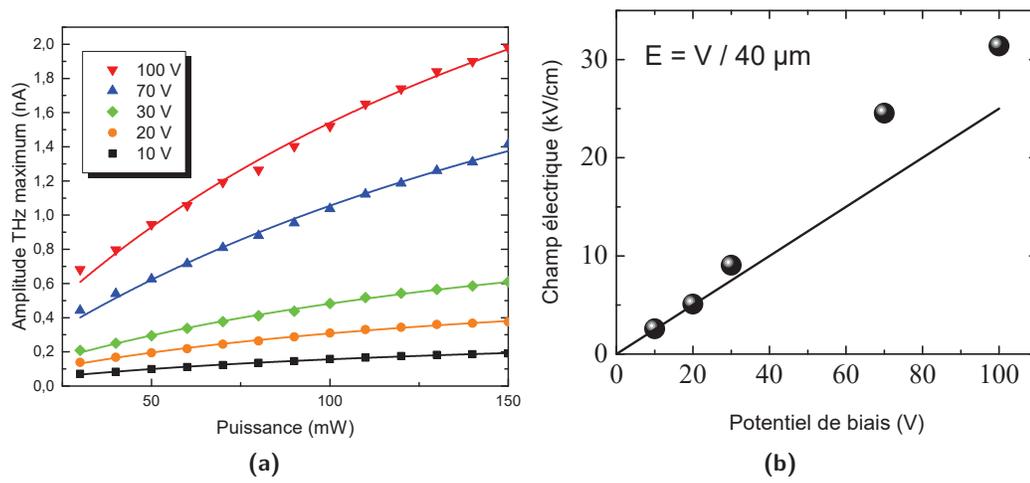
**Table 6.2** Paramètres optimaux tirés de la procédure d'ajustement de courbes de la figure 6.2

Antenne	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$	$\tau$
E-I	5.2	0.76	1 ps
E-II	11.4±0.6	0.57	0.4 ps
E-III	10±3	0.57	0.4 ps

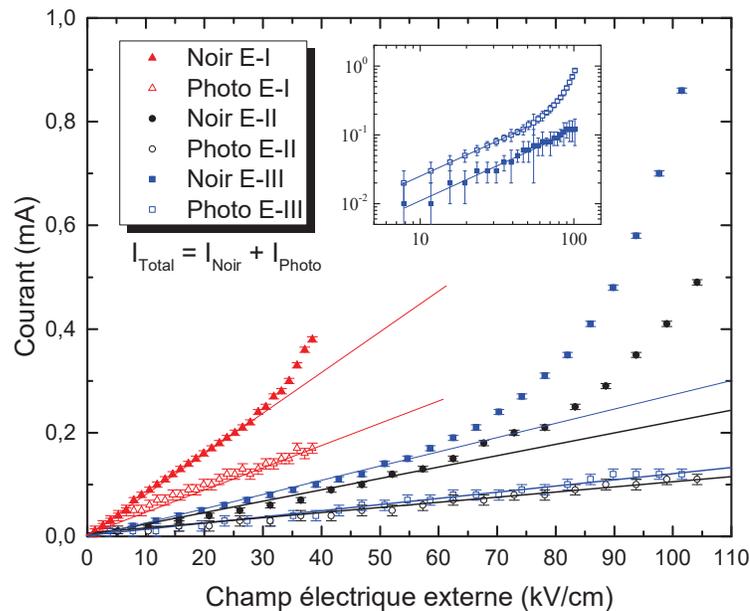
mobilité présentées ici démontrent que la couche photoconductrice conduit moins bien que le substrat implanté mais que cette faible mobilité n'affecte pas, de manière significative, l'émission THz [82]. La faible mobilité est attribuée à une grande densité de défauts dans la couche recristallisée. Alors, le transport des porteurs de charge, responsables à la photoconductivité et ceux responsables du courant noir, ne proviennent pas des mêmes couches du matériau.

Des mesures supplémentaires ont été réalisées sur l'antenne E-I à différentes tensions de polarisation. Ces résultats sont présentés à la figure 6.3a. Les valeurs de mobilité optimales, déduites de la procédure d'ajustement de courbes, diminuent en fonction de la tension de polarisation. Elles passent de  $7.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour des tensions  $<20 \text{ V}$  et décroît vers une mobilité de  $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour des tensions  $>70 \text{ V}$ . Ce comportement peut s'expliquer par une augmentation de la contribution des mécanismes de collision porteur-phonon qui apparaissent à fort champ électrique lorsque le matériau commence à s'échauffer suite au passage d'un plus grand courant. À partir des valeurs de la constante de proportionnalité de l'équation 6.1, tirées de la procédure d'ajustements de courbes de la figure 6.3a, il est possible d'estimer le champ électrique local pour chacune des tensions de polarisation en fixant une valeur de référence de  $2.5 \text{ kV/cm}$  pour une tension de polarisation de  $10 \text{ V}$ . Les valeurs de  $E_{\text{local}}$  déterminées ainsi sont tracées en fonction de la tension de polarisation à la figure 6.3b. Ce comportement sur-linéaire peut être relié au fait que l'ionisation de pièges profonds en proximité de l'anode vient changer la distribution du champ électrique entre les électrodes accentuant d'autant plus le champ local en proximité de cette électrode de l'antenne.

Des mesures du courant noir et du photocourant ont aussi été effectuées, en fonction de la tension de polarisation. Pour les mesures du photocourant, la puissance d'excitation laser a été fixée à la limite du régime linéaire de la figure 6.2, soit  $70 \text{ mW}$ ,  $30 \text{ mW}$  et  $40 \text{ mW}$  pour les antennes E-I, E-II et E-III, respectivement. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 6.4. Étant donné que l'espace inter-électrodes est différent pour l'antenne E-I, les valeurs du courant noir et du photocourant ont été tracées en fonction du champ électrique en assumant que l'expression  $E = V_{\text{bias}}/d$  reste valide pour chacune des antennes. En pratique, les valeurs



**Figure 6.3** Amplitude maximum d'émission THz en fonction de la puissance d'excitation du faisceau laser sur l'antenne d'émission E-I (a). Les voltages appliqués sur l'antenne sont présentés dans la légende. Les lignes pleines représentent les meilleurs lissages obtenus à partir de l'équation (6.1). En (b), le comportement du champ électrique déterminé à l'aide de l'équation précédente en fonction du potentiel de biais.



**Figure 6.4** Courants mesurés sur les antennes d'émission. Les lignes sont des guides pour les yeux. L'encart montre la dépendance du courant en fonction du champ externe en log-log sur l'antenne E-III: pour les deux courbes, l'exposant de la loi de puissance à bas champ électrique est égal à 1.

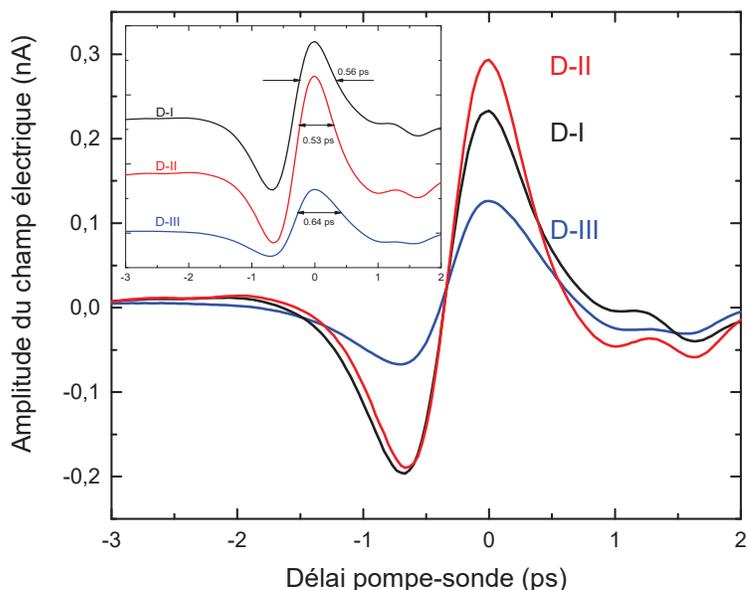
du photocourant sont calculées à partir des mesures du courant total et du courant noir. Pour toute la plage du champ électrique externe appliqué, le photocourant demeure linéaire, avec des

valeurs moins importantes que le courant noir. Le faible photocourant qui est enregistré provient d'une faible efficacité quantique (ratio du nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents) liée à un faible produit  $\mu\tau$  de la couche photoconductrice. À bas champ, le courant noir est relativement linéaire tandis qu'un changement de régime, à 26 kV/cm pour E-I et à 50 kV/cm pour E-II et E-III, se produit pour devenir super-linéaire. L'hypothèse avancée dans le cas de la non-linéarité du courant noir est que ce dernier est influencé par le champ électrique des différentes couches du matériau et non simplement par un effet d'échauffement. Considérant que la couche de surface est très résistive, le régime linéaire de cette courbe peut être associé au transport des charges dans le substrat conducteur d'InP: des mesures antérieures d'effet Hall suggéraient aussi une contribution dominante du transport des charges dans le substrat avec une mobilité de Hall supérieure à la mobilité de la couche du quaternaire. Toutefois, à partir d'un certain seuil de tension de polarisation (ou de champ électrique moyen dans la couche de quaternaire), le canal de conduction limité par la charge d'espace dans la couche isolante du quaternaire devient non-négligeable et ceci donne lieu au comportement non-linéaire de la courbe I versus E qui est observée à la figure 6.4. Le seuil de champ électrique où s'opère le changement de régime de conduction dépend de la résistivité de la couche supérieure: celle-ci est plus importante pour la gaufre F698CA (couche implantée et ayant subi un recuit avec cap d'InP). Le comportement différent entre les courbes de photocourant et de courant noir provient de la nature de ces courants dans le matériau.

#### 6.1.4 Caractéristiques des antennes en détection

La comparaison des caractéristiques des différentes antennes de détection a été réalisée en utilisant une même antenne d'émission, soit E-I. La puissance du faisceau laser sur cette antenne est de 160 mW et la tension de polarisation est de 15 V. La figure 6.5 illustre le signal THz enregistré par les trois détecteurs décrit auparavant. L'allure des traces THz et la largeur à mi-hauteur de l'impulsion principale sont comparables pour les trois détecteurs. Les résultats font ressortir le fait que la géométrie de l'antenne de détection affecte l'amplitude maximale des signaux détectés. En se basant sur l'antenne D-II, l'amplitude maximale THz décroît de plus de 2 fois lorsque la distance inter-électrodes passe de  $\sim 20 \mu\text{m}$  (D-II) à  $\sim 40 \mu\text{m}$  (D-III), mais une décroissance de l'ordre de 10 % seulement se produit lorsque la longueur des électrodes est changée (D-II comparativement à D-I). Ce comportement est attendu puisque la résistivité influence surtout les antennes d'émission par le biais du courant noir, tandis que la sensibilité de détection peut être améliorée par un espace inter-électrodes plus petit ce qui se traduit par une collecte plus grande de courant.

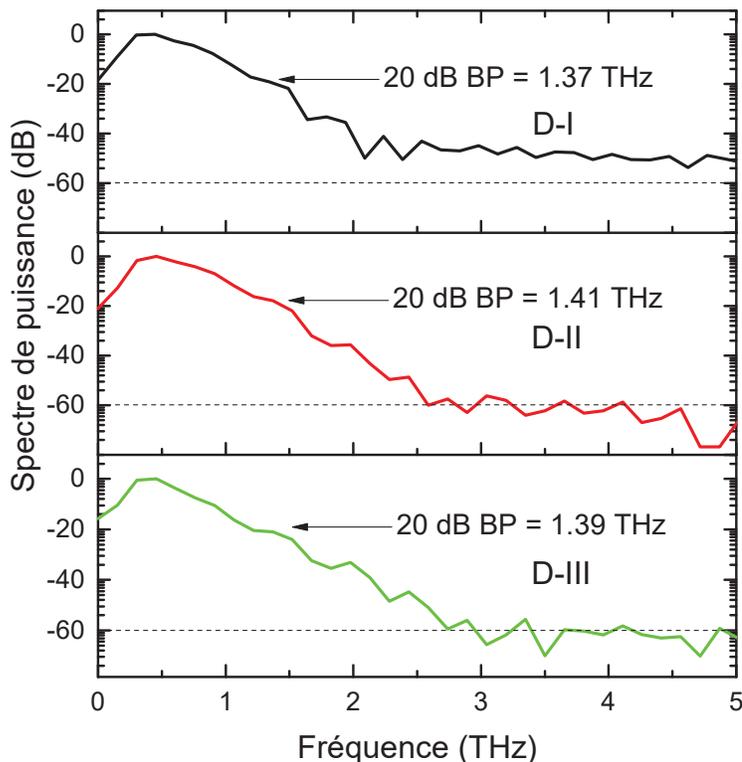
La largeur à mi-hauteur de ces traces temporelles est inversement proportionnelle à la largeur



**Figure 6.5** Traces THz en fonction des différents détecteurs. La largeur à mi-hauteur est présentée dans l'encart pour les trois détecteurs. Les traces sont déplacées de manière verticale pour plus de clarté.

de bande en fréquence de ce type de spectromètre. Le ratio entre l'amplitude maximale du signal THz et le fond continu mesuré avant l'impulsion principale est appelé le rapport signal sur bruit (SNR) des traces temporelles. La valeur du SNR est un facteur de mérite de ce type de spectromètre. La comparaison des SNR des traces temporelles montre que ces facteurs sont de 3380, 4500 et 3000 pour l'antenne D-I, D-II et D-III, respectivement. L'antenne D-II est celle qui a le plus grand SNR, la plus grande amplitude maximale THz et elle est l'antenne la plus résistive.

