

50376
1993
133

50376
1993
133

THESE de DOCTORAT

l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN ELECTRONIQUE

par
Jean DECOBERT

sujet : Contribution à l'étude par Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques de matériaux (Al)GaInAs(P) sur InP pour composants opto et microélectroniques dans un réacteur multi-plaques expérimental.

soutenu le 16 Juin 1993



devant le jury composé de :

E. CONSTANT	Président
A. MIRCEA	Directeur de thèse
D. PAVLIDIS	Rapporteur
M. SACIOTTI	Rapporteur
D. DECOSTER	Examineur
B. LINH	Examineur
A. SCAVENNEC	Examineur



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Bagneux du Centre National d'Etudes des Télécommunications de France Télécom. Je remercie Messieurs J. P. NOBLANC et A. ZYLBERSZTEJN, directeurs successifs du laboratoire, ainsi que Monsieur A. MIRCEA, chef du groupement OMC, Monsieur M. QUILLEC, chef du département MCM et Madame A.M. JEAN-LOUIS, responsable de stage, de m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur E. CONSTANT, directeur du CHS et professeur à l'USTL, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et Monsieur D. DECOSTER, pour avoir suivi ce travail dans le cadre de la formation doctorale de Lille

Je tiens à remercier vivement Monsieur M. A. SACILOTTI, professeur invité à l'université de Lyon et Monsieur D. PAVLIDIS, professeur à l'Université du Michigan à Ann Arbor, d'avoir suivi attentivement cette étude et accepté de participer au jury en tant que rapporteurs.

Je suis très reconnaissant à Monsieur A. SCAVENNEC, chef du département TCC du CNET-Bagneux et à Monsieur B. LINH, directeur de PICOGIGA, pour leur participation à ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur A. MIRCEA, mon directeur de thèse, pour les précieux enseignements qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail. Le succès de cette étude doit beaucoup à sa constante disponibilité et à sa grande compétence scientifique. Je suis très heureux de le compter parmi les membres du jury.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à Monsieur Armando AFFONSO Jr. pour notre fructueuse collaboration sur le "Bâti 3 plaques" et pour sa sincère amitié. Je lui souhaite un succès mérité.

Je remercie chaleureusement tous mes collaborateurs directs pour leur franche camaraderie et leur constante disponibilité : M^{me} R. AZOULAY, M^r J. BRANDON, M^r N. DRAIDIA, M^r L. DUGRAND, M^r M. GILLERON, M^{me} C. LASSERRE-CALMET, M^r R. MELLET, M^r A. OUGAZZADEN, M^{elle} A.M. POUUNET, M^r Y. RAFFLE, M^r D. ROBEIN, M^r B. ROSE, sans oublier bien sûr M^r A. PASZITNOV.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la réalisation minutieuse des pièces mécaniques du réacteur d'épitaxie. Pour leurs grandes compétences et disponibilités, je tiens à remercier très sincèrement Messieurs M. MENDILI, J.C. DECIEUX, J. TANNIOU, Y. VERGOS et J. BEAUVINEAU.

Je suis redevable à toutes les personnes qui ont contribué efficacement à la caractérisation des matériaux épitaxiés : Monsieur G. LE ROUX pour la diffraction X, Madame H. THIBIERGE et Monsieur E.V.K. RAO pour la photoluminescence, Messieurs Y. GAO et M. JUHEL pour les mesures SIMS, P. KRAUZ pour les mesures électriques, P. OSSART pour la spectroscopie Auger, C. DAGUET pour la micro-sonde, D.C. N'GUYEN pour les mesures d'effet Hall, G. POST pour la technologie et les mesures des transistors. Qu'ils soient tous expressément remerciés.

Je remercie Messieurs F. BERDAGUE, P. HISOPE, A. PIQUET et R. HUCHARD pour la réalisation soignée des photos et figures et pour la reprographie.

Enfin je voudrais remercier mes proches pour leurs encouragements et pour la gentillesse dont ils ont fait preuve tout au long de ces années.

*à Isabelle
à mes parents*

SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	11
Chapitre 1. - TECHNIQUE DE CROISSANCE ET DESCRIPTION DU BATI D'EPI-TAXIE	15
1.1 L'épitaxie	17
1.2 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques	22
1.3 Dispositif expérimental	26
1.4 Etapes chronologiques d'une croissance épitaxiale	44
Chapitre 2 - LA FAMILLE QUATERNAIRE AlGaInAs	49
2.1 La structure cristalline	51
2.2 Le domaine de composition de l'alliage	52
2.3 Paramètre de maille de AlGaInAs	56
2.4 Mesure du désaccord dans le cas élastique	58
2.5 Structure de bande	61
2.6 Energie de bande interdite	63
2.7 Méthode de variation de la composition	72
2.8 Propriétés de AlGaInAs	76
2.9 Interfaces de types I et de type II	89
2.10 Dispositifs opto et microélectroniques à base de (AlGaInAs)	91
2.11 Conclusion	96
Chapitre 3. - ETUDE EXPERIMENTALE	101
3.1 Introduction	103
3.2 Le phosphore d'indium (InP)	105
3.3 L'arséniure de gallium (GaAs)	107
3.4 Le ternaire GaAlAs	110
3.5 Le ternaire GaInAs	118
3.6 Le ternaire AlInAs	128
3.7 Mesures électriques sur GaInAs et AlInAs non dopés.	143
3.8 Le quaternaire GaInAsP	146
3.9 Le quaternaire AlGaInAs	151
3.10 Conclusion	160
Chapitre 4. - LE DOPAGE FER ET SILICIUM	163
4.1 Introduction	165
4.2 Croissance de l'InP semi-isolant	165
4.3 Croissance de matériaux de type n	170
Chapitre 5. - REALISATION DE HFET	181
5.1 Introduction	183
5.2 Epitaxie des HFET	187
5.3 Technologie des HFET	192
5.4 Caractérisation des transistors	194
Conclusion	199

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'opto et la microélectronique sont tributaires de notre capacité à produire des couches semiconductrices de très bonne qualité, c'est à dire dont les atomes sont organisés en un réseau presque parfait. Toutefois, ces secteurs de l'électronique ne connaîtraient pas le formidable essor actuel, sans la possibilité remarquable de réaliser des **hétérostructures** à partir de ces cristaux semiconducteurs. Les composés III-V, en raison de leurs propriétés électriques et optiques spécifiques, sont les matériaux clefs de cette évolution.

Les techniques de dépôt cristallin, ou plus précisément de **croissance épitaxiale**, sont donc décisives dans la succession des étapes technologiques de fabrication d'un composant. Parmi les méthodes existantes, l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques ou EPVOM apparaît comme étant celle qui répond le mieux à la double exigence qu'imposent désormais les besoins de la microélectronique :

- i) une diversité et une complexité croissantes des hétérostructures, ainsi que des alliages nécessaires à leur réalisation, rendues possibles par la vaste gamme de précurseurs organométalliques disponibles ;
- ii) des réacteurs de grande capacité, où peuvent être épitaxiés simultanément plusieurs substrats monocristallins de deux pouces (ou davantage) de diamètre, selon des critères d'uniformité en épaisseur et en composition rigoureux.

C'est dans ce cadre qu'a été conçu et développé au laboratoire de Bagnoux un système de croissance EPVOM à réacteur vertical pour 3 substrats de 2". L'emploi, entre autres, de triméthylaluminium et de phosphine nous permet d'épitaxier tous les alliages de base utilisés en électronique appartenant aux familles GaInAsP et AlGaInAs.

Comparés à la large expérience déjà acquise pour le GaInAsP, les données physiques sur le quaternaire AlGaInAs épitaxié sur InP sont rares et peu fiables. Les gammes d'énergies de bande interdite de ces deux composés sont presque équivalentes. Mais pour différents rapports Al/Ga, l'alliage AlGaInAs couvre toute la gamme de composition comprise entre GaInAs et AlInAs, sans qu'il soit nécessaire de faire varier les paramètres liés à l'indium ou à l'arsenic. Cette particularité peut présenter certains avantages par rapport au GaInAsP où les rapports Ga/In et As/P doivent être contrôlés simultanément.

Dans un premier chapitre nous rappelons les principes généraux de l'EPVOM et présentons le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré à la famille AlGaInAs. Nous avons défini dans ce cadre les équations qui relient le paramètre de maille et le gap de l'alliage à sa composition ainsi qu'aux paramètres de croissance. Les propriétés électriques, optiques et physiques sont également abordées et comparées à celle du système GaInAsP. Nous présentons pour conclure les dispositifs opto et microélectroniques réalisés à base de Al-Ga-In-As.

Le troisième chapitre concerne les résultats expérimentaux sur les matériaux épitaxiés dans le réacteur 3x2". Les morphologies et uniformités en épaisseur et en composition des couches binaires, ternaires et quaternaires sont présentées, ainsi que leurs qualités cristallines et optiques. Des mesures électriques sur GaInAs et AlInAs viennent compléter cette étude. Nous analyserons également les problèmes (variation de composition en épaisseur, rapports d'incorporation, rendement, morphologie,...) spécifiques à l'utilisation d'une grande surface exposée à la croissance, ainsi que les solutions apportées. L'étude des hétérostructures GaInAs/Al-GaInAs/AlInAs/InP a permis de mettre en évidence certaines particularités liées aux interfaces de type II.

La croissance d'InP semi-isolant et d'InP de type n fait l'objet du quatrième chapitre. Les précurseurs organométalliques fer dicyclopentadiène (CpFe) et diphénylsilane (DPSi) sont respectivement employés pour les dopages au fer et au silicium.

Enfin nous présentons dans le dernier chapitre les résultats obtenus sur des transistors HFET dont la croissance a été réalisée dans notre réacteur. Après un rappel de leur principe de fonctionnement et de leur technologie, nous discuterons les caractéristiques électriques obtenues sur ces dispositifs.

CHAPITRE I

TECHNIQUE DE CROISSANCE ET DESCRIPTION DU BÂTI D'EPITAXIE

1	TECHNIQUE DE CROISSANCE ET DESCRIPTION DU BATI D'EPITAXIE	- 17 -
1.1	L'épitaxie	- 17 -
1.2	Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques.	- 22 -
1.3	Dispositif expérimental.	- 25 -
1.3.1	Introduction.	- 25 -
1.3.2	Le réacteur.	- 25 -
1.3.2.1	Le réacteur vertical pour trois substrats de deux pouces.	- 26 -
1.3.2.2	Systèmes d'introduction des échantillons.	- 29 -
1.3.3	Le panneau de gaz.	- 33 -
1.3.4	Dispositifs en sortie de réacteur.	- 39 -
1.3.4.1	Le filtre.	- 39 -
1.3.4.2	La pompe - équilibrage et compensation.	- 39 -
1.3.4.3	Traitement des gaz.	- 43 -
1.4	Etapas chronologiques d'une croissance épitaxiale.	- 44 -

1 TECHNIQUE DE CROISSANCE ET DESCRIPTION DU BATI D'ÉPITAXIE

1.1 L'épitaxie

La découverte des propriétés physiques tout à fait remarquables des composés semiconducteurs IV, III-V et II-VI (c'est à dire constitués des éléments de ces colonnes de la classification périodique) est à l'origine du formidable essor de la micro et de l'optoélectronique moderne. Le silicium, le germanium ou les alliages binaires, comme le GaAs ou l'InP, peuvent être obtenus massivement sous forme de lingots monocristallins cylindriques d'un demi décimètre cube ou plus, par des techniques dites de "tirage". La méthode consiste à faire fondre une charge de matériau polycristallin et à la recristalliser suivant la structure cristalline d'un germe monocristallin (procédé Czochralski). Ces techniques, qui donnent des matériaux de qualité cristallographique moyenne, servent uniquement à la fourniture de "tranches" de monocristaux de moins d'un millimètre d'épaisseur et de quelques centimètres de diamètre (fig 1).

Ces tranches, appelées "substrats", constituent les supports monocristallins sur lesquels, par des techniques dites d'**épitaxie**, vont être déposés selon la même orientation cristalline des empilements beaucoup plus complexes de matériaux semiconducteurs de composition binaire, ternaire ou quaternaire. La composition de ces alliages doit être choisie de telle sorte qu'il y ait accord entre leur maille cristalline et celle du substrat. L'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. Enfin, au cours de cette même étape de

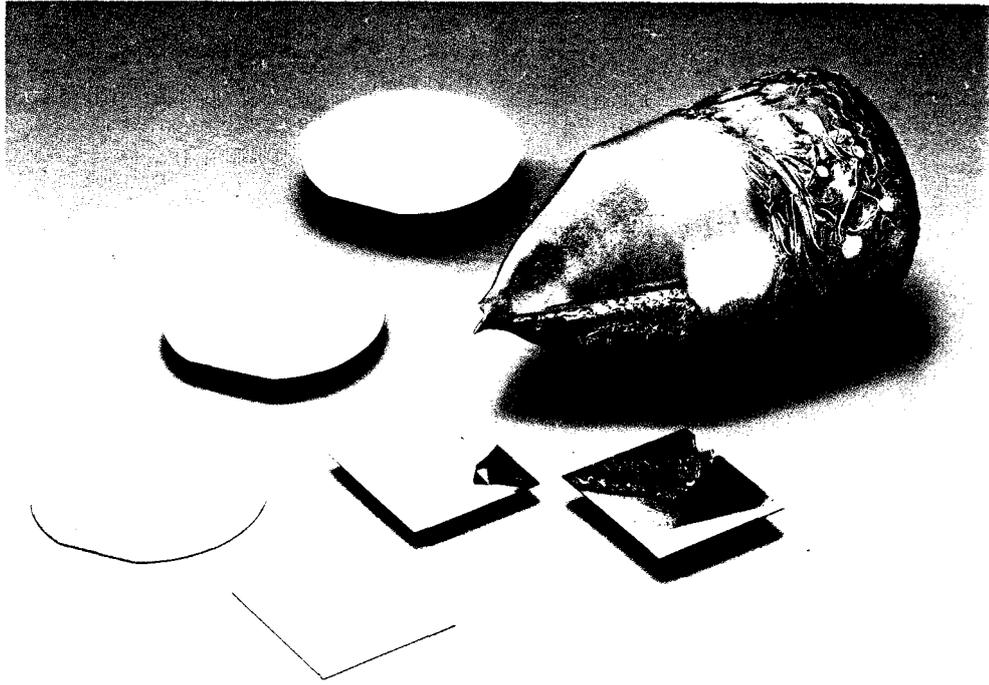


Fig 1 : lingot monocristallin d'InP et quelques "tranches" ou substrats de 5,08 cm de diamètre (2 pouces) et d'environ 400 μ m d'épaisseur.

croissance épitaxiale, diverses "impuretés" métalliques peuvent être incorporées aux couches semiconductrices pour adapter leur propriétés électriques aux besoins des dispositifs électroniques. C'est ce qu'on appelle le "dopage".

Il existe différentes techniques de croissance épitaxiale. Les avantages et inconvénients respectifs de ces méthodes ayant été de nombreuses fois analysées [1][2][3][4], nous rappellerons simplement leur définition, pour nous attarder plus longuement sur l'EPVOM, technique utilisée dans le cadre des travaux décrits dans ce mémoire.

* **L'épitaxie en phase liquide (EPL)** (LPE pour Liquid Phase Epitaxy) est une méthode de croissance à l'équilibre thermodynamique (fig 2). Lorsque l'on abaisse la température du système, la décroissance de la solubilité du soluté dans la phase liquide assure la précipitation d'un solide sur le substrat.

* **L'épitaxie par jets moléculaires (EJM)** (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) résulte de l'interaction de jets atomiques ou moléculaires sur un substrat chauffé, dans une enceinte où un vide poussé est établi ($\approx 10^{-7}$ Torr). Elle emploie des sources à éléments solides (fig 3).

* **L'épitaxie en phase vapeur (EPV)** (VPE pour Vapor Phase Epitaxy) se divise en deux méthodes, l'une utilisant des chlorures (ClVPE) ou des hydrures (HVPE), de moins en moins utilisée, et l'autre faisant appel aux composés "organométalliques" (MOVPE) (fig 4).