Les composantes de Fourier correspondantes aux traces THz présentées à la figure 6.5 sont données à la figure 6.6. À partir de cette figure, il est possible d'identifier deux autres facteurs de mérite, à savoir la largeur de bande passante (BP) à 20 dB (indiqué directement sur la figure) et la plage dynamique du signal en fréquence (défini comme le ratio entre l'amplitude de Fourier maximale et le plancher de bruit moyen observable en haute fréquence). Les largeurs de bande des signaux obtenues avec les trois détecteurs sont comparables. Les valeurs de plage dynamique du signal sont de 55 dB pour l'antenne D-I, 65 dB pour l'antenne D-II et 64.5 dB pour l'antenne D-III. La géométrie des antennes n'a donc pas d'effet significatif sur ces deux facteurs de mérite.



**Figure 6.6** Spectre de fréquences pour les trois détecteurs. Les spectres sont normalisés et la valeur à 20 dB est indiquée par les flèches. Les lignes pointillées représentent le niveau à -60 dB.

### 6.1.5 Spectromètre THz

Les performances globales du système THz dépendent des caractéristiques combinées de la paire émetteur/détecteur. En utilisant le spectromètre qui englobe une paire émetteur/détecteur THz sur matériau quaternaire InGaAsP:Fe décrit à la fin du chapitre 3, les différentes géométries d'antennes coplanaires ont été caractérisées. À partir des résultats et analyses obtenus et présentés plus tôt dans ce chapitre, il est possible de conclure que la meilleure combinaison d'antenne est l'antenne E-I en émission et l'antenne D-II en détection. Avec ces antennes, il est possible d'atteindre une BP à 20 dB de 1.4 THz avec une plage dynamique du signal en fréquence avoisinant les 65 dB et un SNR temporel de 4500. Ces caractéristiques sont toutefois inférieures à celles obtenues pour des systèmes THz commerciaux comme Toptica, qui intègrent des antennes photoconductrices InGaAs:Be (empilement de couches sur 100 périodes de InGaAs/InAlAs) avec une BP de 5 THz et une puissance de radiation de 50  $\mu$ W.

Les caractéristiques des antennes quaternaires ont été obtenues à l'aide d'une source laser d'ancienne génération, qui délivrait des impulsions de 280 fs, alors que le système Toptica est

couplé à une source laser qui délivre des impulsions  $< 100$  fs et que leurs dispositifs sont fibrés. Considérant ces limitations du système actuel, et le fait que la couche photoconductrice présente une faible absorption à 1550 nm, une réflectivité de plus de 27% et une très faible mobilité des photoporteurs, il est remarquable d'avoir obtenu des caractéristiques globales du spectromètre aussi bonnes. L'avantage concurrentiel du matériau photoconducteur développé dans le cadre du présent travail est sa grande résistivité. Pour l'antenne E-I, la résistance avant illumination est de 588 k $\Omega$ . Une chute de résistance se produit après illumination pour se retrouver à 360 k $\Omega$ . Avec de telles antennes, il est encore possible d'appliquer de plus forte tension de polarisation. Afin de limiter les effets d'échauffement dû au courant noir, il est aussi possible d'exciter l'antenne en régime alternatif. Sans ces améliorations la configuration actuelle du système THz a tout de même permis de surpasser les caractéristiques obtenues d'un spectromètre dont la détection s'effectue par échantillonnage électro-optique [40].

### 6.1.6 Effet des conditions de recuit sur les caractéristiques du spectromètre THz

De nouvelles antennes d'émission ont été fabriquées sur une gaufre d'un matériau quaternaire implantée et recuit à 500°C (F698CK). Cette gaufre est en tout point similaire à la gaufre (F698CH), à l'exception que le recuit thermique a été effectué sous atmosphère de PH<sub>3</sub> pendant 30 minutes dans le but de contrôler la désorption du phosphore qui peut se produire à haute température. Les géométries de ces nouvelles antennes coplanaires sont présentées au tableau 6.3. Les antennes sur cette nouvelle gaufre présentent des résistances plus faibles que sous recuit

**Table 6.3** Dimension des antennes sur échantillon recuit PH<sub>3</sub>

SSE ID	Antenne ID	Distance	Longueur
		inter-électrodes (G) $\mu\text{m}$	d'électrode (L) $\mu\text{m}$
F698CK	E-IV	20	250
F698CK	E-V	20	500
F698CK	E-VI	40	500

d'azote. En effet, pour une antenne coplaire de 40  $\mu\text{m}$  de distance inter-électrodes, la résistance

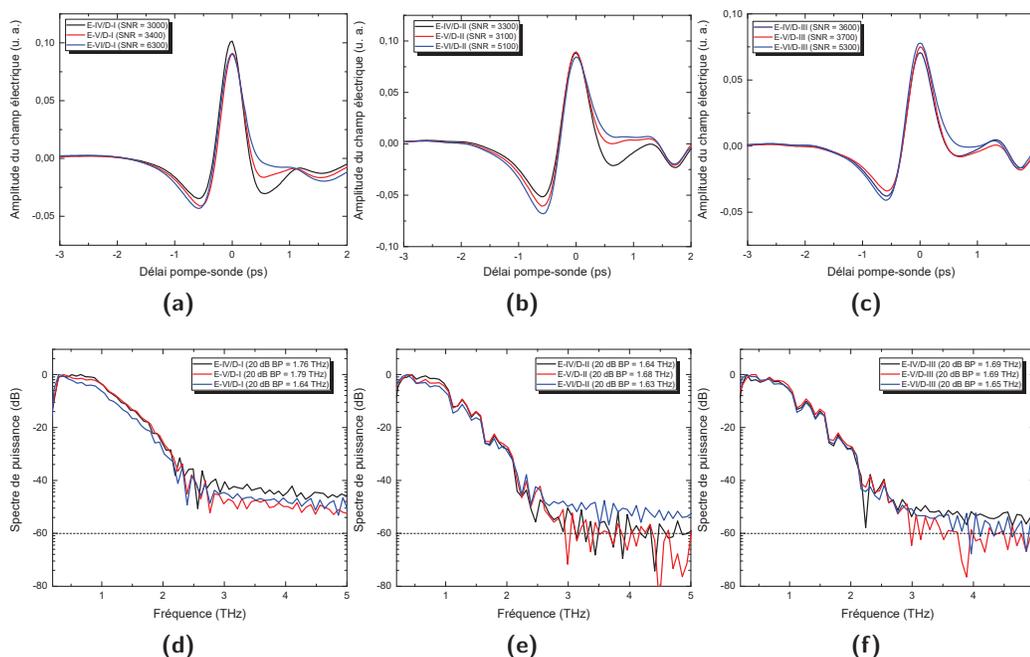
est de 300 k $\Omega$ . La résistance est donc  $\sim 3$  fois plus basses que pour des antennes similaires sur la gaufre F698CH.

Tous les émetteurs sont photoexcités avec une puissance laser de 50 mW. Pour les antennes avec un gap de 40  $\mu\text{m}$ , le voltage est de 50 V et de 25 V pour les autres antennes. Les traces THz obtenues pour chacune de ces antennes d'émission sont montrées à la figure 6.7. Celles obtenues en utilisant les détecteurs D-I, D-II et D-III du tableau 6.2, sont montrées en (a), (b) et (c), respectivement. La comparaison des traces THz est présentée à la figure 6.7. L'allure des traces THz est similaire au comportement obtenu à l'aide des résultats des expérimentations avec l'antenne E-I en émission.

**Table 6.4** Caractéristiques du spectromètre avec des antennes sur échantillon recuit PH<sub>3</sub>

Émetteur	Détecteur	BP à 20 dB (THz)	plage dynamique (dB)	SNR
E-IV	D-I	1.76	50	3000
E-V	D-I	1.79	55	3400
E-VI	D-I	1.64	53	6300
E-IV	D-II	1.64	63	3300
E-V	D-II	1.68	64	3100
E-VI	D-II	1.63	57	5100
E-IV	D-III	1.69	58	3600
E-V	D-III	1.69	64	3700
E-VI	D-III	1.65	62	5300

Toutefois, pour toutes les antennes provenant de la gaufre F698CK, l'amplitude relative est moindre que pour l'antenne E-I. L'antenne E-VI présente le meilleur SNR, peu importe le détecteur tel que présenté au tableau 6.4 et à la figure 6.7. Par contre, c'est les antennes à plus petit gap qui possèdent une plage dynamique de fréquences plus grande, allant jusqu'à 64 dB pour l'antenne E-V de pair avec l'antenne de détection D-II. La bande passante de 20 dB est toujours la plus grande pour l'antenne E-V à cause de la plus faible résistance de l'antenne. En effet, la plus faible résistance introduit plus de courant noir est donc de bruit. En diminuant la tension sur l'antenne, le courant noir peut être abaissé suivi d'une diminution de la distance inter-électrodes qui, pour une tension donnée, augmente le champ électrique. Les antennes avec une distance inter-électrodes de 40  $\mu\text{m}$  peuvent donc être utilisées pour l'analyse de variation d'amplitude puisqu'il est possible d'appliquer un plus grand champ électrique sans arriver au



**Figure 6.7** Traces THz et spectres de fréquence en fonction des différents émetteurs. L'antenne E-VI est divisée par 2 pour tenir compte du potentiel de biais 2 fois plus élevé sur les figures des traces THz. Le SNR pour chacune des paires est indiqué dans les différentes légendes. La bande passante à 20 dB est aussi indiqué dans les légendes. Les lignes pointillées représentent le niveau à -60 dB.

claquage. Par contre, ces antennes n'offrent pas la plus grande plage dynamique. Néanmoins, l'antenne E-V génère la meilleure BP de pair avec le détecteur D-I. Donc, les antennes recuit sous atmosphère de  $\text{PH}_3$ , bien que possédant un SNR supérieur aux antennes fait sur l'échantillon F698CL décapé, ont une plus petite plage dynamique de fréquence avec un niveau de bruit qui est souvent plus important que -60 dB à hautes fréquences (>3.5 THz). L'allure des traces THz est similaire au comportement obtenu sur les antennes de l'échantillon F698CL ce qui peut signifier que le recuit sous  $\text{PH}_3$  a un comportement similaire au recuit standard avec un échantillon décapé. Toutefois, la résistance est presque deux fois plus petite pour ce type de recuit ce qui n'en fait pas de bons émetteurs avec de forts potentiels de biais.

### 6.1.7 Effet de la géométrie d'antenne sur les caractéristiques du spectromètre THz

Une avenue possible pour garder une grande résistivité des échantillons et chercher un SNR de plus de 4500 avec de haut champ électrique est l'utilisation d'antennes de type H comme détecteur. Les géométries variées des antennes ont aussi un effet direct sur la BP et le SNR. Pour

**Table 6.5** Dimension des antennes de type H et coplanaire

SSE ID	Antenne ID	Gap	Longueur	Largeur
		d'électrode (G) $\mu\text{m}$	d'électrode (L) $\mu\text{m}$	d'électrode (W) $\mu\text{m}$
F698CF	H-5	5	500	120
F698CF	H-10	10	500	120
F698CF	H-15	15	500	120
F698CL	D-IV	20	500	-

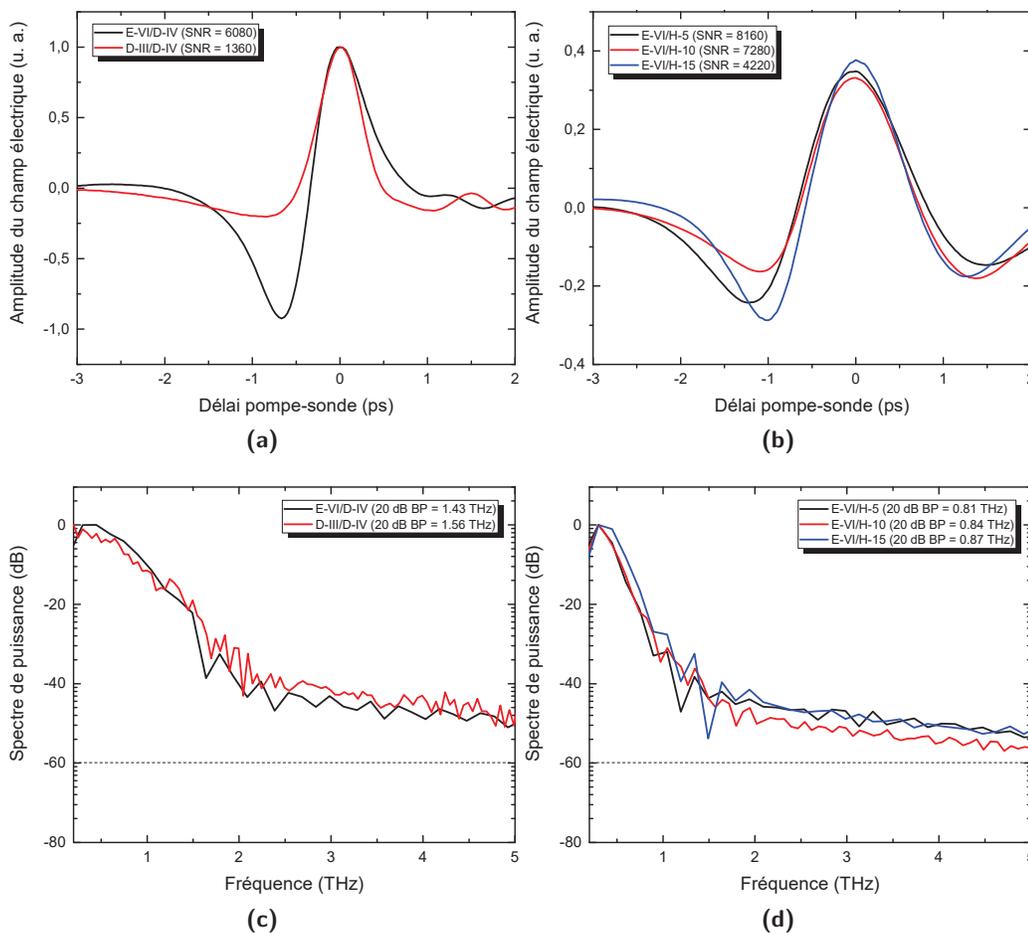
étudier ces géométries, les gaufres F698CH (avec cap d'InP) et F698CL (sans cap d'InP) ont été utilisées. Les différentes antennes employées pour cette analyse sont énumérées au tableau 6.5. Dans le cas des antennes présentées ci-haut, la meilleure paire émetteur/détecteur est toujours avec un détecteur ayant une distance inter-électrodes de 20  $\mu\text{m}$ . L'antenne sans cap d'InP fabriquée sur l'échantillon F698CL est utilisée comme détecteur, pour deux différents émetteurs. Les figures 6.8a et 6.8c illustrent les traces et spectres de fréquences associés à cette antenne de détection. Le tableau 6.6 présente les principales caractéristiques de ces dispositifs. Un SNR de

**Table 6.6** Caractéristiques du spectromètre avec différentes géométries d'antenne

Émetteur	Détecteur	BP à 20 dB (THz)	plage dynamique (dB)	SNR
E-VI	D-IV	1.43	44	6080
E-VI	H-5	0.81	47	8160
E-VI	H-10	0.84	50	7280
E-VI	H-15	0.87	43	4220
D-III	D-IV	1.56	40	1360

plus de 6000 est obtenu de pair avec l'antenne E-VI sans toutefois présenter une plus grande BP. Le spectre de fréquences s'étend à un peu plus de 2 THz avec une bande dynamique allant jusqu'à 44 dB. Le SNR provient de la résistivité faible du matériau entraînant une bonne lecture

de courant mais au détriment des hautes fréquences. Pour optimiser la détection, les antennes



**Figure 6.8** Traces THz et spectres de fréquence en fonction des différents émetteurs. En (a), les traces sont normalisées puisque l'intensité de D-III/D-IV est seulement de 10% celle de E-VII/D-IV. En (b), les traces de l'antenne E-VI sont divisées par 2 pour tenir compte du potentiel de biais 2 fois plus élevé que pour le reste des antennes. Le SNR pour chacune des paires est indiqué dans les différentes légendes. La bande passante à 20 dB est aussi indiqué dans les légendes. Les lignes pointillées représentent le niveau à -60 dB.

de type H sont utilisées comme détecteurs. Les traces THz et leur contenu en fréquences sont donnés sur les figures 6.8b et 6.8d, respectivement. Il est possible d'atteindre des SNR de plus de 8000 avec une antenne de détection présentant le plus petit espace inter-électrodes. Cela provient de la plus grande résistance des antennes, allant, pour H-10 avec un potentiel de 10 V, jusqu'à 2 M $\Omega$ . La différence majeure avec les antennes coplanaires utilisées comme détecteurs repose dans la BP. Celle-ci est moins grande de presque la moitié, allant jusqu'à 0.87 THz à 20 dB, tout au plus. Il en résulte que les antennes de type H procurent un très bon SNR dans une

bande de fréquences plus étroite [11].

Pour l'émission et la détection, la résistivité de chacun des matériaux est importante à considérer. La résistivité de F698CF est de  $2280 \Omega\text{cm}$  et présente une couche de graphite ainsi qu'un cap d'InP, la résistivité de F698CH est de  $2600 \Omega\text{cm}$  avec un cap d'InP, celle de F698CK est de  $636 \Omega\text{cm}$  avec un recuit de  $\text{PH}_3$  et un cap et celle de F698CL est de  $1240 \Omega\text{cm}$  sans cap d'InP.

## 6.2 Dispositifs THz sur InGaAs

---

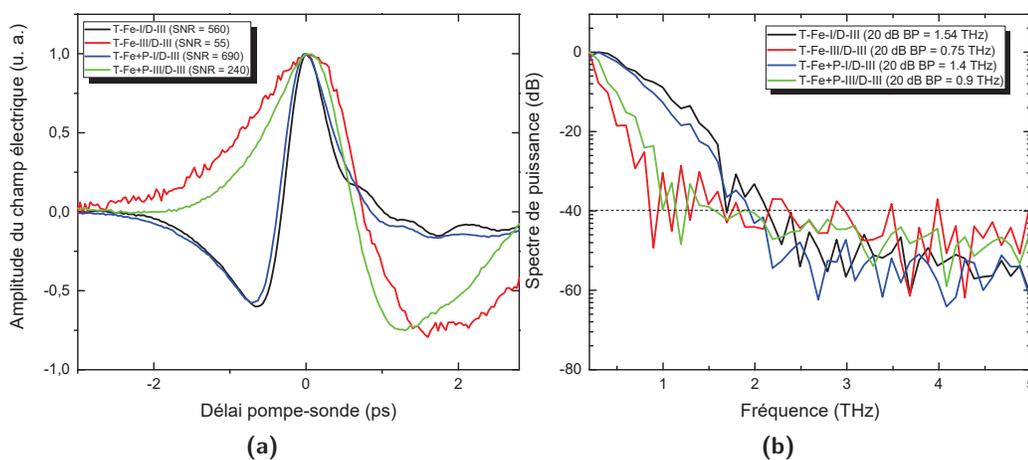
Afin de contrer le problème de la faible absorption dans la couche photoconductrice des antennes fabriquées sur InGaAsP:Fe, de nouvelles antennes photoconductrices ont été fabriquées sur un matériau ternaire post-traité par implantation d'ions de Fe (InGaAs:Fe) ou d'ions de Fe+P (InGaAs:Fe+P). Ces matériaux ont ensuite subi un traitement de recuit thermique à  $500^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote. Présentant un gap en énergie plus petit que le quaternaire, ce matériau ternaire est en mesure d'absorber les impulsions laser à  $1550 \text{ nm}$  plus efficacement.

### 6.2.1 Antennes d'émission

Le tableau 6.7 présente les dimensions des antennes réalisées sur InGaAs:Fe et sur InGaAs:F+P. D'après les mesures I-V, la résistance est de deux ordres de grandeurs plus petite que pour les mêmes antennes sur le matériau quaternaire. À titre d'exemple, pour l'antenne T-Fe-I, la résistance à  $40 \text{ V}$  est de  $3 \text{ k}\Omega$  tandis qu'une légère hausse est dénotée pour le matériau ternaire co-implanté avec une résistance de  $6 \text{ k}\Omega$  pour l'antenne T-Fe+P-I. Les antennes ternaires en émission, même si elles ont l'avantage d'absorber plus à  $1550 \text{ nm}$  comparativement aux antennes quaternaires, présentent une si faible résistance qu'il est pratiquement impossible d'appliquer quelques volts de tension de polarisation sans créer des dommages irréparables aux antennes. Les antennes utilisées comme émetteurs, dans le cadre de la présente étude, ont toutes subies des dommages irréparables dès que la tension de polarisation était de plus de  $10 \text{ V}$ . La figure 6.9 montre les traces THz obtenues de ces émetteurs avec l'antenne D-III en détection. Pour chacun des types d'implantation, une antenne coplanaire de  $40 \mu\text{m}$  et une antenne de type H de  $5 \mu\text{m}$  (T:Fe) et  $10 \mu\text{m}$  (T:Fe+P), respectivement, ont été analysées. Pour éviter le claquage, le voltage n'a jamais dépassé  $5 \text{ V}$ . Les antennes de type H, pour les deux types d'implantation, offrent un très bas SNR due à une résistance très faible et un courant noir marqué. Le comportement en fréquence de ces antennes est semblable, à savoir une diminution de la BP d'un facteur  $\sim 2$  par rapport aux antennes coplanaires. Les antennes coplanaires, avec un espace inter-électrodes de  $40 \mu\text{m}$ ,

**Table 6.7** Dimension des antennes ternaires lors de l'émission et de la détection

SSE ID	Antenne ID	Gap d'électrode (G) ( $\mu\text{m}$ )	Longueur d'électrode (L) ( $\mu\text{m}$ )	Largeur d'électrode (W) ( $\mu\text{m}$ )
I673B	T-Fe-I	40	500	-
I673B	T-Fe-II	20	500	-
I673B	T-Fe-III	5	500	120 (H)
I673B	T-Fe-IV	10	500	120 (H)
I673B	T-Fe-V	20	500	450 (Bow-tie)
I674A	T-Fe+P-I	40	500	-
I674A	T-Fe+P-II	20	500	-
I674A	T-Fe+P-III	10	500	120 (H)
I674A	T-Fe+P-IV	20	500	450 (Bow-tie)