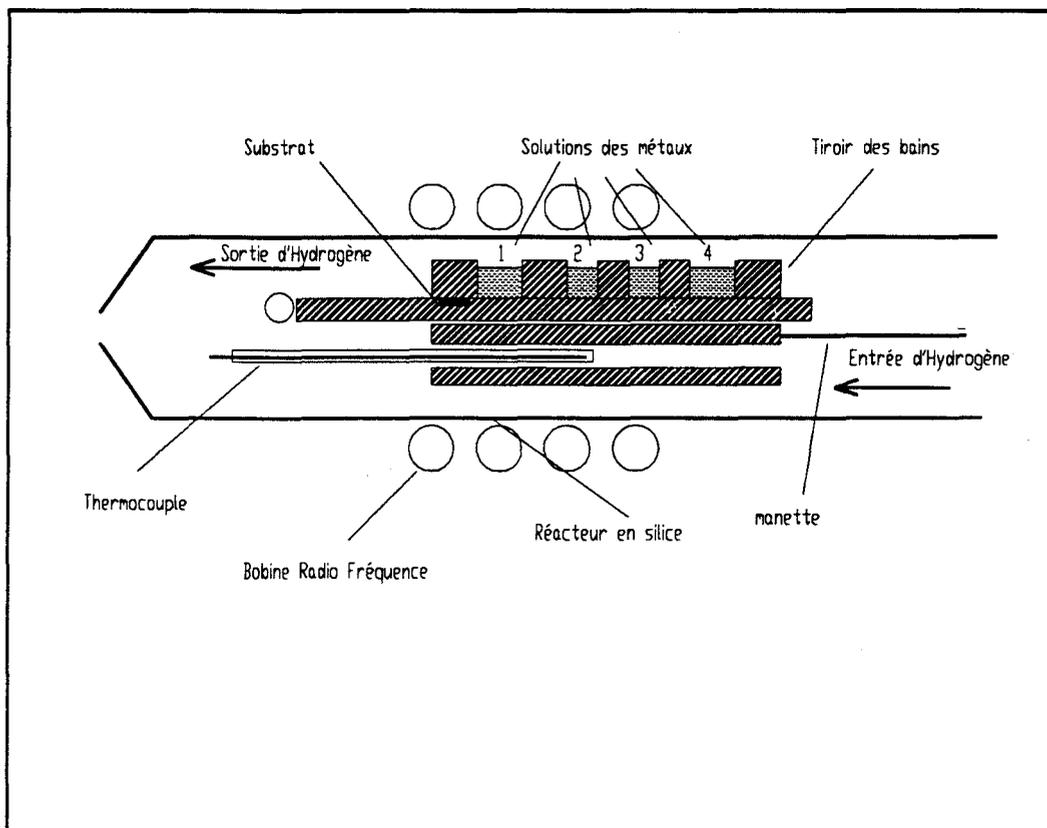


Fig 2 : représentation d'un four d'Epitaxie en Phase Liquide (EPL).

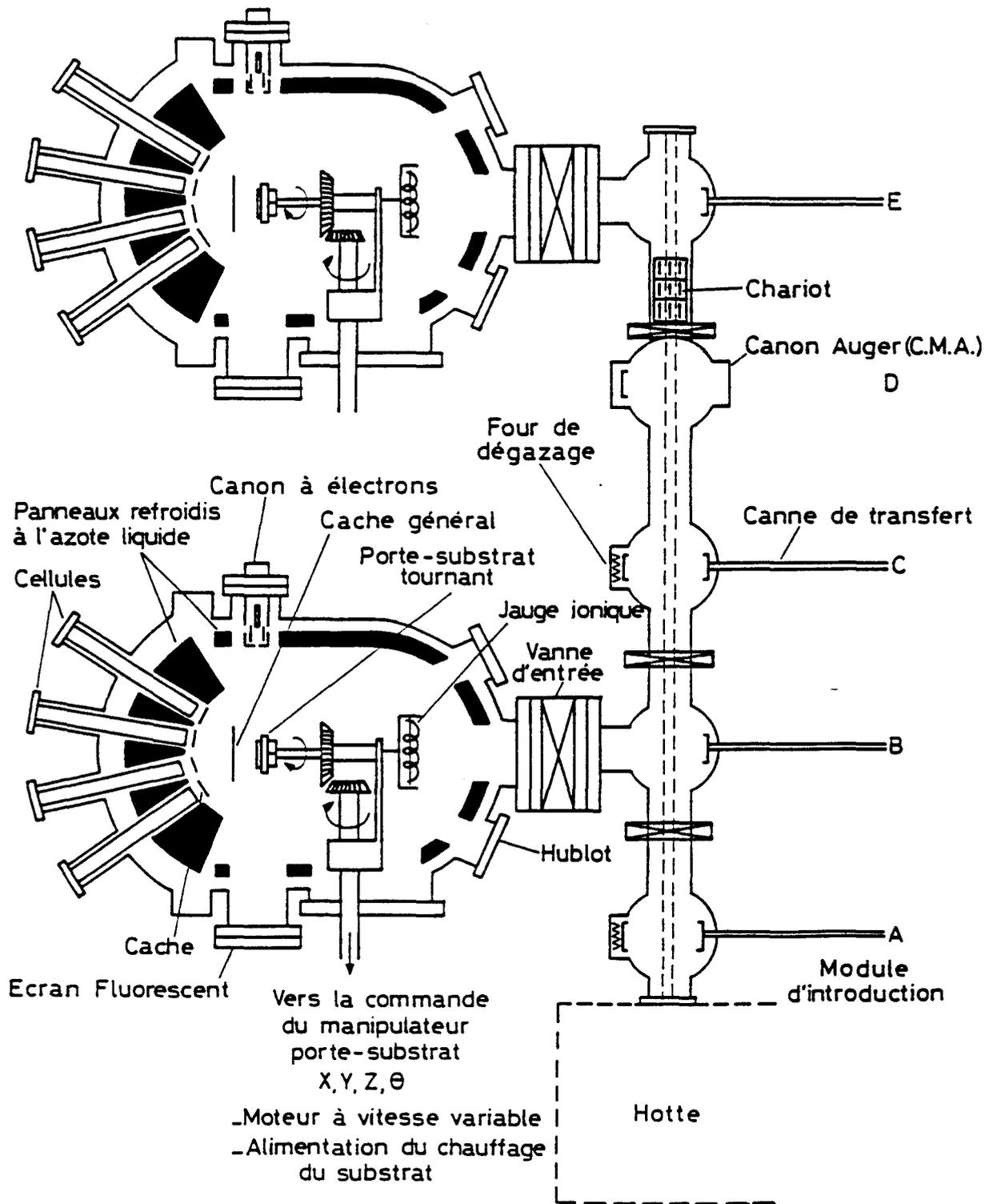


Fig 3 : système d'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

D'autres techniques de croissance sont apparues plus récemment et tentent d'associer la technique sous ultra-vide propre à l'EJM avec l'emploi des composés chimiques utilisés en EPVOM :

* **L'épitaxie par jets moléculaires aux organométalliques** (MOMBE pour MetalOrganic Molecular Beam Epitaxy) qui utilise toujours des sources solides pour les éléments V, mais des organométalliques comme source d'éléments III.

* **L'épitaxie par jets moléculaires de sources gazeuses** (GSMBE pour Gas-Source Molecular Beam Epitaxy) qui emploie des sources solides pour les éléments III, mais des hydrures pour les éléments V.

* **L'épitaxie par jets chimiques** (EJC) (CBE pour Chemical Beam Epitaxy) qui, comme l'EPVOM, utilise des organométalliques et des hydrures, mais sous ultra-vide (fig 5).

* **L'épitaxie par couches atomiques** (ALE pour Atomic Layer Epitaxy) consiste à envoyer séparément et successivement des jets très brefs d'espèces réactives d'éléments III et d'éléments V.

1.2 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques.

Le principe de l'EPVOM, dont Manasevit [5] a jeté les premières bases en 1968, repose sur le transport d'espèces chimiques sous forme gazeuse jusqu'à une chambre de croissance où elles réagissent pour se déposer sur un substrat porté à haute température. Pour la croissance des matériaux III-V, ces espèces réactives sont des hydrures et des organométalliques. Les premiers possèdent un élément V associé à trois atomes d'hydrogène (arsine (AsH_3), phosphine (PH_3), etc). Les seconds ont par définition une ou plusieurs liaisons carbone-métal, ce métal étant l'élément III (triméthylindium (TMIn), triéthylgallium (TEGa), triméthylaluminium (TMAI), etc). Toutefois, la famille des organométalliques ne se limite pas à ces seuls éléments III. D'autres éléments métalliques (Zn, S, Fe, Si,...) sont associés à des molécules organiques pour permettre le dopage des couches épitaxiées (diéthylzinc (DEZn) pour le dopage de type p, fer dicyclopentadiényle (DCpFe) ou ferrocène pour l'obtention de matériaux semi-isolants, diphénylsilane (DPSi) pour le dopage de type n). Plus récemment [6][7], de nouveaux précurseurs organométalliques à base d'éléments V offrent une alternative intéressante à l'utilisation des hydrures (tributylphosphine (TBP), bisphosphinoéthane (BPE), etc).

En EPVOM, les gaz actifs, constitués d'organométalliques et d'hydrures dilués dans un fort débit de gaz vecteur hydrogène, arrivent en contact avec la surface chaude des substrats où ils se pyrolysent et se déposent. Les éléments V sont admis en excès par rapport aux éléments III (rapport V/III $\gg 1$) car ils sont très instables dans la phase solide de l'alliage à la température de croissance, au delà de 350°C. Ce sont donc les éléments III qui contrôlent la cinétique chimique. La stœchiométrie s'obtient de facto, par la structure cristallographique de l'alliage de type Zinc-Blende. Les couches semiconductrices contiennent donc rigoureusement 50% d'éléments III et 50% d'éléments V.

La vitesse de croissance des matériaux III-V en fonction de la température est illustrée par l'exemple de la figure 6 pour une couche de GaAs [8]. Dans la région I, la vitesse de croissance augmente avec la température. Cela est dû à une décomposition incomplète des molécules de gaz actif à basse température. Dans la région III, cette vitesse chute car la température est telle qu'il y a désorption des espèces de la phase solide. La région II est celle utilisée pour toutes les croissances épitaxiales EPVOM. Entre 600 et 800°C, la vitesse de croissance dépend peu de la température. Elle dépend surtout des phénomènes de transfert entre phase gazeuse et phase solide. Ceux-ci sont liés entre autres à la concentration totale de gaz actifs dans le débit de gaz vecteur [9] et à la géométrie du réacteur qui détermine la mécanique des fluides notamment au voisinage des substrats.

La modélisation physico-chimique des phénomènes régissant la croissance dans un réacteur de croissance EPVOM est particulièrement difficile. Des aspects de cinétique [10], de thermodynamique [11], de mécanique des fluides [12][13] sont à prendre en considération simultanément. De plus, la diversité des configurations géométriques des réacteurs existant complique encore la généralisation des phénomènes observés. Beaucoup d'incertitudes régissent donc sur la nature des réactions chimiques et des étapes de décomposition intermédiaires [14] des espèces réactives pendant la croissance épitaxiale. Deux motifs essentiels expliquent cet état de fait :

i) L'étude de ces phénomènes in situ par des moyens appropriés (spectrométrie, etc...) est extrêmement complexe à mettre en œuvre.

ii) La compréhension encore très partielle de ces mécanismes n'a en rien limité l'évolution de cette technique essentiellement expérimentale.

En définitive, aussi bien pour le concepteur que pour l'utilisateur, seul le bilan global de la réaction importe réellement. A titre d'exemple, la croissance d'arséniure de gallium à partir de triméthylgallium (TMGa) et d'arsine (AsH_3) s'écrira donc :

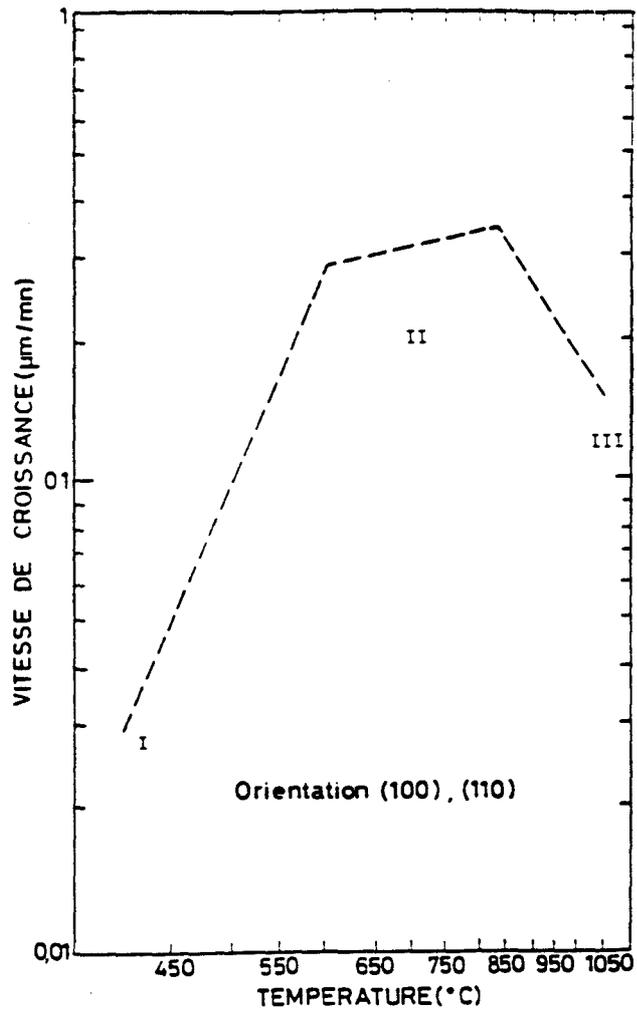
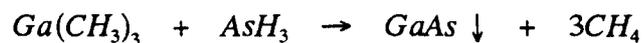


Fig 6 : vitesse de croissance en fonction de la température pour le GaAs.



Cette équation ne rend pas compte des sous-produits de réactions intermédiaires qui, en raison de la structure complexe des composés chimiques utilisés, peuvent prendre des formes multiples. Enfin, malgré l'émission d'hydrocarbures, l'EPVOM est paradoxalement la méthode d'épitaxie où le taux de carbone résiduel incorporé au cristal semiconducteur est le plus faible, ceci vraisemblablement en raison des hautes températures (>600°C) de croissance épitaxiale.

1.3 Dispositif expérimental.

1.3.1 Introduction.

Un bâti d'épitaxie EPVOM se compose essentiellement de trois grandes parties :

- a) Le réacteur en est la pièce maîtresse. Le choix de sa géométrie, de son principe de fonctionnement, des matériaux qui le constituent et des différents aménagements associés (sas, boîte à gants,...) est décisif et contribue en grande partie à la qualité des couches épitaxiées.
- b) En amont, le "panneau de gaz" est un vaste réseau de canalisations menant au réacteur, auquel sont connectés les différents éléments de stockage des composés réactifs. L'ensemble est "balayé" par un débit de gaz vecteur qui permet donc d'entraîner les précurseurs jusqu'à la chambre de croissance.
- c) Enfin en aval, des systèmes de filtres, de pompe basse pression et de traitement des gaz sont raccordés à la sortie du réacteur.

1.3.2 Le réacteur.

Le réacteur est une chambre étanche, en silice ou en acier inoxydable, dans laquelle sont placés le ou les substrats semiconducteurs.

Des suscepteurs, en molybdène ou en graphite, ont la double fonction d'assurer le positionnement des substrats et de leur transférer leur chaleur pendant la croissance. Le chauffage peut être assuré par induction radiofréquence, par rayonnement de lampes infra-rouges ou, dans notre cas, par effet Joule. La température est contrôlée par un thermocouple pénétrant dans la masse du suscepteur.

Les configurations géométriques possibles pour les réacteurs de croissance EPVOM sont extrêmement variées. Beaucoup de laboratoires ont développé des formes de réacteurs horizontales [15], verticales [16], en "T" [17], etc, prévues pour un seul ou plusieurs substrats (fig 4). Toutes ces versions ont pour principal objectif l'obtention : i) de couches uniformes en épaisseur et en composition sur toute la surface épitaxiée, ii) de flux gazeux homogènes et non turbulents iii) de transitions abruptes dans la commutation des gaz actifs, iv) et l'absence de dépôts

parasites au dessus de la surface de croissance. Beaucoup de réacteurs réalisés ces dernières années sont multiplaques, généralement de géométrie verticale [18][19].

Notre réacteur appartient à cette dernière catégorie. Il est cylindrique, vertical et conçu pour épitaxié simultanément trois substrats de deux pouces. L'intérêt de la mise au point d'un tel réacteur est essentiellement industriel, puisqu'il doit permettre la production à grande échelle de composants opto ou microélectroniques à base de semiconducteurs III-V et plus particulièrement à base de phosphure d'indium InP.

Dans ce secteur de l'électronique, les besoins quantitatifs ne justifient pas encore l'emploi de réacteurs à très grande capacité comme ceux développés au cours des dernières années pour l'épitaxie de transistors discrets et intégrés à base de GaAs (réacteurs pour plusieurs substrats d'un diamètre de 3, 4, voire 5 pouces). Il existe par contre un besoin réel pour des systèmes de croissance capables d'un contrôle très précis des paramètres des structures multicouches complexes. C'est avec cet objectif clairement défini que le réacteur 3x2" a été conçu et mis en œuvre au laboratoire de Bagneux [20].

1.3.2.1 Le réacteur vertical pour trois substrats de deux pouces.

Le réacteur décrit dans cette étude comprend plusieurs pièces assemblées en acier inoxydable. Cette particularité lui confère la résistance nécessaire pour travailler à basse pression et offre la possibilité de modifier à volonté et indépendamment les différentes parties qui le constitue. Il diffère en cela des réacteurs en silice généralement d'une seule pièce.