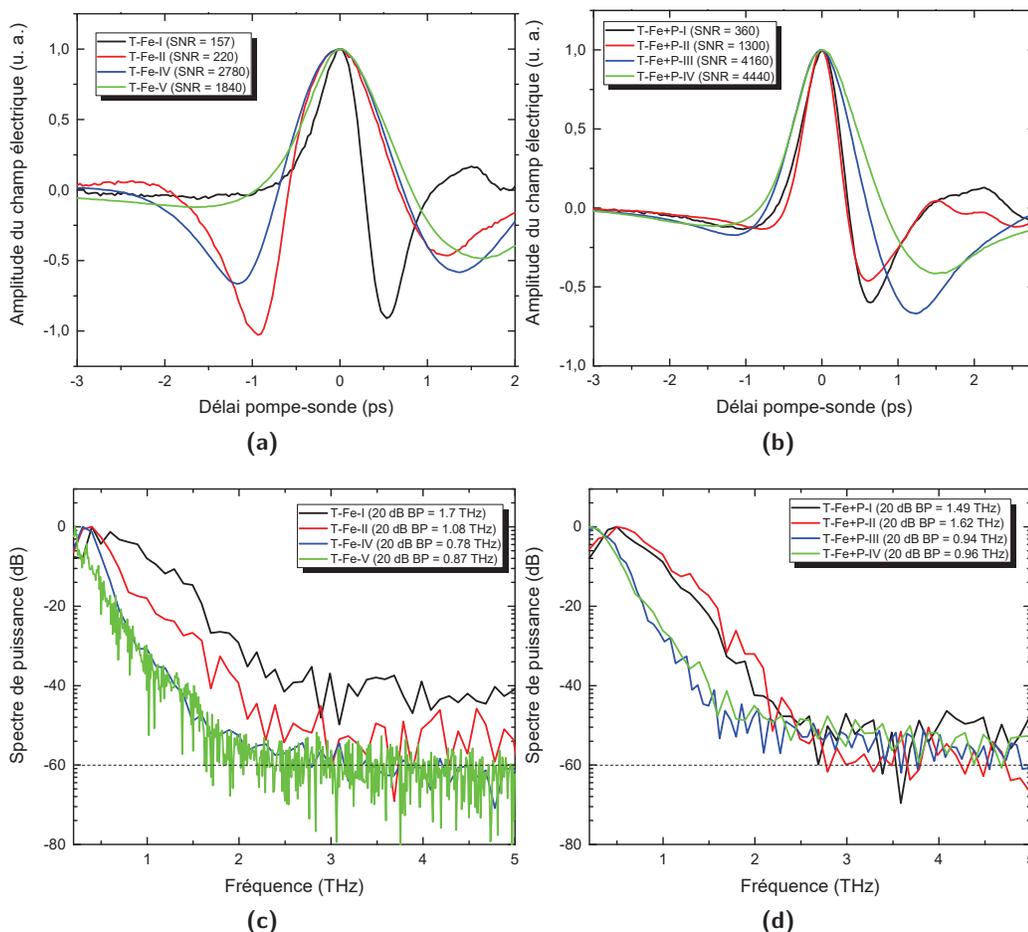
**Figure 6.9** Traces THz et spectres de fréquence en fonction des différents émetteurs. Le SNR pour chacune des paires est indiqué dans les différentes légendes. La bande passante à 20 dB est aussi indiquée dans les légendes. Les lignes pointillées représentent le niveau à -40 dB.

peuvent émettre avec un SNR relativement meilleur, sans toutefois dépasser 5 V en potentiel appliqué. Une plage dynamique de fréquence de 55 dB est alors déterminée aux alentours de 2.3 THz. Puisque les échantillons sont en mesure de générer des ondes THz, il y a donc un potentiel à améliorer ce type de matériau pour l'émission. Par contre, son application est limitée par la faible résistance des antennes ce qui empêche de fortes tensions de polarisation. Le modèle d'une zone dans le substrat qui est conductrice en dessous de la couche ternaire représente bien ce type de problème. Pour contrecarrer l'influence du substrat d'InP, un transfert de couche s'impose, ce qui est discuté dans la section 6.2.3.

## 6.2.2 Antennes de détection

Dans le cas des antennes de détection, la grande résistivité n'est pas un prérequis essentiel pour obtenir de bonnes caractéristiques. Il est donc possible d'utiliser ces antennes en détection, même sans transfert de couche sur un nouveau substrat plus isolant. Dans l'analyse subséquente, l'antenne d'émission est l'antenne E-I, avec une tension de polarisation de 30 V et une puissance d'illumination de 48 mW. Les traces THz ainsi que les spectres de fréquences obtenues avec les différentes antennes de détection sont présentés à la figure 6.10. Les valeurs de SNR et de BP à 20 dB sont aussi présentées. En analysant les antennes réalisées sur le matériau ternaire implanté au Fe uniquement, l'antenne présentant le meilleur SNR est une antenne de type H. L'antenne bow-tie, qui s'apparente à cette dernière sans les effets de bords provenant des extrémités des électrodes, à un SNR comparable. Les antennes coplanaires, quant à elles, sont très bruyantes due à la distance inter-électrodes plus grande. De plus, les régions non-éclairées des antennes coplanaires sont à la même distance, contrairement aux antennes de type H et bow-tie, ce qui rajoute du bruit lors de la détection. L'antenne bow-tie présente une plage dynamique comparable à celle de type-H soit de 65 dB allant jusqu'à 2.5 THz.

Le SNR est de 2 fois plus grand pour le même type d'antenne avec un comportement assez similaire dans la plage de fréquence pour le cas d'une co-implantation par rapport au cas de l'implantation Fe. La résistance plus élevée dans les matériaux co-implantés, ainsi que l'influence du P en implantation qui permet de garder la même stoechiométrie du matériau, offrent cet avantage dans le SNR. Les antennes coplanaires, du moins pour les échantillons co-implantés, peuvent également être de bons détecteurs. La méthode d'ingénierie de ce matériau ternaire, reproduite à partir du matériau quaternaire, est en mesure d'offrir des détecteurs ayant un comportement similaire dans la gamme de fréquence étudiée.



**Figure 6.10** Traces THz et spectres de fréquence en fonction des différents détecteurs ternaires. En (a) et (c), les résultats pour les échantillons implanté avec du Fe et en (b) et (d), les résultats des échantillons co-implanté Fe+P. Le SNR pour chacune des paires est indiqué dans les différentes légendes. La bande passante à 20 dB est aussi indiqué dans les légendes. Les lignes pointillées représentent le niveau à -60 dB.

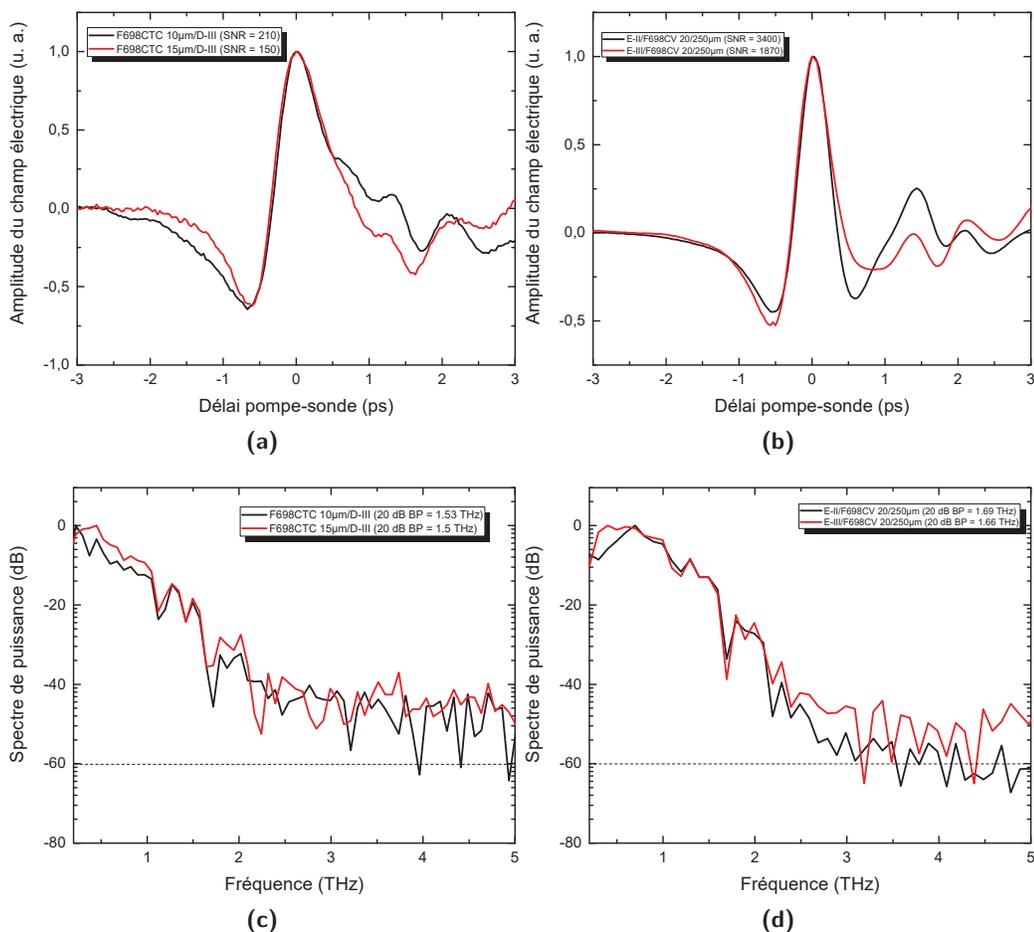
### 6.2.3 Transfert de couche sur un nouveau substrat

La méthode de transfert de couche abordée plus haut a été utilisée sur les matériaux ternaire et quaternaire. Ce transfert a pour but d'isoler la couche photoconductrice et de la transférer sur un substrat isolant qui ne contribue pas à la photoconductivité. Il a été possible de transférer le ternaire sur Si-HR et sur Quartz mais, il a été impossible d'obtenir des traces THz due à un problème de collage et de fragilité des échantillons. Par contre, les mesures I-V donnent le comportement prédit pour ces couches. En effet, pour la couche ternaire implantée Fe, une antenne typique a une résistance de 3 k $\Omega$  lorsque déposée sur un substrat d'InP. Une fois transférée sur Quartz, la résistance d'une antenne semblable s'élève à plus de 11 k $\Omega$ . Encore plus

marquant, l'échantillon ternaire implanté Fe+P sur InP présente, pour une antenne de 40  $\mu\text{m}$  coplanaire, une résistance de 6 k $\Omega$ , sur Quartz une résistance de 500 k $\Omega$  et sur Si une résistance de 950 k $\Omega$ . Il est donc important de développer, pour les échantillons ternaires, un système de transfert de couche efficace. Le collage de la couche sur un nouveau substrat doit être robuste à l'application d'une tension de polarisation ou à l'excitation laser. Le développement de ce procédé devrait permettre d'améliorer les caractéristiques des dispositifs THz fabriqués sur la couche d'InGaAs.

Ce même transfert de couche a été effectué sur deux échantillons quaternaire, F698CTC (transfert sur Si) et F698CV (transfert sur Quartz). Deux antennes coplanaires de 10 et 15  $\mu\text{m}$  d'espacement inter-électrodes, respectivement, ont été fabriquées sur l'échantillon F698CTC et une antenne coplanaire de 20  $\mu\text{m}$  d'espacement inter-électrodes a été fabriquée sur l'échantillon F698CV. La résistance de ces trois antennes n'a pas augmentée par rapport à celle des antennes fabriquées sur le substrat original (InGaAs/InP). Si la résistivité du nouveau substrat demeure bien inférieure à la résistivité de la couche du quaternaire, la résistance du dispositif sera toujours limitée par la résistance verticale dans cette couche supérieure du quaternaire (voir modèle équivalent de la figure 6.1b). La figure 6.11a présente les traces THz obtenues pour les antennes transférées sur Si-HR et utilisées en tant qu'émetteur. La figure 6.11b présente les traces THz obtenues avec l'antenne provenant de l'échantillon transféré sur Quartz comme détecteur. Les antennes provenant de l'échantillon F698CTC utilisées en émission ont toutes subies des altérations irréparables. En effet, l'échauffement de la résine, utilisée comme colle entre la couche photoconductrice et le substrat, ne présente pas une bonne dissipation thermique ce qui produit des régions complètement désintégrées puisque la résine se soulève. Le faible SNR obtenu est en partie causé par ce problème puisque la surface de l'échantillon se détériore pendant la prise de mesures. Le niveau de bruit de ces antennes se situe à -40 dB ce qui est 20 dB plus important que pour des antennes du même type sur InP. Il s'avère donc que le transfert de ces couches photoconductrices est possible pour des antennes en émission avec le désavantage que la colle choisie ne peut soutenir les effets thermiques provenant de la puissance d'excitation. Pour ce qui est de la tension de claquage, il a été possible d'appliquer des champs électriques de plus de 50 kV/cm, sans apparition de dommages permanents sur ces antennes.

L'utilisation principale de ces antennes est donc en détection où la puissance laser ne dépasse pas 10 mW. La figure 6.11b présente donc la détection obtenue par l'antenne fabriquée sur un substrat de Quartz. De pair avec l'émetteur E-II, un SNR de 3400 est obtenu avec une plage dynamique de fréquence de 58 dB s'étalant jusqu'à 2.7 THz. Une BP à 20 dB de 1.69 THz est obtenue ce qui rivalise avec la meilleure paire E-I/D-II présentée auparavant. Comme pour les antennes ternaires, l'utilisation du transfert de substrat à des fins de détection avec le type de processus développé permet d'obtenir des valeurs semblables pour les antennes en détection.



**Figure 6.11** Traces THz et spectres de fréquence en fonction des différents substrats. Le SNR pour chacune des paires est indiqué dans les différentes légendes. La bande passante à 20 dB est aussi indiqué dans les légendes. Les lignes pointillées représentent le niveau à -60 dB.