A l'intérieur, un disque en molybdène est ajouré de manière à permettre le passage de trois suscepteurs en molybdène également (fig 7). Ceux-ci sont mis en rotation jusqu'à 300 tr/min grâce à l'installation d'un passage tournant étanche, relié par une transmission de type cardan à un moteur électrique externe à la chambre de croissance.

Un écran thermique interne au réacteur, refroidi à l'eau courante, est intercalé entre les rouages et la résistance électrique placée sous les suscepteurs. Celle-ci est maintenue par deux électrodes de cuivre, isolées électriquement du reste de la chambre inox et refroidies par le même circuit d'eau.



Fig 7 : photographie du réacteur ouvert, après épitaxie d'une couche d'AlInAs, d'aspect miroir, sur un substrat InP placé sur l'un des trois suscepteurs. Les deux autres sont protégés par des "caches" en silicium où le dépôt est polycristallin.

Une alimentation permet d'élever rapidement (en moins de 10 min) la température des suscepteurs jusqu'à 700-800°C. Un contre-flux d'hydrogène amené par le bas du réacteur empêche les gaz actifs de pénétrer sous les suscepteurs. Ce principe de "backflow" a été utilisé dans le réacteur en "T", conçu et développé également au laboratoire de Bagnoux [21]. L'admission des gaz se fait par une entrée unique placée en haut de la chambre de croissance (fig 8). Entre cet orifice et la surface de croissance, une plaque métallique percée de multiples petits trous, assure le mélange et la répartition uniforme des flux. Toutes les parois latérales susceptibles de recevoir des dépôts issus de la décomposition des espèces réactives sont protégées par une "chemise" amovible en silice. Cette chemise de protection peut être retirée et remplacée très facilement au moment de l'introduction de nouveaux substrats à épitaxier. Toutes les particules solides accumulées restent confinées à l'intérieur de cette chemise. Trois trous à 120° percés en bas de la chemise et du réacteur permettent l'évacuation des gaz effluents hors du réacteur.

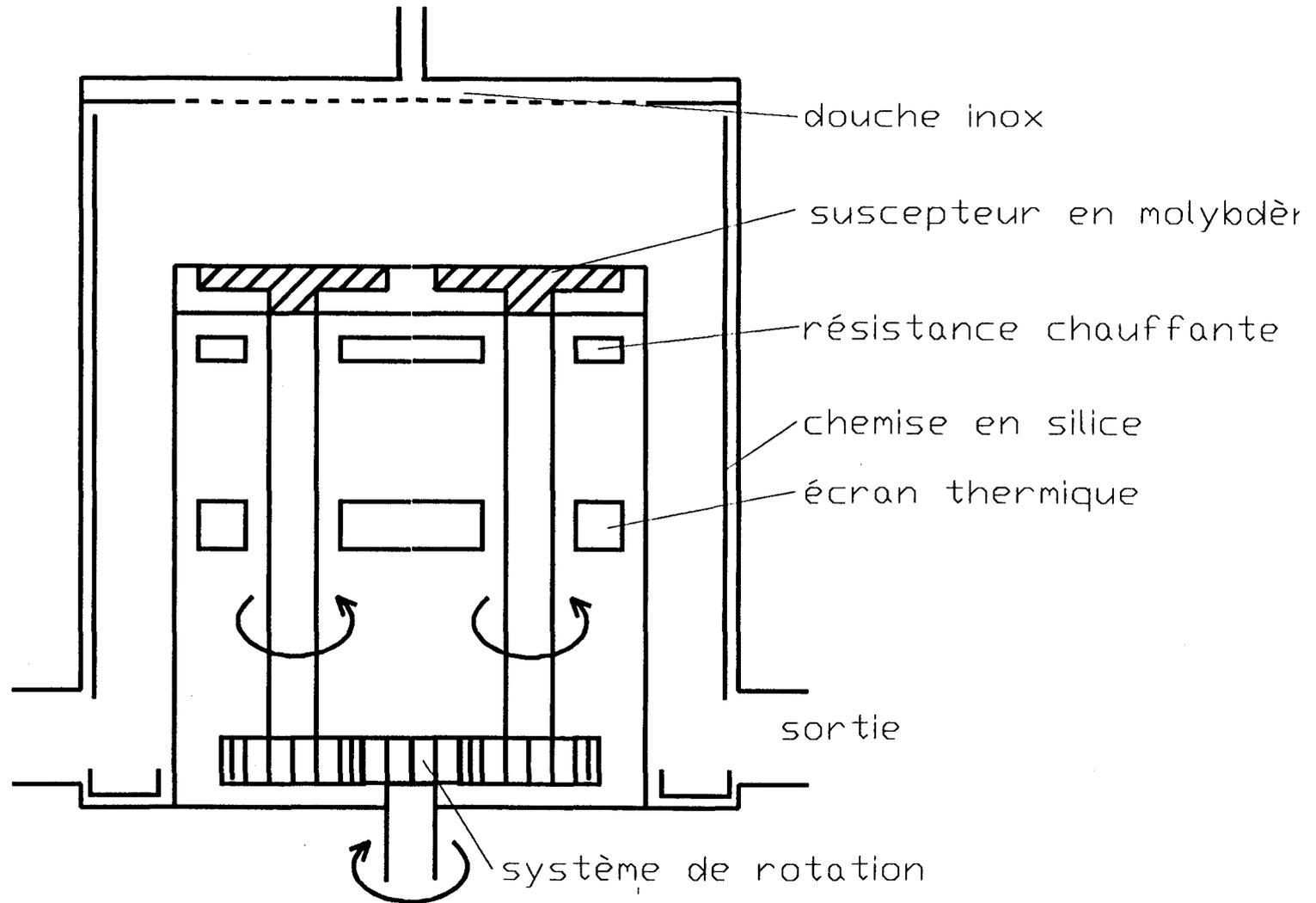


Fig 8 : représentation en coupe du réacteur vertical pour trois substrats de deux pouces.

1.3.2.2 Systèmes d'introduction des échantillons.

Les échantillons doivent pouvoir être chargés et déchargés du réacteur sans que celui-ci entre en contact avec l'air extérieur. Ceci évite d'une part, toute adsorption et réaction parasite des parois de la chambre avec l'oxygène et l'humidité de l'air ambiant, et d'autre part, écarte tout risque pour le manipulateur, en raison de la nature des gaz employés en EPVOM.

Il existe deux catégories de système d'introduction des substrats à l'intérieur du réacteur: les sas et les boîtes à gants.

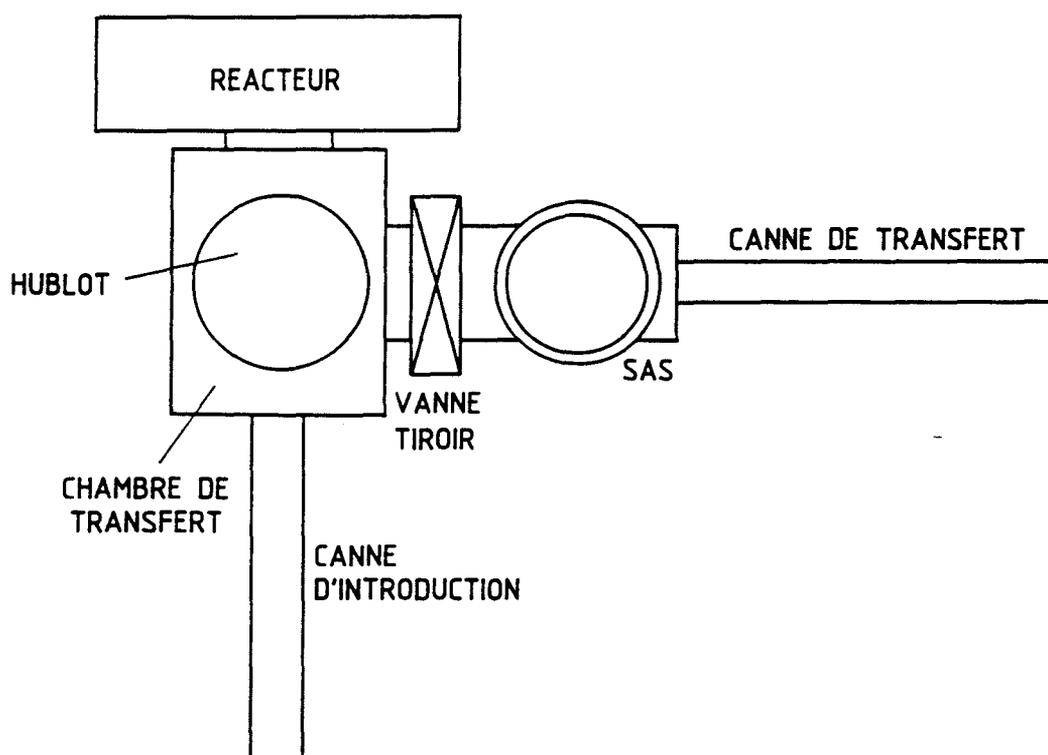


Fig 9 : schéma d'un système de sas avec canne de transfert et chambre intermédiaire étanche pour l'introduction du substrat dans le réacteur.

* Les sas d'introduction fonctionnent sur le principe de purges successives de chambres étanches indépendantes placées en série jusqu'au réacteur (fig 9) [21]. Seule la première chambre, où le substrat est déposé, entre en contact avec l'air. Après une série de vidanges et de remplissages sous gaz

neutre pur (Argon ou Azote), l'ouverture d'une vanne tiroir permet l'accès à la chambre suivante. Une longue canne magnétique permet le transfert de l'échantillon sur un support mécanique élaboré, destiné à pénétrer dans le réacteur. Ce système est apparenté aux dispositifs de sas exploités en EJM sous ultravide. Ce dispositif est le plus performant du point de vue des critères de sécurité et de pureté. Les taux d'oxygène et d'humidité résiduels dans le sas chutent rapidement, après quelques purges, jusqu'à ceux du gaz de remplissage. De plus, il y a très peu d'émission de particules par frottement ou usure. La surface du substrat reste donc à l'abri de dépôts de poussières parasites. Toutefois les mécanismes de ce type de sas, dessinés et adaptés spécifiquement pour un réacteur, sont complexes, coûteux et assez fragiles. Enfin, dans une optique de production industrielle, il est envisageable de stocker des lots de substrats dans une chambre intermédiaire pour réaliser automatiquement de grandes séries d'épitaxies.

* Le principe de la boîte à gants (adopté pour notre réacteur) est beaucoup plus simple (fig 10). L'ouverture du réacteur se fait directement en séparant une partie du réacteur [23] (l'entrée dans notre cas) du reste de la chambre de croissance. Cette ouverture se faisant dans l'enceinte de la boîte, le manipulateur et le réacteur sont isolés l'un de l'autre. Le grand avantage de cette méthode réside dans l'accès direct (c'est à dire manipulable avec les gants) aux divers éléments intérieurs au réacteur : douche d'entrée, suscepteurs, chemises en silice de protection, résistance électrique, système de rotation. La maintenance générale et quelques petites réparations ou modifications peuvent donc être faites rapidement, sans démontage complet du réacteur et mise à l'air de celui ci. Un système de purification, par tamis moléculaires à catalyseur cuivré régénérables, permet de maintenir constamment les pourcentages de O₂ et H₂O en dessous du ppm.

La principale difficulté réside dans l'élimination des légères particules de poussières qui s'accumulent dans la boîte à gants. Ces particules microscopiques ou macroscopiques proviennent des différents outils présents dans l'enceinte, de l'usure des matériaux manipulés et d'éventuels dépôts métalliques très minces adhérant peu sur les parois des pièces transférées provenant du réacteur. Ces poussières peuvent se charger électrostatiquement et atteindre toutes les surfaces exposées dans la boîte à gants (y compris

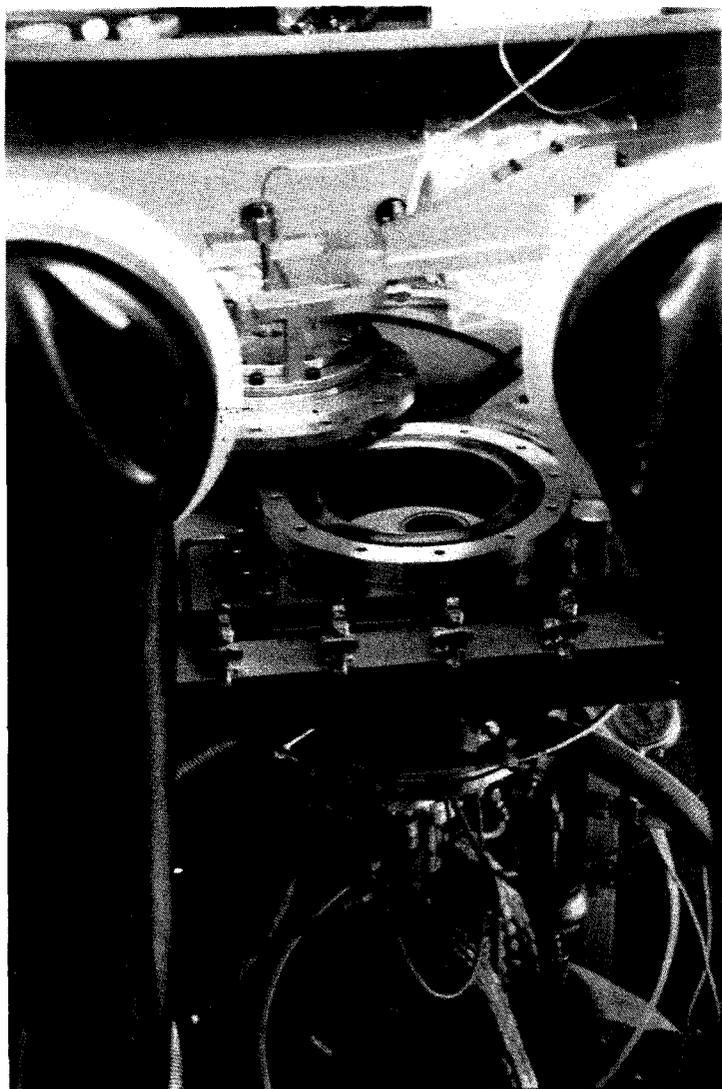


Fig 10 : photographie de la boîte à gants où l'on distingue, à l'intérieur, le réacteur ouvert, et en dessous les différents éléments assurant son fonctionnement (rotation, "back flow", chauffage,...).

les gants eux-mêmes). Des particules peuvent donc se déposer sur les substrats au moment de leur introduction, ce qui est tout à fait indésirable pour plusieurs motifs :

i) Les dispositifs microélectroniques développés en milliers d'exemplaires sur une simple plaque de deux pouces ont des dimensions souvent inférieures au mm^2 . Certains motifs de la structure n'ont que quelques dizaines de microns

de large. Si le nombre de défauts de la couche épitaxiée dûs aux microparticules déposées excède 10^4 cm^{-2} , la probabilité pour qu'un élément recouvre un défaut devient trop grande. C'est également pour cette raison que les étapes technologiques sont réalisés dans des laboratoires à atmosphère filtrée de classe 1000 ou moins.

ii) Certains masques, utilisés pour définir les motifs en lithographie, sont plaqués par aspiration sur toute la surface épitaxiée. Les surfaces en contact ne doivent pas être éloignées de plus de quelques microns pour assurer une définition optimale des motifs lors de l'insolation. La présence d'une seule particule de grand diamètre ($\approx 100 \mu\text{m}$) peut donc compromettre l'utilisation de la plaque épitaxiée toute entière.

iii) Enfin, une poussière, selon sa nature chimique et ses dimensions, perturbent les conditions de croissances à son voisinage et donc modifie la structure cristallographique et la composition du cristal.

En conclusion, il est nécessaire de prendre des précautions particulières pour limiter le dépôt de particules dans la boîte à gants.

Les procédés par projection de gaz neutre (flux laminaire, soufflette) étant proscrits, nous utilisons régulièrement les deux méthodes suivantes :

i) Une pompe extérieure spéciale munie d'un filtre peut être utilisée comme "aspirateur". Pour être efficace, le débit doit être important et donc la boîte à gants alimentée par un débit suffisant de gaz neutre.

ii) L'utilisation d'un aimant donne également de très bons résultats, les poussières étant majoritairement métalliques.

Un des avantages de la boîte à gants réside dans la possibilité de déposer l'échantillon épitaxié dans un réceptacle spécial étanche sous gaz neutre. Ceci permettrait d'éviter l'oxydation de surface des couches semiconductrices, notamment à base d'aluminium, jusqu'aux étapes de caractérisation ou de technologie.

Une solution intéressante consisterait à adapter une petite boîte à gants à l'entrée d'un système de sas pour bénéficier de certains avantages des deux méthodes.

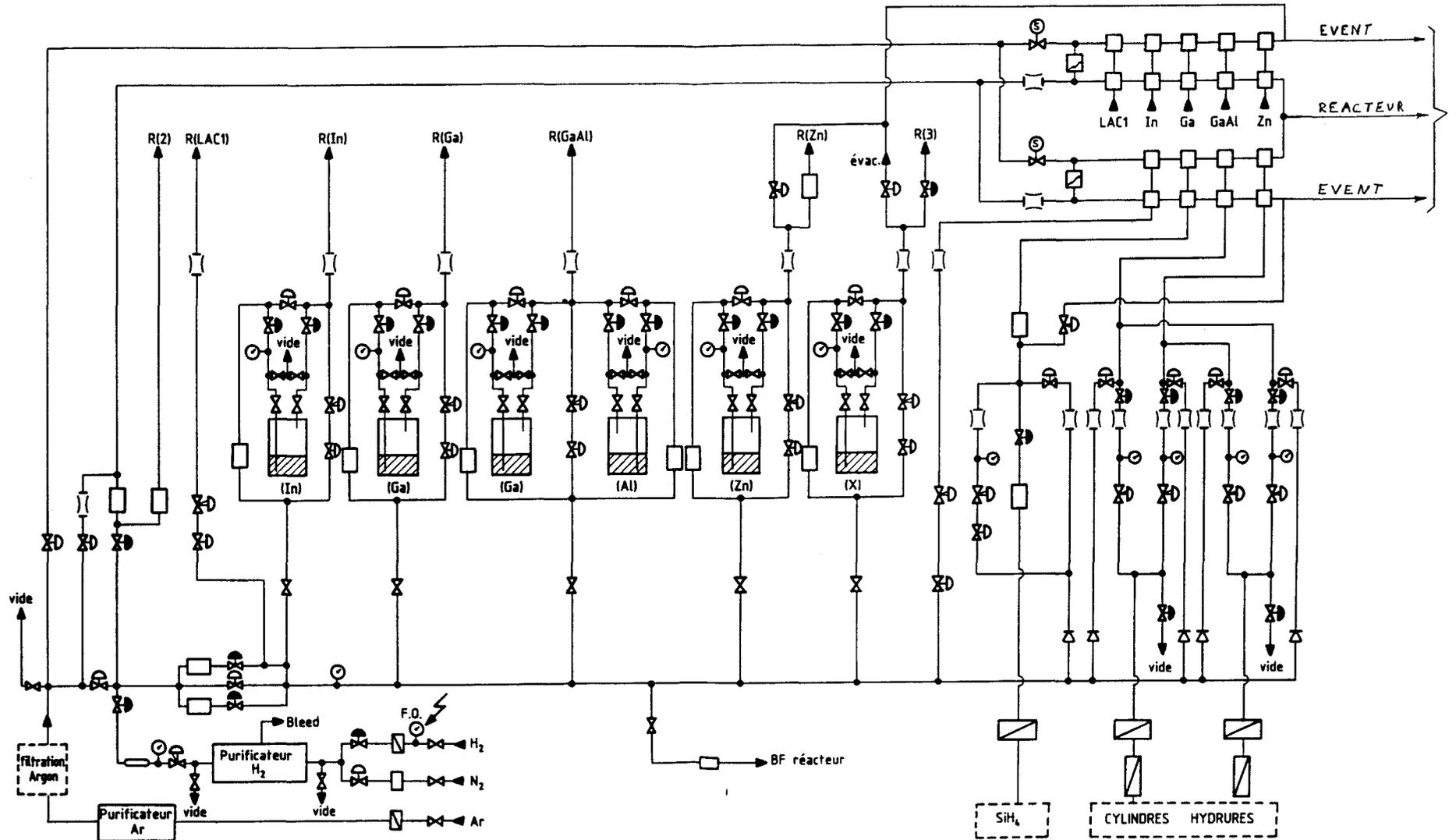
1.3.3 Le panneau de gaz.

Un bâti d'épithaxie est constitué d'un réseau complexe de canalisations (le panneau de gaz), en acier inoxydable 316L, qui permet d'alimenter le réacteur en gaz actif pendant la croissance (fig 11 , page suivante).

Le panneau de gaz possède une entrée et deux sorties : l'hydrogène haute pression des réseaux de distribution du site de Bagneux est purifié, détendu à moyenne pression puis admis par cette entrée à l'intérieur du panneau de gaz. Ce débit d'hydrogène vecteur assure donc un balayage constant de toutes les lignes du bâti et s'échappe d'un côté vers le réacteur et de l'autre vers un "événement", c'est à dire directement vers les installations de sortie. C'est en les commutant vers cet événement que les flux des gaz actifs sont contrôlés et stabilisés avant la croissance.

La commutation événement/réacteur se fait dans ce qu'on appelle communément le "manifold" (fig 12), c'est à dire un ensemble de couples de vannes fonctionnant en opposition : lorsque l'une est ouverte vers le réacteur, l'autre est fermée vers l'événement et réciproquement. Une commutation très rapide, de faibles volumes morts et un fort débit de gaz vecteur sont les conditions nécessaires à l'obtention d'interfaces abruptes entre les différentes couches de matériaux semiconducteurs. Le manifold est placé généralement le plus près possible du réacteur pour limiter le temps d'admission des gaz jusqu'au réacteur, lors d'une commutation. Il est séparé en deux parties, l'une contenant les arrivées d'hydrures, l'autre celles des organométalliques, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions parasites. La jonction se fait à l'entrée du réacteur.

PANNEAU DE GAZ



- 34 -

Fig 11 : représentation du panneau de gaz connecté au réacteur
3 x 2 pouces.

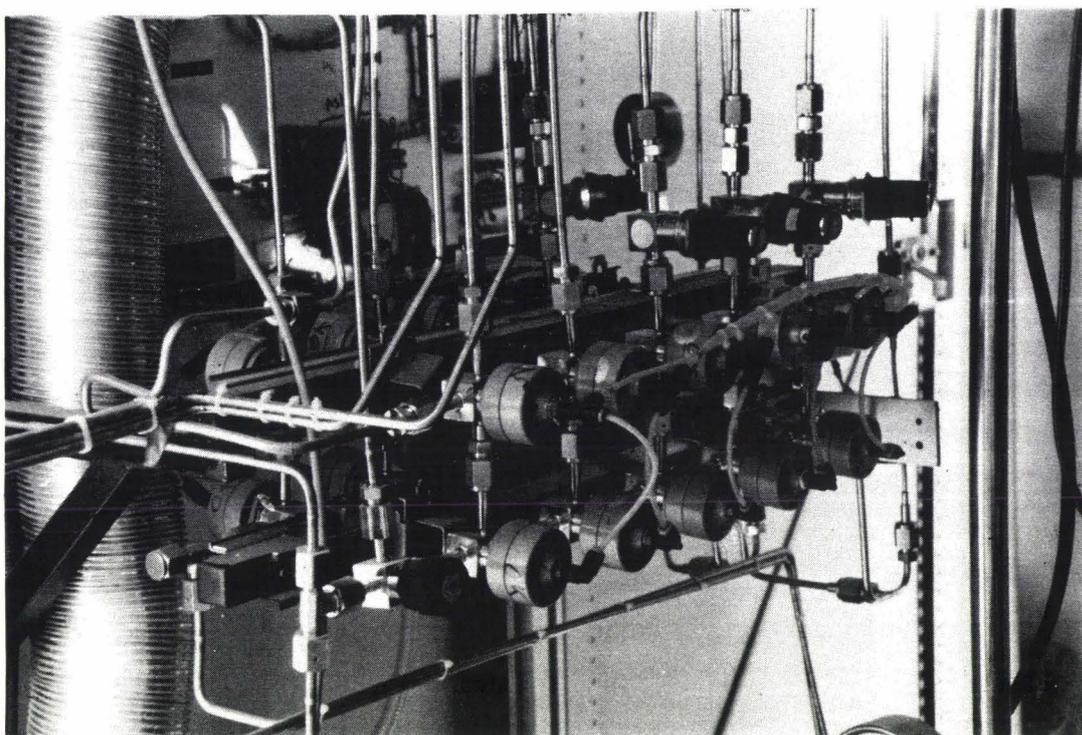


Fig 12 : photographie du manifold. Au premier plan, le côté "organométalliques" du manifold avec au dessus la section connectée au réacteur et en dessous la section évent.

Toutes les sources contenant les espèces réactives -diffuseurs en pyrex [23] (annexe A) pour les composés organométalliques (fig 13) et cylindres métalliques pour les hydrures (fig 14)- sont positionnés avant le manifold et isolés du réseau principal, par des vannes pneumatiques. Ces vannes ne sont ouvertes que pendant les manipulations nécessaires à la croissance.

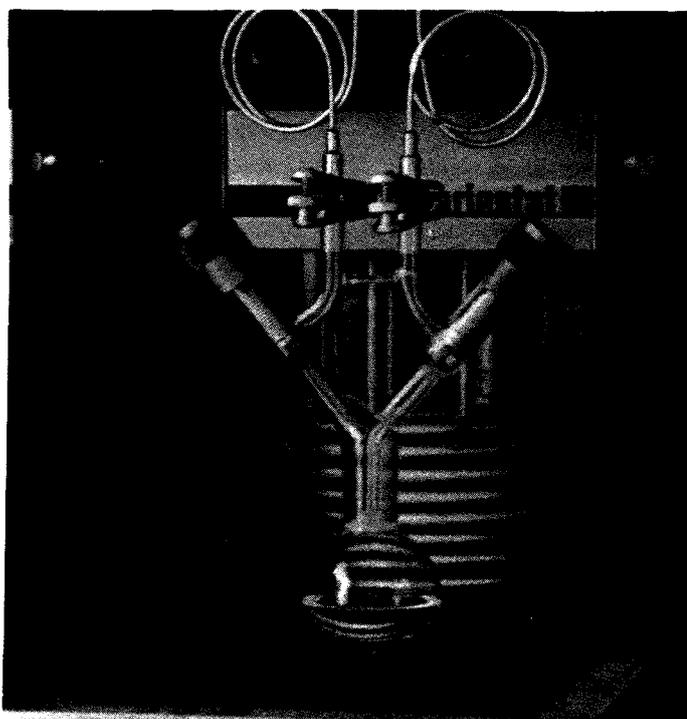


Fig 13 : photographie d'une source en pyrex de Triméthylaluminium.

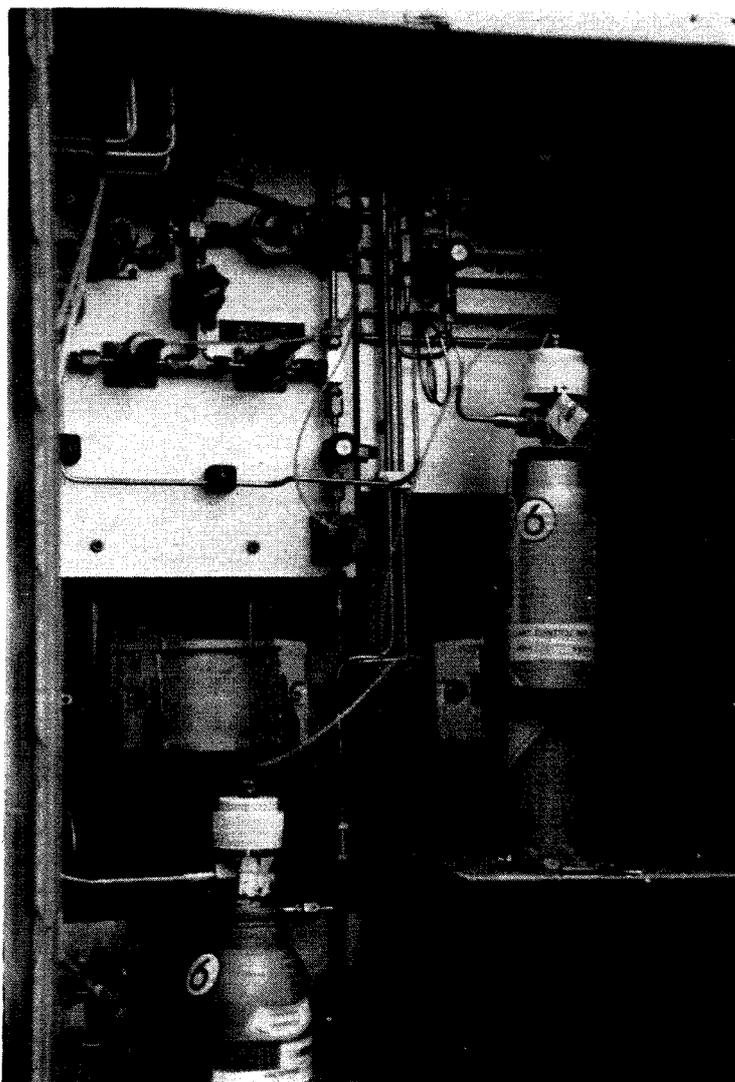


Fig 14 : photographie de "l'armoire hydrure" où sont stockés les cylindres d'AsH₃ et de PH₃. Les ensembles de vannes visibles sur ce document permettent de purger les canalisations lors d'un changement de cylindre.

Les équipements disponibles sur le marché pour la réalisation d'un panneau de gaz EPVOM se sont considérablement améliorés ces dernières années. Les critères de choix de ces équipements répondent principalement à des impératifs de pureté des matériaux semiconducteurs que l'on souhaite épitaxier. Toutes les lignes sont en acier inoxydable. Lors d'améliorations ultérieures, nous choisirons des lignes en acier passivé et électropoli intérieurement dont les faibles rugosités (inférieures à 0,2 μ m sur les équipements les plus récents) permettront de limiter les dépôts de particules solidifiées dans les canalisations.

Les différents composants (vannes, débitmètres massiques, régulateurs de pression, manomètres, buses soniques) sont connectés entre eux par des raccords à joints métalliques facilement assemblables. Ces derniers permettent d'atteindre un taux de fuite à l'hélium inférieur à 10^{-9} atm.cm³/s. De plus en plus, les composants eux même sont réalisés en matériaux "tout métal" pour éviter toute diffusion à long terme à travers les joints de type viton encore présents sur nos équipements.

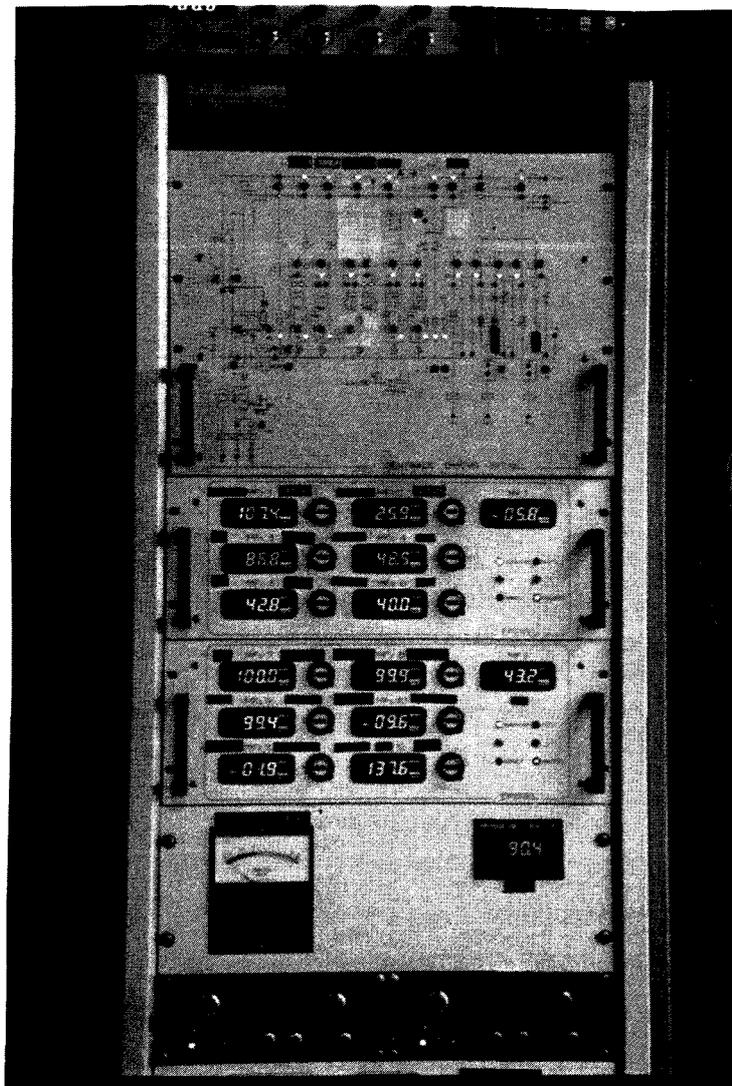


Fig 15 : photographie de la baie de commande.

Une baie de commande rassemble toutes les commandes de vannes et de débitmètres (fig 15). Les débits, pressions et températures sont reportés sur des afficheurs numériques. La quasi totalité des bâtis d'épitaxie est maintenant piloté par des procédés informatiques. En ce qui concerne notre installation, toutes les interventions sont manuelles (chap. 1.4). L'automatisation des différentes consignes et commutations pendant la croissance permettra de réaliser des fonctions complexes (commutations multiples en quelques secondes) et d'assurer la reproductibilité nécessaire des paramètres fonctions du temps.