Finalement, avec les nombreux échantillons étudiés, un spectromètre THz avec des antennes photoconductrices à petit gap jumelées avec des sources laser opérants à 1550 nm a été conçu et fabriqué. Une optimisation du montage de spectrométrie pourrait accroître le SNR et la plage dynamique du signal en fréquence, notamment en abaissant la durée du pulse laser. Du côté des échantillons transférés, le processus de transfert peut être utilisé afin d'optimiser la résistivité des couches photoconductrices des matériaux ternaires en détection. Pour l'émission, une étude sur les différentes colles et méthodes de transfert est requise pour être en mesure d'effectuer une émission THz sans que la puissance laser n'endommage la couche photoconductrice.

Dans ce chapitre, diverses pistes de solutions ont été explorées afin d'améliorer les caractéristiques d'un banc de spectroscopie THz dans le domaine temporel. Les meilleures caractéristiques

obtenues ne surpassent pas encore celles du système commercial vendu par la compagnie Toptica mais ces dispositifs n'ont pas été caractérisés dans les mêmes conditions expérimentales. Ce travail, qui exige l'accès à une nouvelle source laser fibré à impulsions ultrabrèves, n'a pu être accompli dans le cadre de la présente thèse. Ceci constitue une première perspective d'études d'importance pour la suite de ces travaux.

Une deuxième perspective d'étude à peine amorcée ici (voir annexe) se base sur la réalisation d'antennes émettrices avec une région active de type structure méso. Ces structures permettent de limiter le courant noir, de polariser les antennes à plus forte tension, et d'uniformiser le champ E sur toute l'épaisseur de la couche active du dispositif. Ces géométries d'antennes ont déjà été testées avec succès sur d'autres matériaux photoconducteurs [83]. Ces structures méso sont donc une perspective incontournable pour l'optimisation des antennes sur les matériaux ternaires et quaternaires pour une fabrication compact d'un système de spectroscopie THz fibré.

### Résumé du chapitre

La conception du spectromètre THz à partir des antennes caractérisées antérieurement est présentée dans ce chapitre. Également, un modèle simple de conduction pour les différentes couches du matériau est présenté démontrant que la conduction des photoporteurs et des porteurs activés électriquement ne se produit pas dans la même couche physique du matériau. En effet, une couche moins résistive d'InP est enterrée sous la couche active du matériau quaternaire ce qui est détectable par les mesures de courant tension sur les différentes antennes. Plus spécifiquement, des résistances effectives moyennes existent entre les différentes couches et aussi dans les couches elles-mêmes. Le changement de substrat natif est donc utilisé dans le but de réduire la courbure du champ électrique afin de privilégier uniquement la couche active.

L'effet du cap d'InP a aussi été investigué. Le mécanisme de recristallisation est possiblement meilleur pour des échantillons dont le cap d'InP est retiré. Cela diminue les lacunes en surface ce qui confère une meilleure mobilité aux échantillons. Avec toutes ces considérations, le meilleur spectromètre THz a été conçu avec des antennes quaternaires, décapée pour l'émission et capée pour la détection, avec une géométrie coplanaire dans les deux cas. L'étude des autres géométries d'antennes prouve qu'il est possible de changer la forme du spectre THz et de la faire varier en fonction de la fréquence. Les antennes en H, dont il faut considérer l'espace inter-électrodes comme l'espace maximale entre les deux électrodes, ont fait reculer le maximum THz à des valeurs de quelques centaines de GHz. L'effet d'un recuit sous atmosphère de  $\text{PH}_3$  de longue durée, a permis de mieux contrôler la désorption du P tout en rendant l'échantillon plus monocristallin. Toutefois, avec ce genre de recuit, aucun gain au niveau du signal sur bruit n'a été atteint.

Des antennes en émission et en détection ont aussi été réalisées sur les matériaux ternaires.

Pour les antennes en émission, la résistivité des couches étant faible, toutes les antennes ont été endommagées même après l'application de quelques V seulement. Les antennes de détection sont comparables aux antennes provenant des matériaux quaternaires avec un signal sur bruit plus petit dû à la résistivité faible des couches. Un transfert de couche a été réalisé afin d'augmenter la résistivité du matériau. Malheureusement, la technique de collage n'étant pas optimisée, il n'était pas possible de tester les antennes sans les faire décoller du nouveau substrat.

En conclusion, bien que les matériaux ternaires possèdent une plus petite résistance sur substrat natif, il est possible, par transfert de couche, d'obtenir une résistance beaucoup plus élevée, ce qui peut être profitable pour leur conception. Le matériau quaternaire, même sur substrat natif, présente une bonne résistance et une bonne mobilité avec un temps de vie court obtenu par un RTA de 500°C. Un spectromètre allant jusqu'à 6800 de signal sur bruit dans le domaine temporel avec une bande passante à 20 dB de 1.66 THz a été réalisé, ce qui présente un avantage concurrentiel sur les antennes offertes actuellement sur le marché.

# Conclusion

Ce travail de thèse a permis d'optimiser une série de propriétés physiques de matériaux semi-conducteur III-V à faible gap, d'intérêt pour la fabrication de dispositifs d'émission et de détection de radiation THz pulsée, pouvant être déclenchés à l'aide d'impulsions laser dont la longueur d'onde centrale est autour de 1550 nm. Un banc complet de spectroscopie THz dans le domaine temporel a été réalisé, ce qui a servi à optimiser les caractéristiques d'antennes photoconductrices fabriquées sur ce type de matériaux III-V.

Les matériaux choisis sont le ternaire InGaAs qui est implanté soit avec du Fe uniquement ou avec une co-implantation Fe+P et le quaternaire InGaAsP implanté uniquement avec du Fe.

Un procédé de fabrication, basé sur une implantation suivi d'un recuit thermique rapide, a été optimisé en vue d'améliorer les propriétés d'intérêt de ces couches semi-conductrices. L'implantation est ajustée pour tous les matériaux afin de rendre amorphe la couche photoconductrice de manière uniforme sur toute la profondeur. Ce procédé permet d'améliorer la résistivité des couches tout en réduisant le temps de vie des photoporteurs et en conservant une mobilité microscopique intéressante. Le recuit thermique initie un mécanisme de recristallisation en phase solide à partir de la phase amorphisée induite par l'implantation ionique. Les couches traitées présentent une structure polycristalline et les propriétés physiques de ces couches sont fortement dépendantes de la température de recuit. Des mesures d'ellipsométrie (spectroscopie d'absorption) et de photoconductivité (mesures de type pompe optique - sonde THz) ont permis de montrer que la recristallisation s'effectue pour des températures de recuit plus grande que 400°C et qu'à partir d'une température de recuit de plus de 500°C, presque la totalité de la couche est polycristalline. Ces mesures ont aussi permis de déterminer la taille de grains des différents échantillons ainsi que le mode de conduction privilégié en fonction des températures de recuit. La fraction cristalline des différents échantillons étudiés est bien corrélée à celle déduite des mesures de diffraction de rayons-X pour le matériau quaternaire.

Dans le cas des couches quaternaires traitées, les propriétés optimales trouvées pour la réalisation de dispositifs THz sont déduites à partir des mesures de mobilité de Hall, de résistivité

ainsi que du temps de vie des photoporteurs qui donne lieu à un recuit thermique rapide de 500°C. Dans le cas des couches ternaires traitées, les propriétés optimales pour la réalisation de dispositifs THz ne sont pas encore totalement identifiées puisque des mesures supplémentaires sur le transfert de la couche photoconductrice sont nécessaires. Les échantillons ternaires analysés dans le cadre de la présente étude ont subi un recuit de 500°C, afin de les comparer aux échantillons quaternaires. Les antennes fabriquées sur les échantillons ternaires sont de bons détecteurs avec des bandes passantes à 20 dB comparables à ceux des échantillons quaternaires.

Les diverses antennes photoconductrices fabriquées sur ces matériaux ont ensuite été caractérisées sur un banc de spectroscopie THz, dans le domaine temporel. Considérant une plage limitée de paramètres explorés, les performances optimales de ce type de spectromètre ont été obtenues pour une paire d'antennes photoconductrices fabriquées sur le matériau quaternaire. Une plage dynamique de plus de 65 dB allant à 3 THz avec une bande passante de 1.5 THz à 20 dB a été obtenue. Le potentiel d'utilisation des nouveaux matériaux photoconducteurs demeure intéressant pour des raisons de production de masse à faible coût et dans le but d'avoir un système compact, robuste et polyvalent.

Le matériau quaternaire offre donc de très bons paramètres physiques sur le substrat natif ce qui, dans une vision d'un montage de spectroscopie THz fibré, compact et robuste, le rend le meilleur parmi les matériaux investigués dans la présente étude. Des améliorations potentielles sont envisageables en exploitant le transfert de couche sur des substrats différents ou encore par le biais de structures mésas.

## Annexe A

# Matériel supplémentaire

## A.1 Procédure de détermination de la photoconductivité en fonction de la fréquence

---

Cette annexe résume la procédure pour déterminer la photoconductivité à partir des mesures des traces THz enregistrées avec et sans pompe optique. Le point de départ de la procédure réfère à l'expression de  $\sigma$  complexe présentée à la fin de la section 3.6.

Pour tracer des courbes de photoconductivité, les transformées de Fourier de chacun des signaux devront être utilisées. Ensuite, dans les programmes d'analyses, il faut utiliser la même plage de temps pour les deux signaux qui sont comparés. Dans le cadre de la présente étude, la différence entre le signal de référence et le signal de la pompe est l'état du laser pompe, allumé ou non allumé. Les traces des différents matériaux ne doivent pas changer l'emplacement du maximum du champ THz. Il n'y a donc pas de changement d'indice de réfraction lors de la comparaison entre deux échantillons (échantillon de référence et échantillon à l'étude) ou lors du changement d'épaisseur du matériau, contrairement à ce qui est obtenue par la spectroscopie d'absorption. Tout mouvement du maximum de la trace THz est considéré comme un artefact de mesures (vibration mécanique, souci avec le zéro de phase de l'amplificateur synchrone, etc). Ainsi, il est important de recentrer les courbes avant de procéder à la transformée de Fourier. Il faut prendre toujours la même plage temporelle pour ainsi accéder aux mêmes types de fréquences, lors des comparaisons entre les échantillons.

Par la suite, puisque la photoconductivité complexe est définie comme  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ , il faut définir le signe de la transformée de Fourier. En effet, celle-ci s'écrit comme:

$$F(\omega) = \int \exp[+i2\pi\omega t]f(t)dt. \quad (\text{A.1})$$

Pour passer du domaine temporel au domaine des fréquences, la transformée de Fourier, au sens mathématique du terme, devient une transformée de Fourier inverse. Une fois que les transformées de Fourier sont effectuées, il est possible de déterminer les phases. Puisque la durée du pulse n'est pas infinie, une transformée de Fourier discrète, qui fait une transformation point par point pour chacune des fréquences, devait être effectuée. La définition de cette opération est donnée par:

$$E_s(\omega) = \frac{1}{N/2} \sum_{r=1}^N \exp[+i2\pi(r-1)(s-1)/N]E_r(t). \quad (\text{A.2})$$

Le pré-facteur de 0.5 indique uniquement que la moitié du spectre est pris en compte puisque le spectre se répète de manière symétrique.  $N$ , représente le nombre de points du signal entrant,  $E_r$ , avec  $r$  qui indique l'indice de chacun des points.  $E_s$  indique le signal obtenu à la fin avec  $s$  l'indice pour chacune des valeurs. Il est donc possible d'ajouter des 0 au bout du signal pour augmenter la résolution en fréquence ("zero padding") du signal transformé. Cet ajout fictif de données ne déforme pas le spectre en fréquence de l'impulsion. Il est également possible de multiplier toute la plage temporelle par une fenêtre de Hanning, cloche ayant son maximum au centre des données, pour lisser les points aux extrémités. Cependant, lors du traitement des données dans le cadre de la présente étude, cette dernière mesure n'a pas été effectuée puisqu'elle changeait l'allure des courbes obtenues et ne corrigeait que les artefacts à basses fréquences qui ne sont pas pris en compte pour le reste du traitement. Donc, il existe un décalage entre le premier et le dernier point du signal ce qui crée une fonction Heaviside quand le signal se répète. Sachant que la transformée de Fourier inverse d'une fonction Heaviside est donnée par:

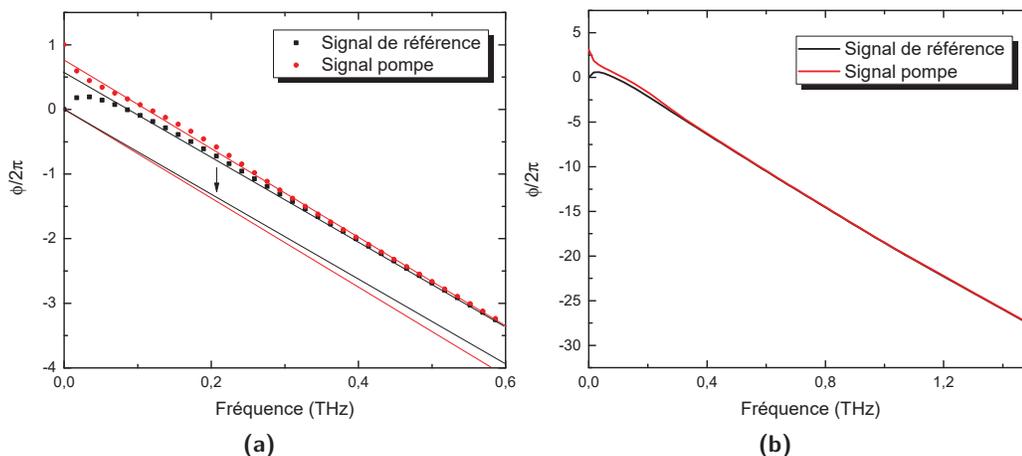
$$F^{-1}[\Theta(t)](\omega) = \sqrt{\pi/2}\delta(\omega) - \frac{i}{\sqrt{2\pi\omega}}, \quad (\text{A.3})$$

la contribution de cette dernière à la conductivité complexe n'est importante qu'à basses fréquences ce qui explique l'effet majeur des fenêtres uniquement à ces fréquences.

Avec l'application des transformées de Fourier discrètes sur une plage temporelle constante pour les deux signaux, le signal obtenu peut s'écrire de deux manières:

$$E(\omega) = E_1(\omega) + iE_2(\omega) \quad (\text{A.4a})$$

$$E(\omega) = E_0(\omega)\exp[i\phi(\omega)]. \quad (\text{A.4b})$$



**Figure A.1** En (a), la phase  $\phi$  en fonction de la fréquence après la transformée de Fourier discrète pour les deux signaux. Les basses fréquences modifient l'allure de la phase. Les points présentent les deux phases avant le traitement d'extrapolation. Les deux lignes présentent les nouvelles phases qui débutent, pour une fréquence nulle, à 0. En (b), le comportement de la phase dans la plage de 0-1.5 THz sans correction.

La première équation est utilisée pour calculer la conductivité complexe selon l'équation 3.15 tandis que la deuxième équation permet de vérifier le comportement de la phase. Puisque le signal en entrée est purement réel, le signal pour la fréquence nulle doit être réel. La dernière étape, avant l'analyse des données, est la mise à zéro des phases pour la fréquence nulle. En effet, le comportement de la phase  $\phi$  influence directement la répartition du signal entre  $E_1$  et  $E_2$ . La figure A.1 montre le comportement de la phase en fonction de la fréquence. Le calcul assure que pour une fréquence nulle, la phase est un entier de  $2\pi$ . Par contre, pour des basses fréquences, le signal est bruyant ce qui introduit des fréquences indésirables dans la transformée de Fourier. Une déviation, lors du déroulement de la phase, se produit aux basses fréquences ce qui entraîne une erreur systématique pour toutes les fréquences subséquentes. Pour contrer cette déviation, avant de procéder à la détermination de la photoconductivité, il faut définir un intervalle de confiance dans lequel les fréquences obtenues sont exemptes de bruit. De manière générale, cette plage de fréquences est définie selon le maximum, avec une variation de 10 dB de l'amplitude du contenu en fréquences ce qui représente une largeur de bande de 0.5 THz à 2.2 THz. La partie de la phase à basse fréquence est donc retranchée. Une extrapolation linéaire est suffisante pour retrouver le comportement du reste du contenu [84, 85]. L'extrapolation s'effectue entre les mêmes points pour tous les échantillons dans la gamme de fréquences où le comportement de la phase est linéaire, c'est-à-dire entre 0.56 et 1.1 THz. La phase peut alors s'écrire comme:

$$\phi(\omega) = \phi_0 + b\omega \quad (\text{A.5})$$

avec  $\phi_0$  la phase à fréquence nulle et  $b$  une constante. Avec l'apport de la constante  $\phi_0$ , la nouvelle équation de la conductivité complexe, entre 0.5 et 2.2 THz, et en se basant sur l'équation 3.15, s'écrit comme:

$$\sigma_1(\omega) = \left( \operatorname{Re} \left[ \frac{E_{\text{ref}}(\omega) e^{-i\phi_{0,\text{ref}}}}{E_{\text{pompe}}(\omega) e^{-i\phi_{0,\text{pompe}}}} \right] - 1 \right) \frac{(1 + n_s)}{Z_0 d} \quad (\text{A.6a})$$

$$\sigma_2(\omega) = \operatorname{Im} \left[ \frac{E_{\text{ref}}(\omega) e^{-i\phi_{0,\text{ref}}}}{E_{\text{pompe}}(\omega) e^{-i\phi_{0,\text{pompe}}}} \right] \frac{(1 + n_s)}{Z_0 d}. \quad (\text{A.6b})$$

La figure A.1 présente donc le déplacement final avec la correction apportée aux données de la phase pour le signal avec et sans la pompe allumée. Une fois toutes ces critères respectés, il est possible de déterminer la conductivité complexe et de comparer différents modèles de conduction.

Dans l'expression ci-haut,  $d$  est l'épaisseur effective qui contient la majorité des porteurs de charge. Pour le matériau semi-isolant, seule la région illuminée est conductrice. Ainsi il est généralement considéré que :

$$d = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{A.7})$$

avec  $\alpha$ , le coefficient d'absorption. Pour les échantillons ternaires et une longueur d'onde d'excitation de 800 nm,  $d = 162$  nm tandis que pour les échantillons quaternaires  $d = 205$  nm. Si la conductivité de surface est bien inférieure à celle d'une couche enterrée, il est possible que la quantité de porteurs générés loin de la surface ait plus de poids dans la conductivité effective de l'ensemble des porteurs. De plus, les valeurs données ci-haut sont obtenues à partir des coefficients d'absorption pour des matériaux ternaires et quaternaires monocristallins. Pour les échantillons implantés et recuits, les changements dans leur structure de bandes peuvent affecter la valeur du coefficient d'absorption (tel que vue au chapitre 4). Par conséquent, l'imprécision sur  $d$  et sur l'inhomogénéité de la conductivité en profondeur de la couche affecte les valeurs de conductivités effectives déterminées à partir des équations A.6a et A.6b.

## A.2 Configuration méso

---

La configuration planaire des contacts terminaux des antennes n'est pas optimale pour l'émission THz car les photoporteurs générés en volume contribuent moins à l'émission THz que ceux générés très près de la surface (où le champ électrique est plus fort). Il est possible d'uniformiser le champ électrique sur toute la surface active de l'antenne en utilisant des structures mésas. Ces structures exploitent l'ensemble du matériau photoconducteur en appliquant un champ électrique constant sur toute l'épaisseur de celui-ci. Pour ce faire, la méthode présentée ci-après a

été développée pour appliquer ces structures sur les matériaux existants. Dans le cas des antennes détectrices, la structure méso aura pour effet d'augmenter l'efficacité de collection des charges.

Une source d'argon a été utilisée pour graver le matériau sur toute l'épaisseur du quaternaire en fonction de la résine préalablement développée après le processus de la photolithographie. Les vitesses de gravures obtenues sont:

- résine S1813 gravée à 3.48 nm/min ;
- InP 10.66 nm/min ;
- InGaAsP 17.97 nm/min.

Ce procédé a été inspiré du travail de l'équipe de Fraunhofer où le signal augmenterait par un facteur de 27.5. En plus d'avoir accès aux couches profondes du matériau, ce procédé de gravure offre l'avantage de retirer l'excédent de matériau photoconducteur hors de la zone illuminée. Cela a pour but d'augmenter la résistance des dispositifs tout en diminuant le courant noir. Les dispositifs de type mésas sont, pour le quaternaire, plus prometteurs en termes d'amplitude et de signal sur bruit que les dispositifs planaires. Les gravures sont effectuées de façon qu'il ne reste que des îlots de matériau photoconducteur séparés les uns des autres. Une deuxième étape de photolithographie est ensuite exécutée pour le dépôt métallique afin de définir la géométrie des antennes. Le système de gravure qui est utilisé présente un dénivelé de 30% ce qui rend le dépôt plus facile puisque les murs des îlots sont des pentes et non un escarpement plus abrupt. Pour faciliter l'étape de soulèvement du dépôt métallique, il est préférable qu'une petite partie du haut des îlots soit recouverte elle-aussi. Le soulèvement peut alors se faire après une exposition d'au moins 3 heures dans le Remover 1165 à 60°C. Les procédures standards sont alors utilisées pour le nettoyage final.

## Annexe B

# Processus de microfabrication d'antennes photoconductrices

## B.1 Étapes lors de la microfabrication

---

Le tableau ci-dessous regroupe toutes les étapes réalisées pour obtenir une antenne photoconductrice sur le matériau InGaAsP/InP:Fe avec le cap d'InP. Les autres modifications par rapport au processus standard sont décrites dans le chapitre 3.

---

### Préparation de gaufre pour implantation

---

1.1 Étalement de résine	<ul style="list-style-type: none"><li>– Surface: Avant</li><li>– Type: S1813</li><li>– Vitesse: 2000 rpm</li></ul>	Diminution du risque d'empoussièremement de la gaufre.
1.2 Recuit de résine	<ul style="list-style-type: none"><li>– Température: 115°C</li><li>– Durée: 60 sec</li></ul>	Apparence rosée
1.3 Étalement de résine	<ul style="list-style-type: none"><li>– Surface: Avant</li><li>– Type: S1805</li><li>– Vitesse: 2000 rpm</li></ul>	
1.4 Recuit de résine	<ul style="list-style-type: none"><li>– Température: 115°C</li><li>– Durée: 60 sec</li></ul>	Apparence verdâtre

---

1.5 Clive de la gaufre	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Utilisation des pinces de clive avec l'aide de la pointe à diamant. Obtention de morceaux soit carré ou rectangulaire.</li> </ul>	Les coins ronds ne sont pas utilisés pour l'implantation
1.6 Nettoyage en banc humide (standard)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Remover 1165 à 65°C - 3 heures</li> <li>– Opticlear - 3 minutes</li> <li>– Acétone - 10 minutes</li> <li>– IPA - 10 minutes</li> <li>– Eau - 5 minutes</li> </ul>	
1.7 Collage des morceaux à implanter	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Assemblage sur gaufre de Si</li> </ul>	Application de Crystalbond 555 HMP sur la plaquette de Si (65°C) au travers d'un gabarit (pour éviter un nettoyage). Déposer l'échantillon sur l'adhésif. Collage par refroidissement à température pièce.

### Implantation à froid à l'Université de Montréal

2.1 Implantation à 83 K	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 7° d'incidence par rapport à la normale</li> <li>– Implantation multi-énergies</li> </ul>	Implantation Fe ou co-implantation Fe+P dans le cas du matériau ternaire
-------------------------	--	--

---

### Décollage de la gaufre après implantation

---

3.1 Nettoyage en banc humide	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Placer l'échantillon et le support à 65°C et mécaniquement séparer les deux morceaux</li> <li>– Pour le Si qui agit de support, bain d'acétone chaud à 70°C</li> <li>– Pour le InP (substrat), bain d'acétone chaud à 70°C suivi d'un deuxième bain d'acétone chaud à 70°C</li> </ul>	Un bon volume d'acétone est requis. Utilisation de deux bains pour enlever le plus de cire possible et qu'elle ne s'agglutine pas sur l'InP.
------------------------------	--	--

---

3.2 Nettoyage en banc humide (standard)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Remover 1165 à 65°C - 3 heures</li> <li>– Opticlear - 3 minutes</li> <li>– Acétone - 10 minutes</li> <li>– IPA - 10 minutes</li> <li>– Eau - 5 minutes</li> </ul>	
---	--	--

---

### Clivage de la gaufre

---

4.1 Étalement de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Surface: Avant</li> <li>– Type: S1813</li> <li>– Vitesse: 2000 rpm</li> </ul>	
4.2 Recuit de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Température: 115°C</li> <li>– Durée: 60 sec</li> </ul>	Apparence rosée
4.3 Étalement de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Surface: Avant</li> <li>– Type: S1805</li> <li>– Vitesse: 2000 rpm</li> </ul>	
4.4 Recuit de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Température: 115°C</li> <li>– Durée: 60 sec</li> </ul>	La face avant a une teinte rosée. La face arrière à une teinte verdâtre.
4.5 Clive de la gaufre	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Utilisation des pinces de clive avec l'aide de la pointe à diamant.</li> </ul>	Obtention de morceaux carré ou rectangulaire.