1.3.4 Dispositifs en sortie de réacteur.

1.3.4.1 Le filtre.

Toutes les sorties du réacteur aboutissent à un préfiltre, constitué d'une cartouche étanche contenant un tube tressé en fils nylons destiné à retenir les particules de dimensions supérieures au micron. Ce filtre retient les dépôts solides et permet de préserver la pompe à palette placée à la sortie de ce filtre et sur laquelle viennent également se raccorder les événements.

1.3.4.2 La pompe - équilibrage et compensation.

Cette pompe primaire (à recirculation d'huile et filtre à huile) assure la basse pression ($\approx 100\text{mbar}$) uniquement pendant la croissance. Un système de by-pass (fig 16) en parallèle permet d'isoler cette pompe des lignes de sorties et de rétablir la pression atmosphérique dans le manifold et le réacteur. Cette opération est nécessaire pour équilibrer les pressions entre boîte à gants et réacteur et permettre l'ouverture de ce dernier.

Il n'existe pas dans notre dispositif "basse pression" de système de régulation de la pression à l'entrée de la pompe (du type vanne à étranglement). Cette pression est directement fonction du régime de la pompe. La totalité des gaz, qu'ils proviennent de l'événement ou du réacteur, passent par la pompe (fig 17). Lors d'une commutation événement/réacteur, les gaz changent simplement d'itinéraire (réacteur/filtre d'un côté, événement de l'autre). Le débit total reste inchangé. La pression à l'entrée de la pompe ne varie donc pas.

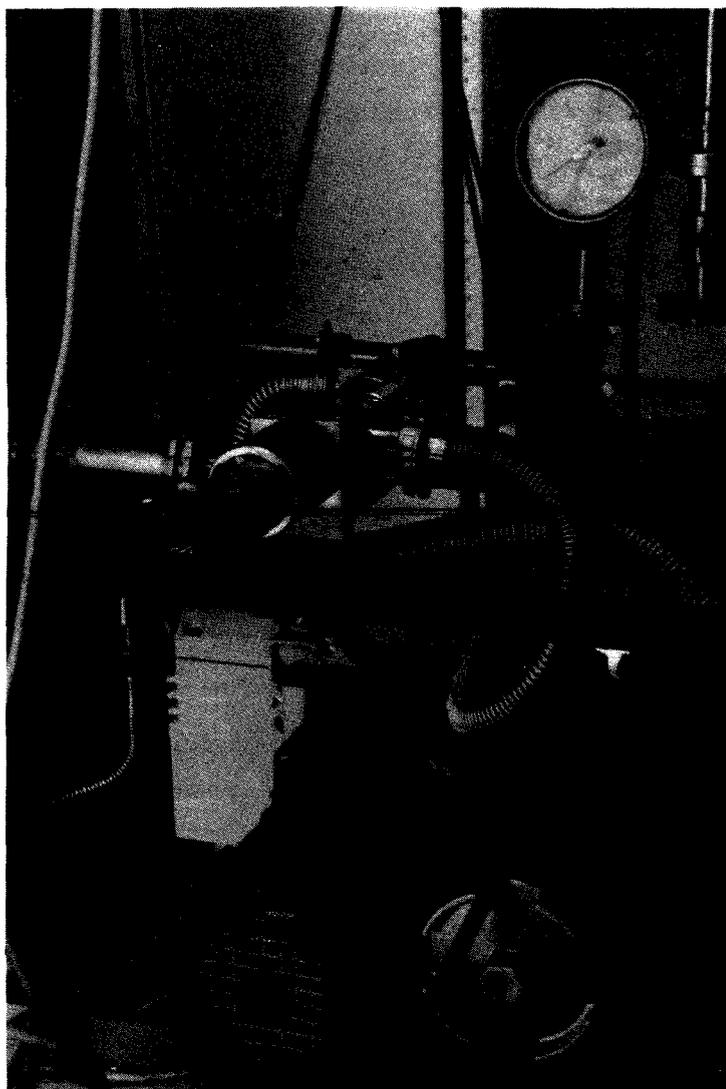


Fig 16 : photographie du système "basse pression" avec la pompe et son by-pass.

Toutefois, nous avons observé des variations de pression dans le réacteur dues aux commutations. Cela peut perturber l'écoulement des gaz et donc modifier les conditions de croissance au voisinage des substrats. Ces variations s'expliquent par les pertes de charges beaucoup plus importantes dans le vaste ensemble "ligne d'introduction/réacteur/filtre" que dans la ligne directe de l'évent.

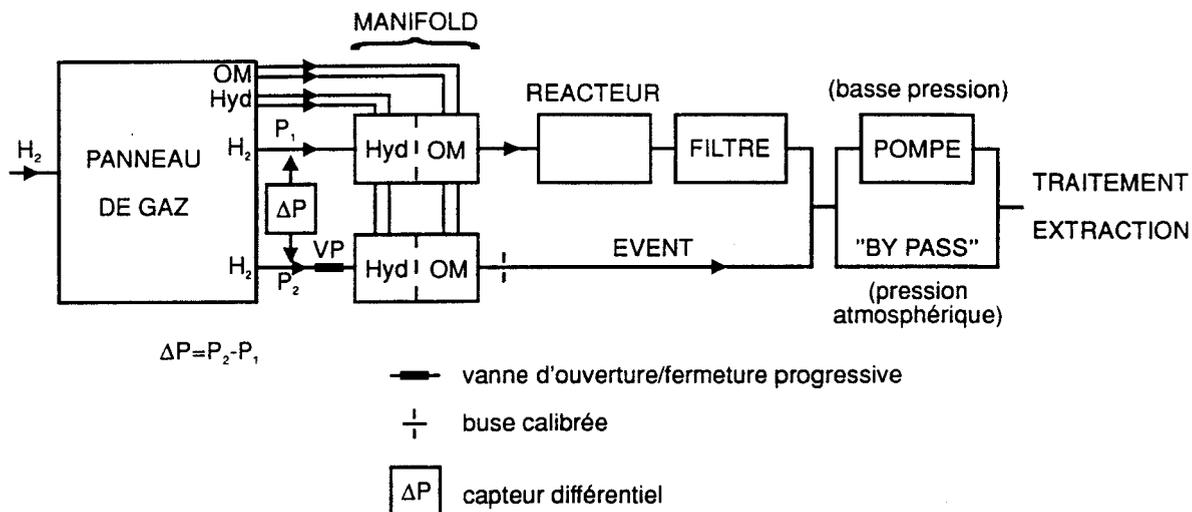


Fig 17: représentation schématique de tous les éléments du bâti d'EPVOM.

Cette différence de pression remonte donc jusqu'à l'intérieur du manifold entre les côtés *réacteur* et *évent* des parties *hydrures* et *organométalliques* respectivement. C'est un handicap pour l'obtention d'interfaces de qualité entre deux couches épitaxiales successives. Comme nous l'avons décrit précédemment, lors de la commutation d'un gaz vers le réacteur, la vanne *évent* est fermée tandis que s'ouvre la vanne *réacteur*. Si l'évent est en dépression par rapport au réacteur ($\Delta P < 0$), le débit de gaz actif commuté vers le réacteur sera retardé. Si au contraire il est en surpression ($\Delta P > 0$), il y a un "overshoot" avant la stabilisation du débit [25] (fig 18). On conçoit aisément que ces fluctuations perturbent les rapports de concentration des espèces actives dans la phase gazeuse.

Pour pallier ces inconvénients majeurs (variations de pression dans le réacteur et différentiel de pression dans le manifold), deux solutions ont été adoptées : l'équilibrage et la compensation.

-i) Un capteur de pression différentiel est placé entre les côtés *évent* et *réacteur* du manifold. Ce capteur, en délivrant une tension (0-5 Volt) proportionnelle à la différence de pression mesurée (gamme de 0-1000 Torr), commande une vanne d'ouverture/fermeture progressive placée à l'entrée du manifold *évent*. En sortie d'évent, une buse calibrée crée une perte de charge globalement

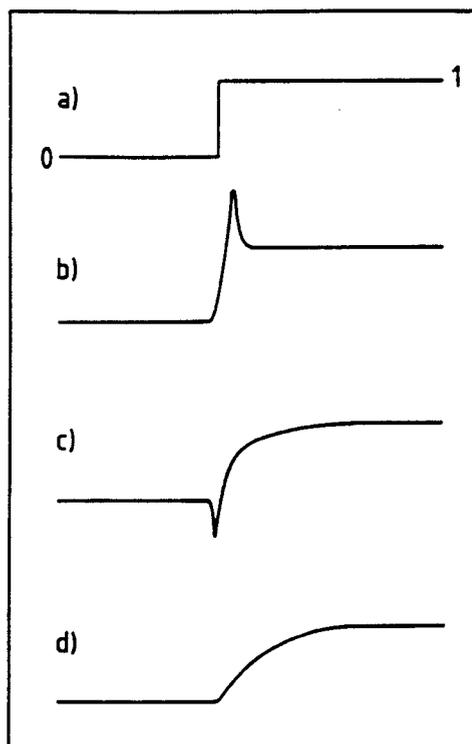


Fig 18 : représentations qualitatives des commutations d'un gaz actif de l'évent vers le réacteur. a) augmentation "idéale" théorique du débit de 0 à 100%, à l'instant t ; b) "overshoot" du débit dû à un ΔP positif évent/réacteur ; c) retard du débit dû à un ΔP négatif évent/réacteur ; d) augmentation normale du débit - équipression entre réacteur et évent à l'instant de la commutation.

équivalente à toutes les pertes de charges côté réacteur. Le débit dans l'évent est alors constamment régulé pour assurer l'équipression ou **équilibre** dans le manifold.

Lorsque les débits de gaz actifs commutés sont faibles (quelques centaines de cm^3/mn) en regard du débit total passant par la pompe ($\approx 30\text{l}/\text{mn}$), les variations de débit dans l'évent n'ont qu'une très faible répercussion sur la pression dans le réacteur (1 ou 2 Torr). Mais pour des débits plus importants (quelques l/mn), les variations ne peuvent plus être négligées et on a alors recours à la compensation.

-ii) La **compensation** est un procédé extrêmement simple dans son principe mais qui doit être ajusté précisément pour être efficace dans la pratique. Lorsque le débit de gaz est commuté sur le réacteur (sur l'évent), un débit massique équivalent d'hydrogène pur est commuté sur l'évent (sur le réacteur). Le capteur différentiel n'enregistre alors qu'une très brève perturbation. Le régime total des débits/pressions n'est pas modifié et il en est donc de même dans le réacteur.

Dans les conditions normales de croissance épitaxiale, la pression moyenne dans le réacteur est de 80 Torr. Les variations maximales de pressions enregistrées entre deux couches successives sont inférieures à 5 Torr. Une faible dérive de 1 à 2 Torr peut être observée pendant la première minute de croissance, suivant la commutation. Comme nous le verrons au chapitre III, les interfaces ne semblent pas perturbées par ces variations résiduelles.

1.3.4.3 Traitement des gaz.

Après la pompe et le by-pass, un filtre à charbon actif permet de neutraliser tous les gaz et produits de décomposition issus de la chambre de croissance. Les effluents passent ensuite dans un bulleur en acier inoxydable largement dimensionné et rempli de dibutyléthane. Ce procédé très simple évite tout retour d'air ambiant dans le bâti en cas de coupure (volontaire ou accidentelle) de tous les débits vecteurs dans le panneau de gaz. Enfin ces gaz sont rejetés à l'atmosphère par l'intermédiaire d'une extraction.

Différentes solutions existent pour éliminer toute trace de produit toxique des gaz sortant du bâti d'épitaxie. Ces dispositifs doivent pouvoir traiter en continu des quantités importantes d'hydrures car ces composés, lorsqu'ils passent par l'évent, ne sont pas craqués ni déposés sur les parois ou retenus par un filtre.

On distingue :

- * les systèmes à brûleur, où les composés sont pyrolysés;
- * les dispositifs à lavage du gaz par des solutions aqueuses à base de bromate de sodium en milieu sulfurique;
- * les systèmes à neutralisation solide des espèces sur des charbons actifs (solution que nous avons adoptée).

1.4 Etapes chronologiques d'une croissance épitaxiale.

Nous décrivons dans ce sous-chapitre, les manipulations et commutations nécessaires à la réalisation d'une structure épitaxiale. Nous prendrons pour exemple la croissance d'un transistor, que nous étudierons plus en détail dans le chapitre IV.

Après l'introduction du ou des substrats dans le réacteur, celui-ci est amené à basse pression et tous les débits nominaux d'hydrogène requis pour la croissance sont ajustés et contrôlés. Les bains thermostatés des sources organométalliques sont stabilisées aux températures nécessaires à l'obtention des compositions d'alliages souhaitées. Les suscepteurs sont alors mis en rotation et le chauffage commence. Dès que la température des substrats atteint 300°C, un débit de gaz hydrure (AsH_3 pour le GaAs et PH_3 pour l'InP) est commuté vers le réacteur afin de prévenir tout départ d'éléments V de la surface des échantillons, dû à leur tension de vapeur élevée. La température est ainsi augmentée jusqu'à une valeur légèrement supérieure à la température de croissance, puis stabilisée à cette valeur pendant 15 minutes. Ce recuit peut permettre de libérer certaines contraintes résiduelles du cristal massif, ce qui améliore, lors des caractérisations ultérieures, la qualité du signal de diffraction des rayons X du substrat. Il permet également de supprimer la couche d'oxyde natif toujours présente sur les substrats et de stabiliser ainsi la surface de croissance épitaxiale. La température de recuit (700°C dans le cas de l'InP) est finalement abaissée à la température de croissance (entre 620° et 680°C).

Dès que les substrats, toujours sous débit d'hydrure, sont stables en température, la croissance peut effectivement commencer. Dans le cas d'un substrat InP chauffé à 650°C sous un débit de phosphine de 100cc/min, la croissance d'InP débutera lors de la commutation du Triméthylindium vers le réacteur. Dans nos conditions expérimentales, la vitesse moyenne de croissance d'un matériau binaire est de 2,84Å/s. Ceci signifie que pour obtenir 1µm d'InP, il faudra maintenir le TMIIn commuté vers le réacteur pendant 58 minutes et 41 secondes.

La croissance d'une couche de GaInAs sur cet InP débute en commutant la PH_3 vers l'évent et le TMGa et l'AsH₃ vers le réacteur, tandis que le débit de TMIIn reste constant. Cette manière de procéder présente toutefois certains inconvénients liés aux temps de purge des différentes espèces dans le réacteur. On constate en effet que lorsque le TMGa et l'AsH₃ arrivent au voisinage du substrat, la PH_3 n'est pas encore totalement évacuée, d'où la croissance possible de quelques monocouches atomiques de GaInAsP à l'interface.

Pour pallier cet inconvénient, il est possible d'intercaler dans la série de commutation de brefs arrêts de croissance. Pour terminer la couche d'InP et commencer celle de GaInAs, on commute le TMIIn vers l'évent afin de laisser la surface épitaxiale sous phosphine seule (pendant une à deux secondes). Il n'y a alors plus de croissance. Puis, on commute l'AsH₃ vers le réacteur et (simultanément ou non) la PH_3 vers l'évent. Enfin, la croissance reprend, après quelques secondes, en commutant simultanément TMIIn et TMGa vers le réacteur. De même, pour passer du GaInAs à AlInAs, on peut, au choix, soit permuter les composés TMGa et TMAI vers l'évent et vers le réacteur respectivement, soit commuter TMIIn et TMGa vers l'évent puis, après un bref instant, TMIIn et TMAI vers le réacteur. La vitesse de croissance des alliages ternaires est ici de 5,9Å/s.

En ce qui concerne le dopage des couches épitaxiées, le composé comprenant l'élément dopant peut être introduit dans le réacteur en même temps que commence la croissance de cette couche. Pour ne pas risquer une accumulation d'impuretés à l'interface, voire même dans les couches adjacentes, il est toutefois possible de laisser un intervalle de temps entre début ou fin de croissance et la phase de dopage.

Enfin, lorsque la croissance est terminée, le chauffage est arrêté et les échantillons refroidissent sous les flux d'hydrogène vecteur et d'hydrure, ce dernier n'étant nécessaire que jusqu'à 300°C. En dessous de 100°C, le réacteur est ouvert et les échantillons prélevés.

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des commutations qui ont été utilisées pour la croissance du dispositif HFET représenté sur la figure 100, page 186.

Tableau I-A : temps de commutations, dopages et épaisseurs d'un dispositif HFET.