---

---

4.6 Nettoyage en banc humide (standard)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Remover 1165 à 65°C - 3 heures</li> <li>– Opticlear - 3 minutes</li> <li>– Acétone - 10 minutes</li> <li>– IPA - 10 minutes</li> <li>– Eau - 5 minutes</li> </ul>	
---	--	--

---

**Recuit thermique rapide (Four RTA Jipalec)**

---

5.1 Préparation des échantillons	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Nettoyer et cliver des morceaux de Si légèrement plus grands que les échantillons.</li> </ul>	
5.2 Recuit thermique rapide	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Contact haute température</li> <li>– Durée du palier: 30 sec</li> <li>– Température: 500°C</li> </ul>	

---

**Photolithographie avec système à écriture directe**

---

6.1 Étalement de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Surface: Avant</li> <li>– Type: LOR5A</li> <li>– Vitesse: 2500 rpm</li> </ul>	
6.2 Recuit de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Température: 180°C</li> <li>– Durée: 10 minutes</li> </ul>	
6.3 Étalement de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Surface: Avant</li> <li>– Type: S1813</li> <li>– Vitesse: 5000 rpm</li> </ul>	
6.4 Recuit de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Température: 115°C</li> <li>– Durée: 60 sec</li> </ul>	
6.5 Photolithographie	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Design de géométrie d'antenne</li> </ul>	<p>Recette d'exposition de S1813 et LOR5A pré-chargée sur le système de photolithographie.</p>
6.6 Développement de résine	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Développeur: MF319</li> <li>– Durée: 5 minutes</li> <li>– Rincer à l'eau 5 minutes</li> </ul>	
6.7 Gravure plasma	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Gas: Oxygène</li> <li>– Puissance: 75 W</li> <li>– Durée: 60 sec</li> </ul>	

---

---

## Métallisation des dispositifs

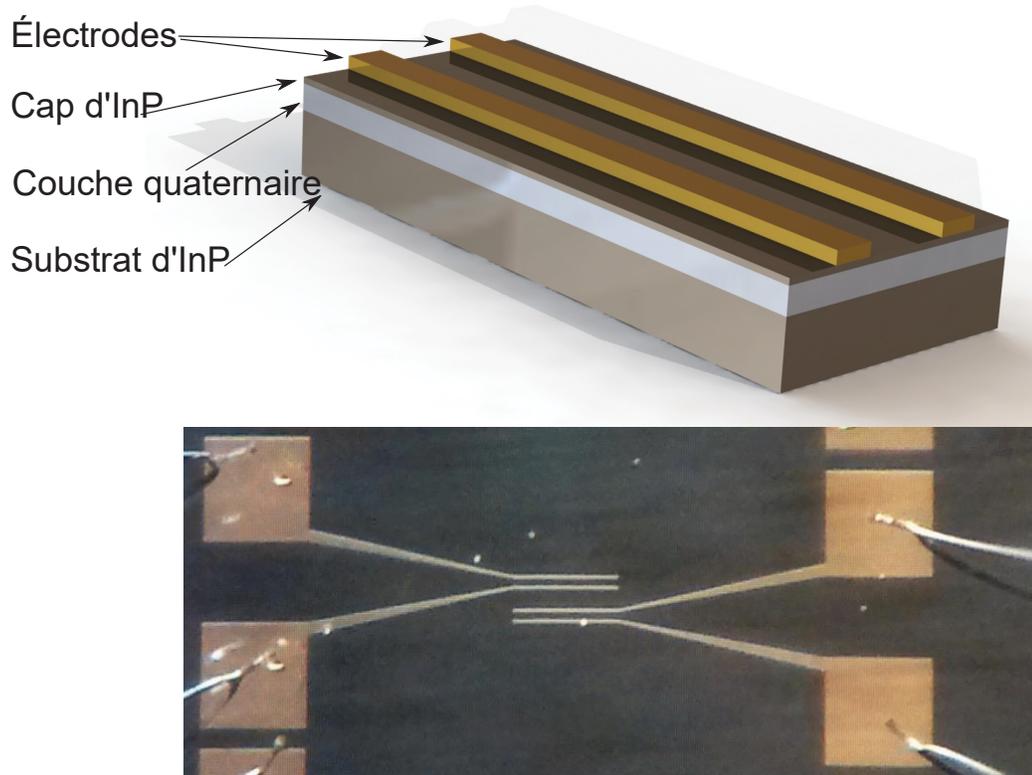
---

7.1 Désoxydation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- BOE</li> <li>- Durée: 10 sec</li> <li>- Eau</li> <li>- Durée: 30 sec</li> </ul>	
7.2 Dépôt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couche 1: Ni</li> <li>- Taux de dépôt: 2 Å/s</li> <li>- Épaisseur: 10 nm</li> <li>- Couche 2: Ge</li> <li>- Taux de dépôt: 1 Å/s</li> <li>- Épaisseur: 15 nm</li> <li>- Couche 3: Au</li> <li>- Taux de dépôt: 5 Å/s</li> <li>- Épaisseur: 70 nm</li> <li>- Couche 4: Ge</li> <li>- Taux de dépôt: 1 Å/s</li> <li>- Épaisseur: 15 nm</li> <li>- Couche 5: Ni</li> <li>- Taux de dépôt: 2 Å/s</li> <li>- Couche 6: Au</li> <li>- Taux de dépôt: 5 Å/s</li> <li>- Épaisseur: 150 nm</li> </ul>	
7.3 Soulèvement	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Removeur 1165 à 65°C - 3 heures</li> <li>- Opticlear - 3 minutes</li> <li>- Acétone - 10 minutes</li> <li>- IPA - 10 minutes</li> <li>- Eau - 5 minutes</li> </ul>	Aucun recuit, les contacts sont déjà ohmiques.

---

## B.2 Manipulations des dispositifs photoconducteurs

Deux antennes photoconductrices de type coplanaire sont illustrées à la figure B.1. Les fils d'aluminium sont clairement visibles sur les plots de soudure. Cette géométrie d'antenne se distingue par le gap de  $40\ \mu\text{m}$  entre les électrodes, l'épaisseur des électrodes et la longueur de ces dernières. Les plots de soudure sont faits expressément plus gros que l'antenne ( $500 \times 500\ \mu\text{m}^2$ ) pour faciliter les nombreuses opérations de montage et de démontage sur le banc optique.



**Figure B.1** Antenne photoconductrices sur le matériau quaternaire (en haut) ainsi que l'image des antennes photoconductrices de type coplanaire (en bas).

# Bibliographie

- [1] D. Dragoman et M. Dragoman. Terahertz fields and applications. *Progress in Quantum Electronics* **28**, 1 – 66 (2004).
- [2] Stephan Winnerl. Scalable microstructured photoconductive terahertz emitters. *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves* **33**, 431–454 (2012). 10.1007/s10762-011-9861-y.
- [3] K. Shimakawa, T. Itoh, H. Naito et S. O. Kasap. The origin of non-drude terahertz conductivity in nanomaterials. *Applied Physics Letters* **100**(13) (2012).
- [4] S. D. Brorson, R. Buhleier, I. E. Trofimov, J. O. White, Ch. Ludwig, F. F. Balakirev, H.-U. Habermeier et J. Kuhl. Electrodynamics of high-temperature superconductors investigated with coherent terahertz pulse spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B* **13**(9), 1979–1993 (1996).
- [5] R. Aguilar, A. V. Stier, W. Liu, L. S. Bilbro, D. K. George, N. Bansal, L. Wu, J. Cerne, A. G. Markelz, S. Oh et N. P. Armitage. Terahertz response and colossal kerr rotation from the surface states of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087403 (2012).
- [6] Kodo Kawase, Yuichi Ogawa, Yuuki Watanabe et Hiroyuki Inoue. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints. *Optics express* **11**(20), 2549–54 (2003).
- [7] Y. Cai, I. Brener, J. Lopata, J. Wynn, L. Pfeiffer et J. Federici. Design and performance of singular electric field terahertz photoconducting antennas. *Applied Physics Letters* **71**(15), 2076 (1997).
- [8] Shunsuke Kono, Masahiko Tani, Ping Gu et Kiyomi Sakai. Detection of up to 20 THz with a low-temperature-grown GaAs photoconductive antenna gated with 15 fs light pulses. *Applied Physics Letters* **77**(25), 4104 (2000).
- [9] Kansai Advanced. Carrier Dynamics and Terahertz Radiation in Photoconductive Antennas. *Japanese Journal of Applied Physics* **39**(1), 96–100 (2000).
- [10] F. Peter, S. Winnerl, S. Nitsche, A. Dreyhaupt, H. Schneider et M. Helm. Coherent terahertz detection with a large-area photoconductive antenna. *Applied Physics Letters* **91**(8), 81109 (2007).
- [11] M Tani, S Matsuura, K Sakai et S Nakashima. Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs. *Applied optics* **36**(30), 7853–9 (1997).
- [12] Masahiko Tani, Michael Herrmann et Kiyomi Sakai. Generation and detection of terahertz pulsed radiation with photoconductive antennas and its application to imaging. *Structure* **1739** (2002).

- [13] F. Miyamaru, Y. Saito, M. W. Takeda, L. Liu, B. Hou, W. Wen et Ping Sheng. Emission of terahertz radiations from fractal antennas. *Applied Physics Letters* **95**(22), 221111 (2009).
- [14] C. W. Berry, N. Wang, M. R. Hashemi, M. Unlu et M. Jarrahi. Significant performance enhancement in photoconductive terahertz optoelectronics by incorporating plasmonic contact electrodes. *Nature communications* **4**, 1622 (2013).
- [15] X.-C. Zhang et Jingzhou Xu. *Introduction to THz Wave Photonic*. Springer, (2010).
- [16] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, (2003).
- [17] F. Blanchard, X. Ropagnol, H. Hafez, H. Razavipour, M. Bolduc, R. Morandotti, T. Ozaki et D. G. Cooke. Effect of extreme pump pulse reshaping on intense terahertz emission in lithium niobate at multimillijoule pump energies. *Opt. Lett.* **39**(15), 4333–4336 (2014).
- [18] Inès Waldmueller, Michael C. Wanke et Weng W. Chow. Circumventing the manley-rowe quantum efficiency limit in an optically pumped terahertz quantum-cascade amplifier. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 117401 (2007).
- [19] Susan L. Dexheimer, editor. *Terahertz Spectroscopy : Principles and Applications*. CRC Press, Taylor and Francis Group, (2007).
- [20] Masahiko Tani, Kwang-Su Lee et X.-C. Zhang. Detection of terahertz radiation with low-temperature-grown GaAs-based photoconductive antenna using 1.55  $\mu\text{m}$  probe. *Applied Physics Letters* **77**(9), 1396 (2000).
- [21] A. Takazato, M. Kamakura, T. Matsui, J. Kitagawa et Y. Kadoya. Terahertz wave emission and detection using photoconductive antennas made on low-temperature-grown ingaas with 1.56 $\mu\text{m}$  pulse excitation. *Applied Physics Letters* **91**(1) (2007).
- [22] D. C. Driscoll, M. P. Hanson, A. C. Gossard et E. R. Brown. Ultrafast photoresponse at 1.55  $\mu\text{m}$  in InGaAs with embedded semimetallic ErAs nanoparticles. *Applied Physics Letters* **86**(5), 051908 (2005).
- [23] C. D. Wood, O. Hatem, J. E. Cunningham, E. H. Linfield, A. G. Davies, P. J. Cannard, M. J. Robertson et D. G. Moodie. Terahertz emission from metal-organic chemical vapor deposition grown Fe :InGaAs using 830 nm to 1.55  $\mu\text{m}$  excitation. *Applied Physics Letters* **96**(19), 194104 (2010).
- [24] Roman J. B. Dietz, Björn Globisch, Helmut Roehle, Dennis Stanze, Thorsten Göbel et Martin Schell. Influence and adjustment of carrier lifetimes in InGaAs / InAlAs photoconductive pulsed terahertz detectors : 6 THz bandwidth and 90dB dynamic range. *Optics express* **22**(16), 615–623 (2014).
- [25] Ioannis Kostakis, Daryoosh Saeedkia, Senior Member et Mohamed Missous. Terahertz Generation and Detection Using Low Temperature Grown InGaAs-InAlAs Photoconductive. , 1–6 (2012).
- [26] A. Urbanowicz, V. Pacebutas, A. Geizutis, S. Stanionyte et A. Krotkus. Terahertz time-domain-spectroscopy system based on 1.55  $\mu\text{m}$  fiber laser and photoconductive antennas from dilute bismides. *AIP Advances* **6**(2) (2016).
- [27] O. Hatem, J. R. Freeman, J. E. Cunningham, P. J. Cannard, M. J. Robertson, E. H. Linfield, A. G. Davies et D. G. Moodie. Generation of terahertz radiation from fe-doped ingaasp using 800nm to 1550nm pulsed laser excitation. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* , 1–11 (2015).