Matériau	Epaisseur (Å)	Dopage (cm ⁻³)	Temps (s)	TMIn	TMGa	TMAI	AsH ₃	PH ₃	DPSi
InGaAs	100	non	1"	■	■	■	■	■	▨
InGaAs		>2.10 ¹⁸	15"	■	■	■	■	■	■
InGaAs		non	1"	■	■	■	■	■	■
arrêt			2"	▨	■	▨	■	■	■
InAlAs	250	N.I.D.	43"	■	■	■	■	■	■
arrêt			2"	▨	▨	■	■	■	■
InGaAs	400	non	1"	■	■	■	■	■	▨
InGaAs		3.10 ¹⁷	66"	■	■	■	■	■	■
InGaAs		non	1"	■	■	■	■	■	■
arrêt			2"	▨	■	▨	■	■	■
InAlAs	300	N.I.D.	51"	■	■	■	■	■	■
arrêt			2"	■	■	■	■	▨	■
arrêt			2"	▨	■	■	■	■	■
InP	3500	N.I.D.	20'32"	■	■	■	■	■	■
recuit			15'	■	■	■	■	■	■
substrat			↑	■	■	■	■	■	■

□ : commuté vers l'évent ■ : commuté vers le réacteur

▨ : traces dans le réacteur N.I.D : nonintentionnellement dopé

- REFERENCES -

1. P. Dasté, thèse de Doctorat, Paris VI, le 23 oct 1986.
2. A. Ougazzaden, Thèse de doctorat, Paris 7, le 14 juin 1990.
3. D. Robein, mémoire d'ingénieur C.N.A.M., Le 24 juin 1992.
4. G. B. Stringfellow, Organométallique Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice, Academic Press, INC, 1989.
5. H. Manasevit, Appl. Phys. Lett., 12 (1968), p156.
6. C. H. Chen et al, J. of Crystal Growth, 77 (1986), pp11-18.
7. A. Mircéa et al, J. of Crystal Growth, 124 (1992), pp737-740.
8. D.H. Reep et S.K. Ghandhi, J. Electrochem. Soc., 130 (1983), p675.
9. J. L. Zilko, J. of Electronic Materials, 14, n°5 (1985), p563.
10. G. Gave et al, Revue de Phys. Appl., Tome 14, oct. 1979, p875.
11. G. B. Stringfellow, J. of Crystal Growth, 70 (1984), pp133-139.
12. L. J. Giling, J. Electrochem. Soc., Solid State Science and Techno., 129, n°3, mars 1982, p634.
13. C. Houtman et al, J. Electrochem. Soc., 133, n°5, mai 1986, p961.
14. C. A. Larsen et G. B. Stringfellow, J. of Crystal Growth, 75 (1986), pp247-254.
15. J. Décobert et al, 1st International Conference on Epitaxial Crystal Growth, Avril 1990, Budapest, Hungary.
16. R. Azoulay et al, J. of Crystal Growth, 68 (1984), p431.
17. A. Mircea, A. Ougazzaden, J. Decobert, R. Azoulay, Very Uniform Epitaxy, Abstract submitted for the 2nd European Workshop on MOVPE, University of S^t-Andrews, Scotland - 19-22 june 1988.
18. D. Schmitz et al, J of Crystal Growth, 107 (1991), pp188-191
19. P. M. Frijlink et al, J of Crystal Growth, 107 (1991), pp166-174
20. A. Affonso Jr, Conception et mise en œuvre d'un réacteur d'épitaxie OMVPE pour la croissance très uniforme sur plusieurs substrats de grande dimension., CNET-Bagneux, déc 1992.
21. A. Mircéa, French Patent 84.10154, June 27, 1984.
22. A. Ougazzaden et al, Materials Science and Engineering, B9 (1991), pp69-76.
23. M. Sacilotti, J. of Crystal Growth, 63 (1983), pp111-115.
24. A. Mircea et al, J. of Crystal Growth, 77 (1986), p340.
25. I. O. Clark et al, J. of Crystal Growth, 109 (1991), pp246-251.

CHAPITRE II

LA FAMILLE QUATERNAIRE AlGaInAs

2 LA FAMILLE QUATERNAIRE AlGaInAs.	- 51 -
2.1 La structure cristalline.	- 51 -
2.2 Le domaine de composition de l'alliage.	- 52 -
2.2.1 Epitaxie sur GaAs.	- 54 -
2.2.2 Epitaxie sur InP.	- 54 -
2.3 Paramètre de maille de AlGaInAs.	- 56 -
2.3.1 Paramètre et désaccord à température ambiante.	- 56 -
2.3.2 Paramètre et désaccord à 900K.	- 57 -
2.4 Mesure du désaccord dans le cas élastique.	- 58 -
2.4.1 Désaccord de maille contraint.	- 58 -
2.4.2 Désaccord de maille relaxé.	- 59 -
2.5 Structure de bande	- 61 -
2.6 Energie de bande interdite.	- 63 -
2.6.1 $E_g = f(x,y)$	- 63 -
2.6.2 $E_g = f(x,y, \Delta a/a)$.	- 68 -
2.6.3 $E_g = f(T)$.	- 71 -
2.7 Méthode de variation de la composition.	- 72 -
2.8 Propriétés de AlGaInAs.	- 76 -
2.8.1 Propriétés électriques.	- 76 -
2.8.2 Propriétés optiques.	- 79 -
2.8.3 Comparaison entre les composés AlGaInAs et GaInAsP.	- 82 -
2.8.3.1 Barrières Schottky.	- 84 -
2.8.3.2 Discontinuité des niveaux d'énergie.	- 85 -
2.9 Interfaces de type I et de type II.	- 89 -
2.10 Dispositifs opto et microélectroniques à base de (AlGaInAs).	- 91 -
2.10.1 Lasers.	- 91 -
2.10.2 Modulateurs.	- 93 -
2.10.3 Guides d'onde et photodétecteurs.	- 93 -
2.10.4 Transistors.	- 94 -
2.11 Conclusion.	- 96 -

2 LA FAMILLE QUATERNAIRE AlGaInAs.

2.1 La structure cristalline.

Le matériau quaternaire AlGaInAs est un alliage possédant un seul élément (As) de la colonne V du tableau de la classification périodique des éléments, les trois autres éléments (Al, Ga et In) appartenant à la colonne III.

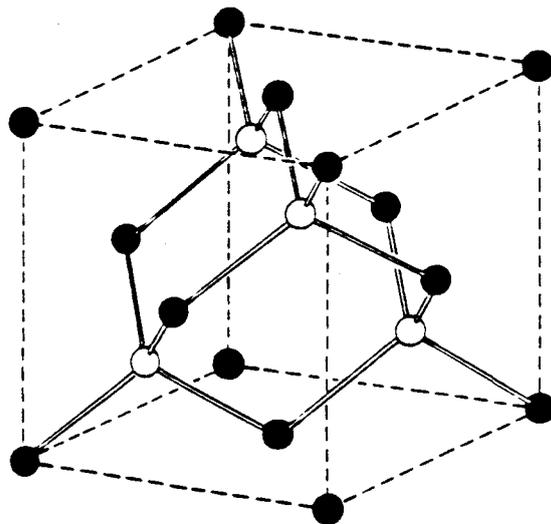


Fig 19 : La structure Zinc-blende, constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées.

La structure cristalline de ce matériau est de type Zinc Blende (fig 19). Elle est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/3$ (a étant le paramètre de maille), c'est à dire d'un quart de la

diagonale [111] du cube. L'un des réseaux contient l'élément V et l'autre les éléments III qui se partagent le même site cristallographique. Les plans atomiques parallèles et perpendiculaires à la direction de croissance [100] contiennent donc exclusivement des éléments III ou des éléments V.

2.2 Le domaine de composition de l'alliage.

En théorie, le quaternaire AlGaInAs peut prendre toutes les compositions entre les trois binaires limites AlAs, GaAs et InAs, également de structure Zinc Blende [1]. Le matériau se note alors $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ où $0 \leq x, y \leq 1$ (fig.20).

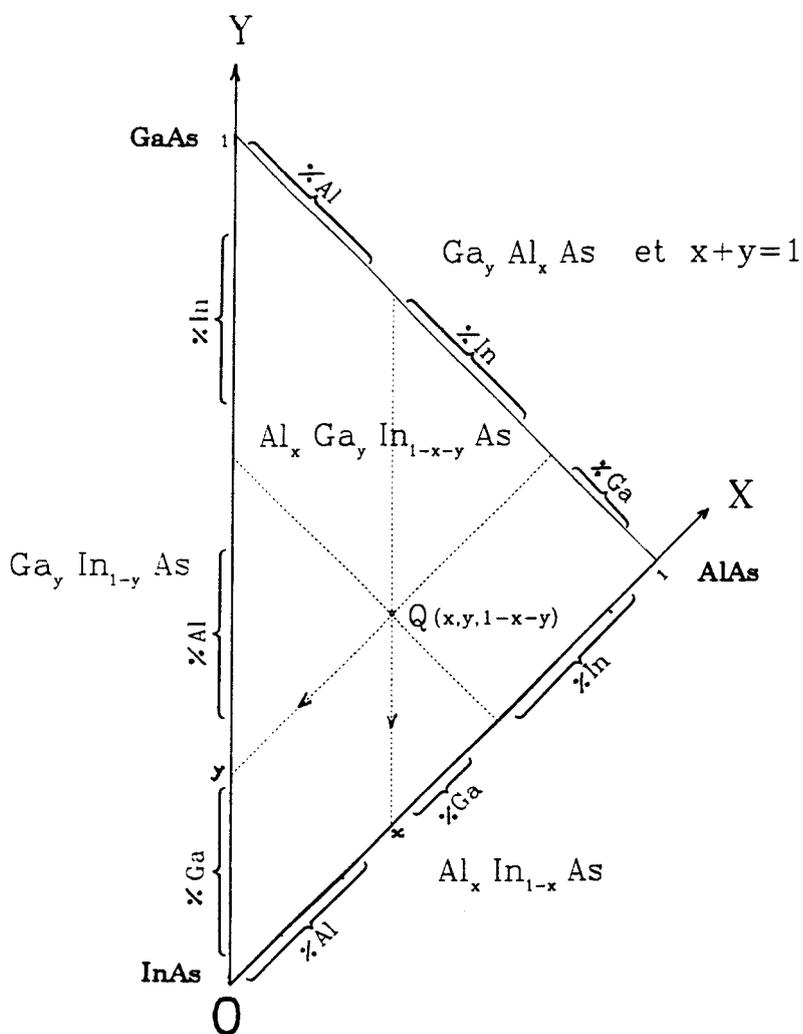


Fig 20 : Domaine de composition de l'alliage quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ dans le repère $(0, x, y)$.

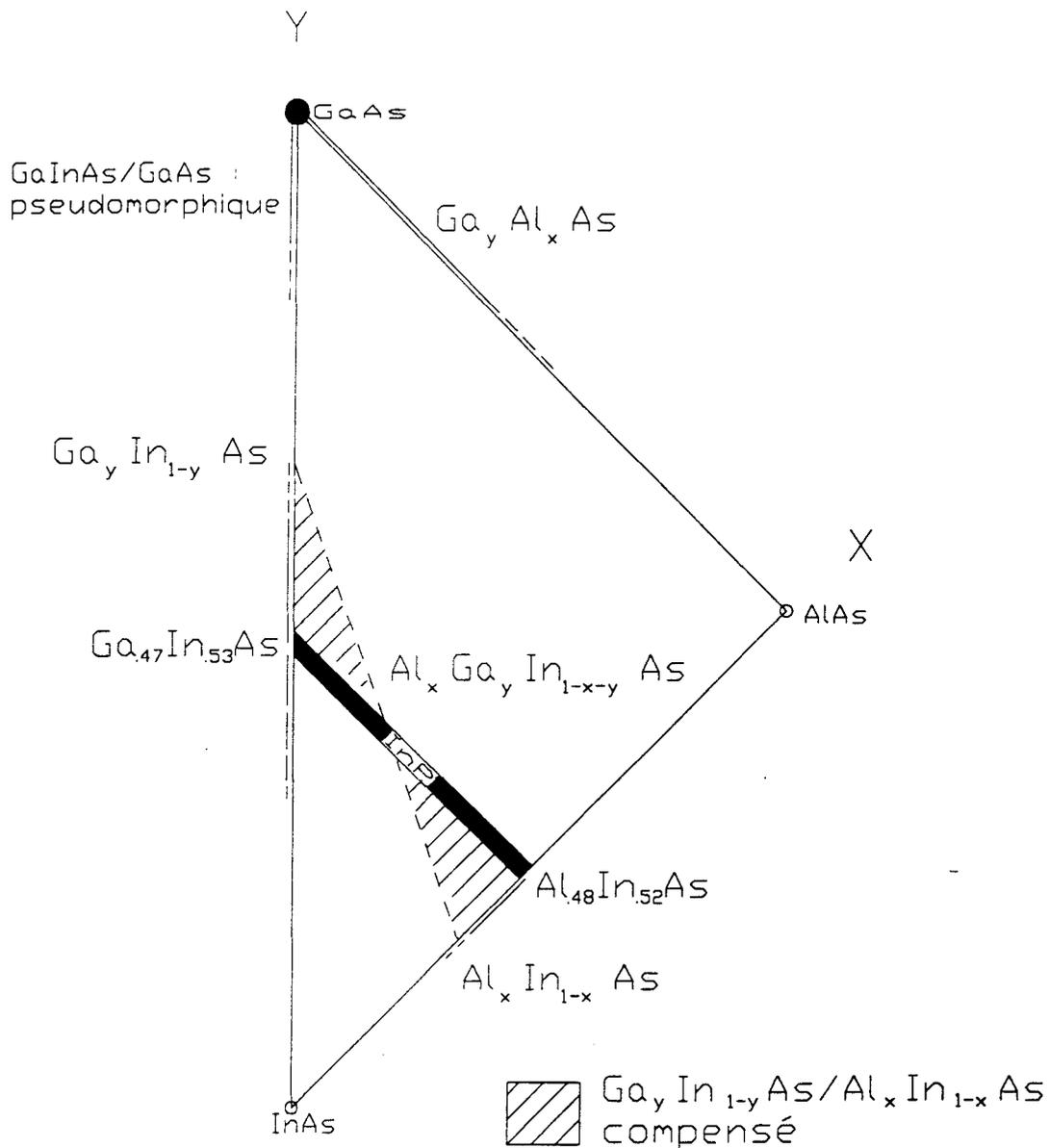


Fig 21 : Représentation, dans le plan (x,y), des différentes compositions de la famille AlGaInAs pouvant être épitaxiées à l'accord de maille ou en couches contraintes sur les substrats InP et GaAs.

En pratique, la technique épitaxiale impose le choix d'un substrat approprié, au paramètre de maille adapté à la croissance de l'alliage. Ces substrats sont ceux les plus couramment utilisés dans la technologie des III-V : le GaAs et l'InP (fig 21).

2.2.1 Epitaxie sur GaAs.

Les binaires GaAs et AlAs ayant un paramètre de maille voisin (respectivement 5,653 et 5,661 Å [2][3][4]), la gamme complète de ternaires $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ($0 \leq x \leq 1$) peut être crue sur substrat GaAs sans problème majeur lié au désaccord de maille. Le désaccord de AlAs sur GaAs est seulement de $1,4 \cdot 10^{-3}$ [5]. C'est en partie pour cette raison que ce système, le premier exploité dans les III-V, a été le plus étudié et fournit encore le plus d'applications technologiques, aussi bien en opto. qu'en micro-électronique. Plus récemment, des couches quantiques contraintes GaInAs/GaAlAs sur substrat GaAs ont offert de nouvelles perspectives dans la réalisation de diodes lasers pour le pompage optique à 980nm [6] et de transistors de type MODFET [7].

2.2.2 Epitaxie sur InP.

Sur InP, substrat le plus utilisé dans le cadre de cette étude, et pour différents rapports Al/Ga, l'alliage couvre toutes les compositions comprises entre les deux ternaires limites GaInAs et AlInAs. La gamme de longueur d'onde est donc encore plus large que celle de la famille GaInAsP/InP. La figure 22 montre ces domaines d'énergie en fonction des différents paramètres de maille.

Toujours en raison des valeurs proches des paramètres de maille de GaAs et AlAs, les pourcentages d'indium des deux ternaires GaInAs et AlInAs à l'accord sur InP sont quasiment identiques (respectivement 53,2% et 52,3%) [8][9]. Cette particularité est extrêmement précieuse pour la croissance de l'alliage AlGaInAs car sans faire varier les paramètres liés à l'arsenic, unique élément V dans son site cristallographique, ni ceux liés à l'indium en proportion presque constante de 53%, il est possible d'obtenir, en contrôlant le rapport Al/Ga, n'importe quelle composition du quaternaire que l'on écrit $(\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z})_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ où $0 \leq z \leq 1$. Cette formule est une des plus employées [10][11][12][13][14], mais elle n'est pas rigoureusement exacte, ce qui explique que l'on trouve également dans la littérature les formules suivantes, plus conformes :

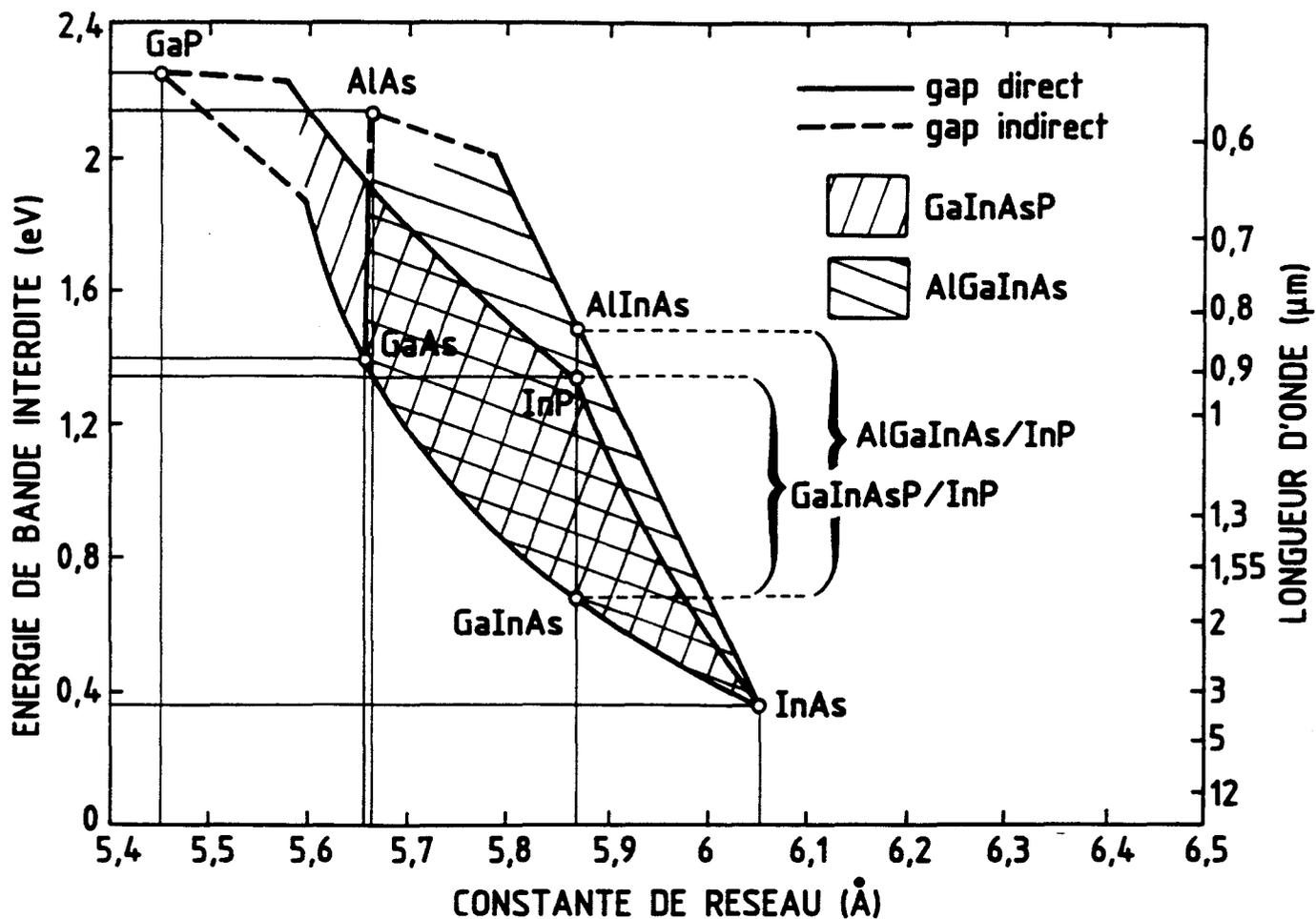


Fig 22 : Energies de bande interdite en fonction du paramètre de maille des quaternaires GaInAsP et AlGaInAs.



avec $0 \leq x, y, u, v, z \leq 1$

Pour nos calculs de composition et de conditions de croissance, le matériau n'étant pas systématiquement accordé, nous utiliserons l'expression générale $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$. Pour la description des propriétés physiques de l'alliage, l'expression $(Al_zGa_{1-z})_{.47}In_{.53}As$ sera suffisante.

Enfin, on notera qu'il est possible d'obtenir des super-réseaux AlInAs/GaInAs par simple commutation des éléments Ga et Al. C'est l'un des avantages de cette famille par rapport au système $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y \leq 1$) car les couples Ga/In et As/P doivent être contrôlés simultanément pour tout changement de composition.

Tout dernièrement, des modulateurs fonctionnant dans la gamme 1500nm utilisent des superréseaux AlInAs/GaInAs contraints compensés, (par exemple $In_{0,49}Ga_{0,51}As/In_{0,60}Al_{0,40}As$), où les désaccords de maille opposés des deux ternaires permettent à la structure complète d'être à l'accord sur InP [23] (fig 21).

2.3 Paramètre de maille de AlGaInAs.

2.3.1 Paramètre et désaccord à température ambiante.

Le paramètre de maille de $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$, en appliquant la loi de Vegard [24], peut être déterminé en fonction de x et de y et des paramètres de maille des trois constituants binaires associés [2][3][4][25] (tableau II-B page 60).

$$a(x, y, 1 - x - y) = x.a(AlAs) + y.a(GaAs) + (1 - x - y).a(InAs) \quad (1)$$

$$= x.5,6605 + y.5,6533 + (1 - x - y).6,0584 \quad (2)$$

$$= 6,0584 - x.0,3979 - y.0,4061 \text{ (en \AA)} = a_c \quad (3)$$

$$a(InP) = 5,8687 \text{ \AA} = a_s \quad (4)$$

le désaccord de maille se note:

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right) = \frac{a(AlGaInAs) - a(InP)}{a(InP)} = \frac{a_c - a_s}{a_s} \quad (5)$$

$$= 0,0323 - 0,0678.x - 0,0690.y \quad (6)$$

2.3.2 Paramètre et désaccord à 900K.

De plus, le paramètre de maille varie en fonction de la température et différents matériaux auront des coefficients d'expansion différents (tableau III-A). Deux paramètres contribuent au désaccord de maille : le désaccord à température de croissance et la différence des coefficients d'expansion thermique. Un bon accord de ces coefficients diminue la variation de désaccord induite par le refroidissement après croissance [26].

Tableau II-A : coefficients d'expansion thermique et paramètres de maille des composés binaires en fonction de la température.

alliage	α [K ⁻¹]	a [Å] à 300°K	a [Å] à 900°K
InP	4,75.10-6	5,8697	5,8870
AlAs	5,20.10-6	5,6605	≈5,6790
GaAs	6,63.10-6	5,6525	5,680
InAs	5,16.10-6	6,057	6,080

La loi de Vegard appliquée aux paramètres de maille à 900K des binaires précédents nous donne la relation:

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = 0,0328 - 0,0681.x - 0,0679.y \quad (7)$$

qui diffère légèrement de l'équation (6).

De (7), on déduit que les ternaires $Al_{0,482}In_{0,518}As$ et $Ga_{0,483}In_{0,517}As$ sont à l'accord sur InP ($\Delta a/a=0$) pendant la croissance à 900K. Les désaccords de maille respectifs de ces matériaux à température ambiante sont respectivement de -400ppm et -1100ppm. Pour obtenir un matériau de bonne qualité cristalline à toute température, on s'efforcera d'approcher l'accord de maille par les désaccords négatifs, essentiellement pour les couches épaisses.

2.4 Mesure du désaccord dans le cas élastique.

Si le désaccord de maille entre couche et substrat est petit et/ou si l'épaisseur de la couche est faible, la différence de paramètre de maille peut être compensée élastiquement par le système. Si l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique ou si le désaccord augmente, la déformation devient plastique et une "partie" du désaccord est rattrapée par des dislocations de désaccord de réseau [27].

Nous limiterons nos calculs au cas élastique, car nous cherchons à obtenir pour nos matériaux le meilleur accord de maille (ou la meilleure compensation) possible.

2.4.1 Désaccord de maille contraint.

Les substrats que nous utilisons sont orientés suivant la direction cristallographique [100]. La méthode de caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer la distance entre les plans atomiques parallèles à la direction de croissance, c'est à dire de mesurer a_c^* , le paramètre de maille contraint perpendiculaire de la couche (fig 23).

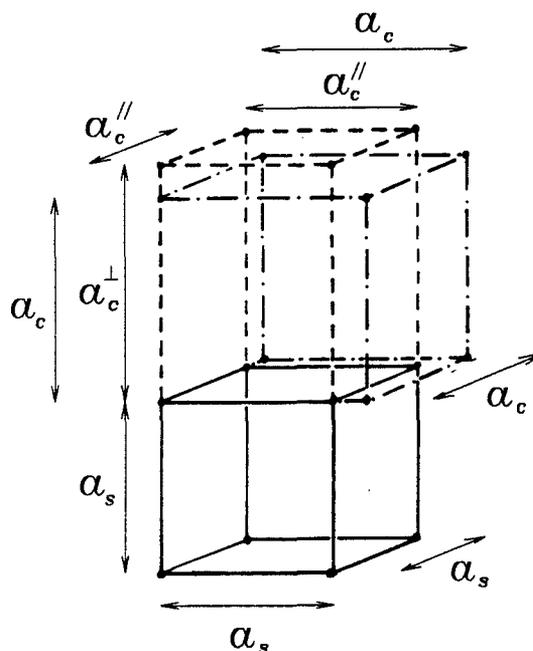


Fig 23 : Déformation quadratique de la maille où a_s est le paramètre de maille du substrat, a_c celui de la couche relaxée et a_c^\perp et a_c^\parallel les paramètres respectivement perpendiculaire et parallèle de la couche contrainte.

En effet, de la relation de Bragg

$$2a_c^+ \sin \theta = \lambda \quad (8)$$

(où $\lambda = 1,540597 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde des rayons X et θ l'angle du faisceau X incident par rapport à la surface),

on extrait la relation:

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_\perp = -\frac{\Delta \theta}{\text{tg} \theta} \quad (9)$$

(où $\Delta \theta$ (en radian...) est l'écart angulaire entre les faisceaux de rayons X réfléchis par la couche et le substrat).

La figure 23 illustre le phénomène de déformation de la couche pour s'adapter au substrat dans le plan de croissance.

On peut donc écrire:

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_\perp = \frac{a_c^\perp - a_s}{a_s} = \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{contraint}} = \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{mesuré}} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_\parallel = \frac{a_c^\parallel - a_s}{a_s} = 0 \quad (11)$$

2.4.2 Désaccord de maille relaxé.

Pour remonter au paramètre de maille relaxé a_c qui correspond à la composition réelle de la couche, on utilise le facteur correctif K [28], utilisé selon Kuphal [29]. $(\Delta a/a)_{\text{relaxé}}$ est le désaccord introduit dans l'équation (5) :

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{relaxé}} = \frac{a_c - a_s}{a_s} = K \cdot \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_\perp = \frac{c_{11}^q}{c_{11}^q + 2 \cdot c_{12}^q} \cdot \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_\perp \quad (12)$$

où les valeurs des constantes élastiques c_{11}^q et c_{12}^q du quaternaire peuvent, elles aussi, être calculées par la loi de Vegard appliquée aux constantes c_{11} et c_{12} des binaires associés.

Le tableau II-B suivant regroupe les valeurs des paramètres de maille, des constantes élastiques et du facteur K des binaires InAs, GaAs et AlAs ainsi que ceux du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ en fonction de x et y .

Tableau II-B : coefficients d'élasticité et constante K des trois binaires et du quaternaire.

matériau	AlAs	GaAs	InAs	AlGaInAs
par. maille (en Å)	5,6605	5,6533	6,0584	$6,0584 - x.0,3979 - y.0,4061$
c_{11} (10^{11} Dyn/cm ²)	12,02	11,88	8,329	$8,329 + x.3,691 + y.3,551$
c_{12} (10^{11} Dyn/cm ²)	5,70	5,38	4,526	$4,526 + x.1,174 + y.0,854$
K	0,513	0,525	0,479	$\frac{8,329 + x.3,691 + y.3,551}{17,38 + x.6,039 + y.5,259}$
réf.	[2]	[2][30]	[27][30]	-

Pour $0 \leq x, y \leq 1$ les valeurs de K , hypothétiques car toutes les compositions de AlGaInAs ne peuvent être épitaxiées sur InP, vérifient $0,47 \leq K \leq 0,53$.

Pour des compositions de $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ proches de l'accord sur InP, on a:

$$x + y \approx 0,47 \quad (13)$$

$$K = \frac{9,998 + x.0,14}{19,852 + x.0,78} \approx \frac{1}{2} \quad (14)$$

On prendra donc 1/2 comme valeur de K pour toutes les compositions du quaternaire proche de l'accord, soit une erreur maximale de 10 ppm pour un désaccord inférieur à 1000 ppm.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{relaxé}} \approx \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{mesuré}} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{mesuré}} = 0,0646 - 0,1356.x - 0,1380.y \quad (16)$$

2.5 Structure de bande

La structure des bandes d'énergie des matériaux semiconducteurs varie en fonction de la direction cristallographique. La figure 24 représente l'énergie des électrons des différentes bandes en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} , le long des directions [100] et [111], ici dans le GaAs [30], un matériau à gap direct comme InAs et InP.

On s'intéresse ici à la bande de conduction la plus basse, la seule active, et aux trois premières bandes de valences dites bandes de trous lourds, de trous légers et de couplage de *spin orbite*. Les bandes de valence présentent toutes un maximum unique en centre de zone Γ (en $\mathbf{k}=0$). Dans le cas du matériau à gap direct, le minimum de la bande de conduction, dans la vallée la plus basse en $\mathbf{k}=0$, coïncide avec le maximum de la bande de valence. La transition de la bande de valence à la bande de conduction (ou vice versa) d'un électron se fait directement par absorption (ou émission) d'un photon sans modification du vecteur d'onde. Dans le cas d'un matériau à gap indirect (fig 25), comme AlAs, GaP et AlP, la vallée X, dans la direction (100), est plus basse que la vallée Γ . La transition d'énergie minimale implique une modification du vecteur d'onde et passe par l'émission (ou l'absorption) d'un phonon pour conserver le moment total. Par conséquent, les transitions indirectes sont moins probables que les transitions directes.

Enfin la connaissance de l'énergie E en fonction de \mathbf{k} permet, par le calcul de la dérivée seconde de E , de connaître la masse effective des électrons dans la bande de valence :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (17)$$

Plus la courbure est grande et plus la masse effective est faible [31].

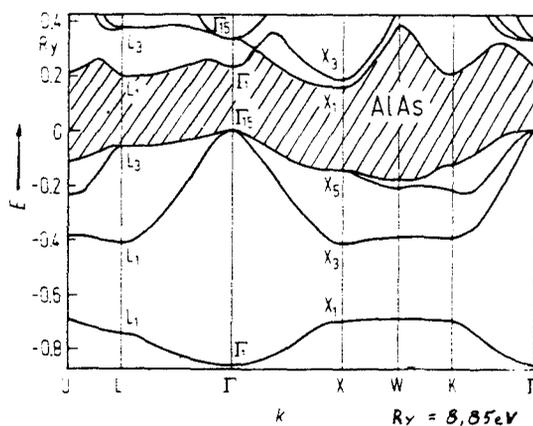
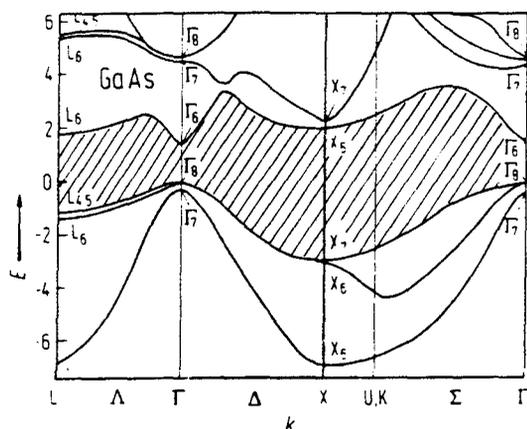


Fig 24 : Structure de bandes d'énergie du GaAs, matériau à gap direct : la vallée Γ est plus basse que les vallées latérales L et X .

Fig 25 : Structure de bandes d'énergie de AlAs, matériau à gap indirect : la vallée X est plus basse que la vallée Γ .

La figure 26 montre l'existence d'une région du triangle de composition où AlGaInAs possède un gap indirect. Pour cette raison, les pourcentages en Al du ternaire GaAlAs sont rarement supérieurs à 45%. Quant au quaternaire AlGaInAs sur InP, son gap est direct sur toute la gamme.

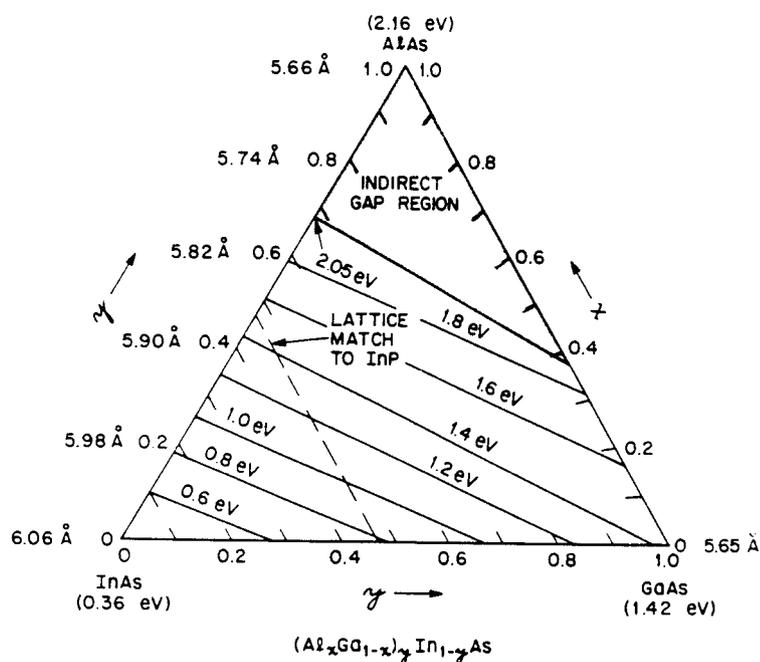


Fig 26 : Domaine de composition de AlGaInAs. Les lignes pleines matérialisent les énergies directes obtenues par extrapolation linéaire de E_g entre GaInAs et AlInAs. La ligne en pointillés représente le paramètre de maille de InP.