- [28] L. Duvillaret, F. Garet, J.-F. Roux et J.-L. Coutaz. Analytical modeling and optimization of terahertz time-domain spectroscopy experiments, using photoswitches as antennas. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **7**(4), 615–623 (2001).
- [29] Suranjana Sengupta. *Characterization of Terahertz Emission from High Resistivity Fe-doped Bulk Ga<sub>0.69</sub>In<sub>0.31</sub>As Based Photoconducting Antennas*. Thèse de Doctorat, Rensselaer Polytechnic Institute, (2010).
- [30] J. T. Darrow, X. C. Zhang, D. H. Auston et J. D. Morse. Saturation properties of large-aperture photoconducting antennas. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **28**(6), 1607–1616 (1992).
- [31] E. Castro-Camus, J. Lloyd-Hughes, M. B. Johnston, M. D. Fraser, H. H. Tan et C. Jagadish. Polarization-sensitive terahertz detection by multicontact photoconductive receivers. *Applied Physics Letters* **86**(25), 254102 (2005).
- [32] I. Brener, M. C. Nuss, D. Dykaar, A. Frommer, L. N. Pfeiffer, J. Lopata, J. Wynn et K. West. Terahertz emission from electric field singularities in biased semiconductors. *Opt. Lett.* **21**(23), 1924–1926 (1996).
- [33] Chia-Chi Wang, Marc Currie, Roman Sobolewski et Thomas Y. Hsiang. Subpicosecond electrical pulse generation by edge illumination of silicon and indium phosphide photoconductive switches. *Applied Physics Letters* **67**(1), 79–81 (1995).
- [34] E. Castro-Camus, L. Fu, J. Lloyd-Hughes, H. H. Tan, C. Jagadish et M. B. Johnston. Photoconductive response correction for detectors of terahertz radiation. *Journal of Applied Physics* **104**(5), 053113 (2008).
- [35] D. H. Auston, K. P. Cheung et P. R. Smith. Picosecond photoconducting hertzian dipoles. *Applied Physics Letters* **45**(3), 284–286 (1984).
- [36] P. K. Benicewicz et A. J. Taylor. Scaling of terahertz radiation from large-aperture biased inp photoconductors. *Opt. Lett.* **18**(16), 1332–1334 (1993).
- [37] Stephan Winnerl. Scalable Microstructured Photoconductive Terahertz Emitters. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **33**(4), 431–454 (2011).
- [38] Andre Fekecs, Andreas Korinek, Martin Chicoine, Bouraoui Ilahi, Francois Schiettekatte, Denis Morris et Richard Ares. Microstructural evolution of a recrystallized Fe-implanted InGaAsP/InP heterostructure. *physica status solidi (a)* (2015).
- [39] Andre Fekecs, Martin Chicoine, Bouraoui Ilahi, Anthony J. SpringThorpe, Francois Schiettekatte, Denis Morris, Paul G. Charette et Richard Ares. Critical process temperatures for resistive ingaasp/inp heterostructures heavily implanted by Fe or Ga ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **359**, 99 – 106 (2015).
- [40] Maxime Bernier, Denis Morris, Martin Chicoine, Paul Charette et Richard Ar. Fabrication of high resistivity cold-implanted InGaAsP photoconductors for efficient pulsed terahertz devices Abstract :. *Optical Materials* **1**(7), 257–261 (2011).
- [41] a. Dreyhaupt, S. Winnerl, T. Dekorsy et M. Helm. High-intensity terahertz radiation from a microstructured large-area photoconductor. *Applied Physics Letters* **86**(12), 121114 (2005).
- [42] F. Peter, S. Winnerl, S. Nitsche, a. Dreyhaupt, H. Schneider et M. Helm. Coherent terahertz detection with a large-area photoconductive antenna. *Applied Physics Letters* **91**(8), 081109 (2007).

- [43] J. Engholm Pedersen, S. Rud Keiding, C. B. So/rensen, P. E. Lindelof, W. W. Ruhle et X. Q. Zhou. 5thz bandwidth from a gaas on silicon photoconductive receiver. *Journal of Applied Physics* **74**(11), 7022–7024 (1993).
- [44] H. Kuenzel, J. Boettcher, K. Biermann, H. J. Hensel, H. Roehle et B. Sartorius. Low temperature MBE-grown In(Ga,Al)As/InP Structures for 1.55 pm THz photoconductive antenna applications. *IEEE*, 8–11 (2008).
- [45] Goldberg Yu.A. et N.M. Schmidt. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, volume 2. World Scientific, London, (1999).
- [46] O. Hatem, J.R. Freeman, J.E. Cunningham, P.J. Cannard, M.J. Robertson, E.H. Linfield, A.G. Davies et D.G. Moodie. Generation of terahertz radiation from fe-doped ingaasp using 800 nm to 1550 nm pulsed laser excitation. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 1–11 (2015).
- [47] B Salem, D Morris, V Aimez, J Beauvais et D Houde. Improved characteristics of a terahertz set-up built with an emitter and a detector made on proton-bombarded GaAs photoconductive materials. *Semiconductor Science and Technology* **21**(3), 283 (2006).
- [48] E. Wendler. Mechanisms of damage formation in semiconductors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **267**(16), 2680–2689 (2009).
- [49] M. Y. Tsai, B. G. Streetman, R. J. Blattner et C. A. Evans. Study of surface contamination produced during high dose ion implantation. *Journal of The Electrochemical Society* **126**(1), 98–102 (1979).
- [50] Susan L. Dexheimer, editor. *Terahertz Spectroscopy : Principles and Applications*. Taylor and Francis, (2007).
- [51] Mira Naftaly et Robert E. Miles. Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization. *Proceedings of the IEEE* **95**(8), 1658–1665 (2007).
- [52] Guglielmo Lanzani, editor. *Photophysics of Molecular Materials : From Single Molecules to Single Crystals*. Wiley, (2006).
- [53] A. Beaudoin, B. Salem, T. Baron, P. Gentile et D. Morris. Impact of *n*-type doping on the carrier dynamics of silicon nanowires studied using optical-pump terahertz-probe spectroscopy. *Phys. Rev. B* **89**, 115316 (2014).
- [54] D. E. Aspnes et A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 ev. *Phys. Rev. B* **27**, 985–1009 (1983).
- [55] S. Boultdakis, S. Logothetidis et S. Ves. Comparative study of thin poly-si films grown by ion implantation and annealing with spectroscopic ellipsometry, raman spectroscopy, and electron microscopy. *Journal of Applied Physics* **72**(8), 3648–3658 (1992).
- [56] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina et M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Phys. Rev. B* **36**, 4821–4830 (1987).
- [57] F. Bassani. *Electronic states and optical transitions in solids*. Pergamon Press, (1975).
- [58] D. E. Aspnes. *Handbook on Semiconductors*, volume 2. North-Holland, (1980).

- [59] Sadao Adachi. Optical dispersion relations for gap, gaas, gasb, inp, inas, insb, alxga1-xas, and in1-xgaxasyp1-y. *Journal of Applied Physics* **66**(12), 6030–6040 (1989).
- [60] Shin ichi Hikino et Sadao Adachi. Structural changes in ion-implanted and rapid thermally annealed si(100) wafers studied by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Physics D : Applied Physics* **37**(12), 1617 (2004).
- [61] C. Alibert, G. Bordure, A. Laugier et J. Chevallier. Electroreflectance and band structure of  $ga_xin_{1-x}P$  alloys. *Phys. Rev. B* **6**, 1301–1310 (1972).
- [62] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina et M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Phys. Rev. B* **36**, 4821–4830 (1987).
- [63] T. D. Kang, Hosun Lee, S. J. Park, J. Jang et Soonil Lee. Microcrystalline silicon thin films studied using spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics* **92**(5), 2467–2474 (2002).
- [64] G. F. Feng et R. Zallen. Optical properties of ion-implanted gaas : The observation of finite-size effects in gaas microcrystals. *Phys. Rev. B* **40**, 1064–1073 (1989).
- [65] Sadao Adachi. Model dielectric constants of si and ge. *Phys. Rev. B* **38**, 12966–12976 (1988).
- [66] M. Linnik et A. Christou. Calculations of optical properties for quaternary iii-v semiconductor alloys in the transparent region and above (0.2-4.0 ev). *Physica B : Condensed Matter* **318**, 140 – 161 (2002).
- [67] M. Wakagi, H. Fujiwara et R.W. Collins. Real time spectroscopic ellipsometry for characterization of the crystallization of amorphous silicon by thermal annealing. *Thin Solid Films* **313**, 464 – 468 (1998).
- [68] Leonard I. Kamlet et Fred L. Terry. A composition-dependent model for the complex dielectric function of in1-xgaxasyp1-y lattice-matched to inp. *Journal of Electronic Materials* **24**(12), 2005–2013 (1995).
- [69] James Lloyd-Hughes et Tae-In Jeon. A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **33**(9), 871–925 (2012).
- [70] N. V. Smith. Classical generalization of the drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B* **64**, 155106 (2001).
- [71] Jeppe C. Dyre. Universal low-temperature ac conductivity of macroscopically disordered nonmetals. *Phys. Rev. B* **48**, 12511–12526 (1993).
- [72] Jeppe C. Dyre et Thomas B. Schrøder. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873–892 (2000).
- [73] V.N. Prigodin et A.J. Epstein. Quantum hopping in metallic polymers. *Physica B : Condensed Matter* **338**, 310 – 317 (2003). Proceedings of the Sixth International Conference on Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media.
- [74] K. Shimakawa, H. Naito et S.O. Kasap. The origin of anomalous optical conductivity in metallic polymers : A unified model. *Philosophical Magazine Letters* **89**(11), 673–681 (2009).

- [75] Shimakawa Koichi. Electrical properties of nanocrystalline media : Optical conductivity and non-drude behavior in the terahertz frequency range. *Canadian Journal of Physics* **92**(7/8), 696–699 (2014).
- [76] P. Uhd Jepsen, W. Schairer, I. H. Libon, U. Lemmer, N. E. Hecker, M. Birkholz, K. Lips et M. Schall. Ultrafast carrier trapping in microcrystalline silicon observed in optical pump terahertz probe measurements. *Applied Physics Letters* **79**(9), 1291–1293 (2001).
- [77] Gaofang Li, Xin Xue, Xian Lin, Sannan Yuan, Naiyun Tang, Fenghong Chu, Haoyang Cui et Guohong Ma. Evolution of terahertz conductivity in znse nanocrystal investigated with optical-pump terahertz-probe spectroscopy. *Applied Physics A* **116**(1), 45–50 (2014).
- [78] Sadao Adachi. *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*. Wiley-VCH ; 1 edition, (1992).
- [79] Stephen E. Ralph et D. Grischkowsky. Trap-enhanced electric fields in semi-insulators : The role of electrical and optical carrier injection. *Applied Physics Letters* **59**(16), 1972 (1991).
- [80] D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum et F. A. Hegmann. Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B* **73**, 193311 (2006).
- [81] X. Ropagnol, R. Morandotti, T. Ozaki et M. Reid. Toward high-power terahertz emitters using large aperture ZnSe photoconductive antennas. *Photonics Journal, IEEE* **3**(2), 174–186 (2011).
- [82] Masahiko Tani, Kohji Yamamoto, Elmer S. Estacio, Christopher T. Que, Hidekazu Nakajima, Masakazu Hibi, Fumiaki Miyamaru, Seizi Nishizawa et Masanori Hangyo. Photoconductive Emission and Detection of Terahertz Pulsed Radiation Using Semiconductors and Semiconductor Devices. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* , 2–6 (2012).
- [83] H. Roehle, R. J. B. Dietz, H. J. Hensel, J. Böttcher, H. Künzel, D. Stanze, M. Schell et B. Sartorius. Next generation 1.5  $\mu\text{m}$  terahertz antennas : mesa-structuring of ingaas/inalas photoconductive layers. *Opt. Express* **18**(3), 2296–2301 (2010).
- [84] L. Duvillaret, F. Garet et J. L. Coutaz. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2**(3), 739–746 (1996).
- [85] Withawat Withayachumnankul et Mira Naftaly. Fundamentals of measurement in terahertz time-domain spectroscopy. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **35**(8), 610–637 (2014).