2.6 Energie de bande interdite.

2.6.1 $E_g = f(x,y)$

L'expression de l'énergie de bande interdite E_g du quaternaire $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$ en fonction des coordonnées (x,y) a fait l'objet de nombreuses études. Si les expressions de E_g pour les différentes compositions de trois ternaires GaInAs ([32][33][34][35][36]), AlInAs ([32][37]) et GaAlAs ([2][38][39]) sont relativement bien connues (fig 27 et 28), les expressions décrivant les valeurs

de E_g sur toute la gamme de composition du quaternaire en fonction de x et y sont peu fiables et assez éloignées des valeurs expérimentales mesurées sur des matériaux accordés [40][41]¹ [42][43].

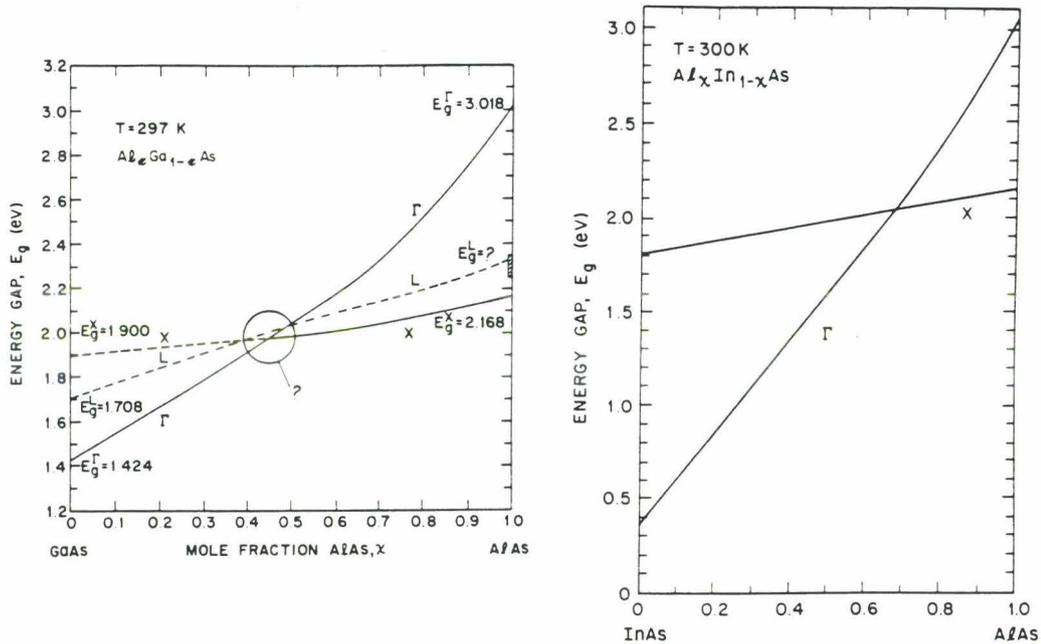


Fig 27 : Gap d'énergie direct Γ et indirect X du matériau $Al_xIn_{1-x}As$ pour x variant de 0 à 1.

Fig 28 : Gap d'énergie direct Γ et indirect X et L de $Al_xGa_{1-x}As$ pour x variant de 0 à 1.

Dans la littérature, la quasi totalité des expressions du gap en fonction de la composition du quaternaire portent sur un matériau à l'accord de maille sur InP. Il est maintenant communément admis [16][17][18][44][45][46] que la valeur de E_g du quaternaire varie linéairement entre les deux ternaires limites $Al_{.477}In_{.523}As$ et $Ga_{.468}In_{.532}As$ (fig 29) et les équations où intervient un terme correctif de cette linéarité n'ont plus cours [13][41][47].

1) Olego et al : expression déduite des trois ternaires limites :

$$E_g(x,y) = 0,360 + 0,629 x + 2,093 y + 0,436 x^2 + 0,577 y^2 + 1,013 x y$$

Pour $(Al_zGa_{1-z})_{0,47}In_{0,53}As$ accordé sur InP, on trouve :

$$E_g(z) = 0,69.z + 0,75 \quad (\text{en eV}) \quad (18)$$

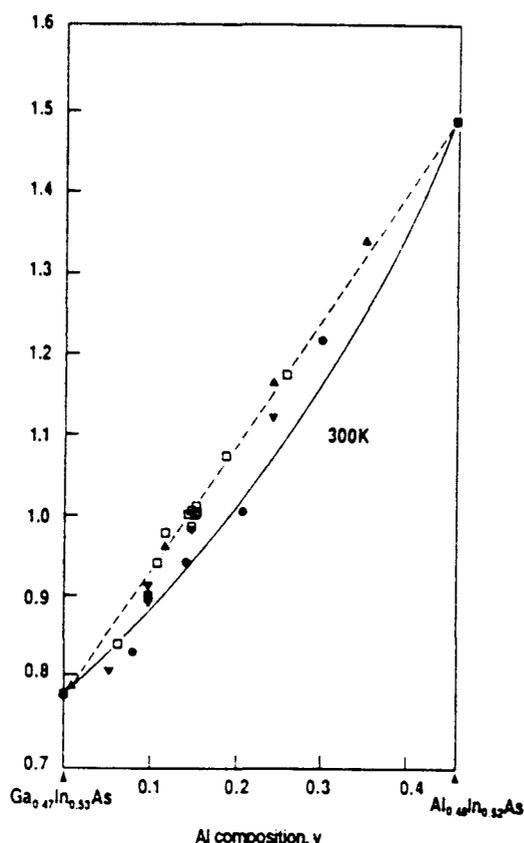


Fig 29 : Mesures des énergies de bande interdite en fonction de la composition en Al de l'alliage $(Al_zGa_{1-z})_{0,47}In_{0,53}As$ extraites des travaux de (•) Olego et al [41], (▼) Masu et al [16], (▲) Fujii et al [44] et (□) Davies et al [4]. La ligne pleine [41] introduit un indice de courbure dans l'expression de $E_g(z)$ et la ligne droite en pointillés est tracée directement à partir des deux ternaires limites à l'accord sur InP.

Les valeurs de E_g de $Ga_yIn_{1-y}As$ et $Al_xIn_{1-x}As$ présentent un écart à la linéarité entre GaAs et InAs, et AlAs et InAs respectivement. Toutefois, autour de $y = 0,468$ et $x = 0,477$, l'expression de l'énergie en fonction de la composition peut être considérée comme linéaire sans qu'il soit introduit d'erreur notable.

Nous calculerons donc la surface plane définie par la droite passant par les points $E_g(Al_{0,477}In_{0,523}As)$ et $E_g(Ga_{0,468}In_{0,532}As)$ et par la tangente à $E_g(y)$ de $Ga_yIn_{1-y}As$ en $y = 0,468$.

a) E_g mesuré à 300 K

$$\text{GaInAs [48]} : \quad E_{g300K}(y) = 0,36 + 0,629.y + 0,436.y^2 \quad (19)$$

$$(E_{g300K}(y))' = 0,63 + 0,872.y \quad (20)$$

$$E_{g300K}(0,468) = 0,7499 \text{ eV} \quad (21)$$

$$(E_{g300K}(0,468))' = 1,0381 \quad (22)$$

$$E_{gTangente}(y) = 1,0381.y + 0,2640 \quad (23)$$

$$\text{AlInAs [9][37][49]} : \quad E_{gTangente}(x) = 0,3467 + 2,29.x \quad (24)$$

Correction de l'ordonnée à l'origine:

$$E_{gTangente}(x) = 2,4633.x + 0,2640 \quad (25)$$

$$\text{donc:} \quad E_{g300K}(x,y) = 0,2640 + 2,4633.x + 1,0381.y \quad (26)$$

b) E_g mesuré à 4 K:

on procède de même avec les équations suivantes:

$$\text{GaInAs} \quad E_{g4K}(y) = 0,4105 + 0,6337.y + 0,475.y^2 \quad (27)$$

$$[33][34][35] : \quad E_{gTangente}(y) = 1,0783.y + 0,3065 \quad (28)$$

AlInAs

$$[9][37] : \quad E_{gTangente}(x) = 2,5252.x + 0,3065 \quad (29)$$

$$\text{donc:} \quad E_{g4K}(x,y) = 0,3065 + 2,5252.x + 1,0783.y \quad (30)$$

La figure 30 représente en ordonnée les transitions de bande interdite directes et indirectes en fonction des rapports centésimaux x et y (et du paramètre de maille a_c) sur tout le domaine de composition du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$.

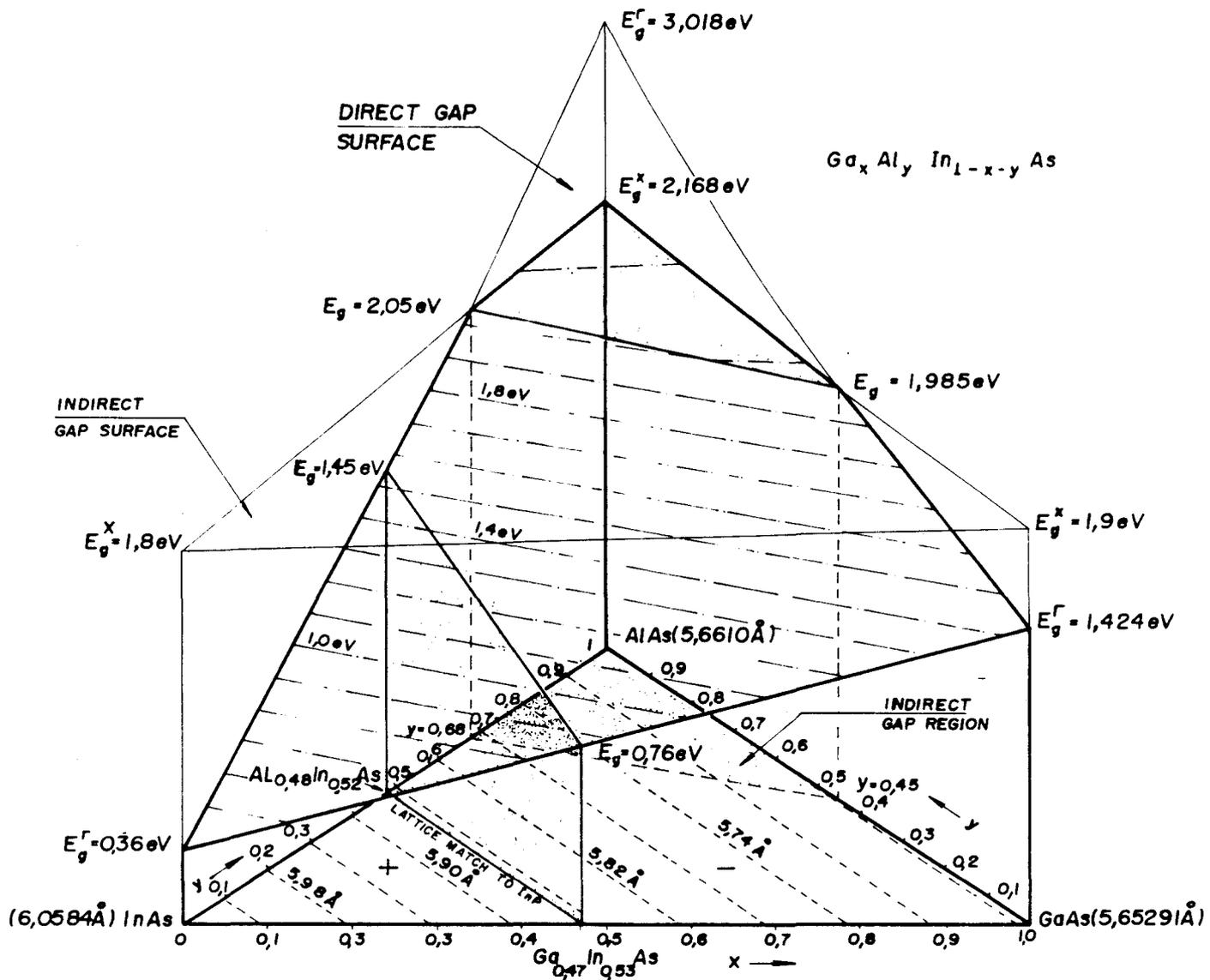


Fig 30 : représentation générale en trois dimensions des compositions et des paramètres de maille de AlGaInAs dans le plan (x,y) et des énergies de gap direct Γ et indirect X en ordonnée verticale (300K).

2.6.2 $E_g = f(x,y,\Delta a/a)$.

La contrainte élastique biaxiale notée ϵ , équivalente au désaccord $\Delta a/a$ relaxé, influence fortement les propriétés optiques et électriques du matériau ainsi que l'énergie de transition de bande interdite. Le gap d'une couche contrainte sera plus petit que celui d'une couche non contrainte si la couche est soumise à une tension biaxiale et plus grand si elle est soumise à une compression biaxiale. Ces facultés sont exploitées dans les structures à puits quantiques contraints compensés. De plus, les mécanismes de recombinaison bande à bande dans ces matériaux font appel, comme l'illustre la figure 31, à des transitions bande de conduction / bande de valence de trous légers ($B_c/B_{v(lh)}$) dans le cas en tension et à des transitions bande de conduction / bande de trous lourds ($B_c/B_{v(hh)}$) dans le cas en compression. La valeur de $dE/d\epsilon$ est donc différente dans les cas en tension et en compression.

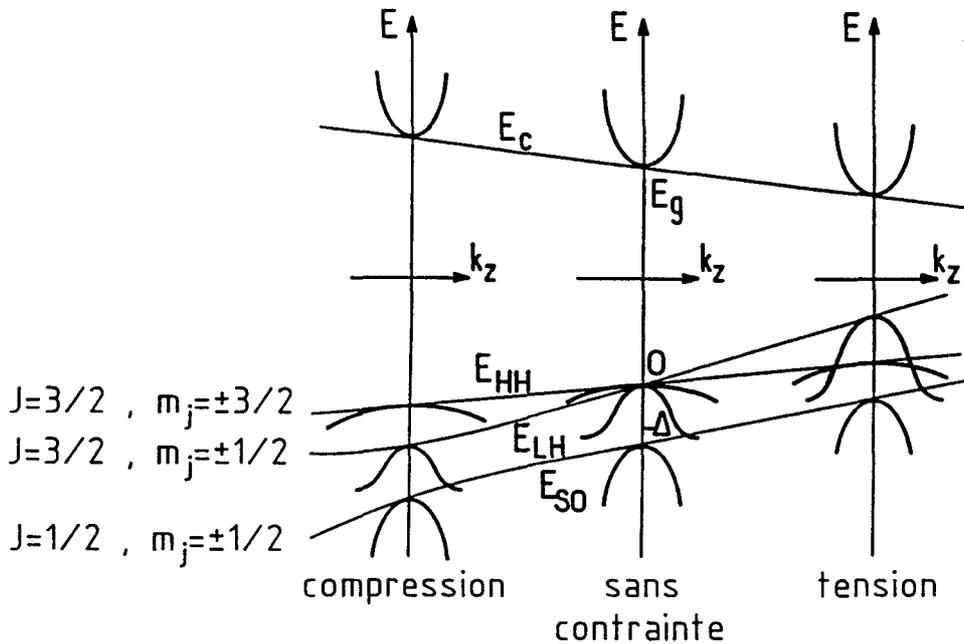


fig 31 : structure des bandes d'énergie dans les cas d'une couche en tension, en compression et non contrainte.

La théorie de Pikus et Bir [50] a été adoptée pour calculer les décalages d'énergie de bande interdite de matériaux semiconducteurs sous contrainte [51][52]. Dernièrement, cette théorie a été utilisée sur les ternaires GaInAs [53] et AlInAs [54] épitaxiés sur InP orienté [100].

Les constantes élastiques de l'alliage quaternaire sont obtenues par interpolation linéaire entre les valeurs des constantes des binaires AlAs, GaAs et InAs. Le décalage des énergies est proportionnel au désaccord de maille de l'alliage. Les expressions sont les suivantes [50] :

$$E_{c-hh} - E_g = \Delta E_{hh} = d_1 \frac{\Delta a}{a} = \left\{ -2m \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) + n \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right\} \cdot \frac{\Delta a}{a} \quad (31)$$

$$E_{c-lh} - E_g = \Delta E_{lh} = d_2 \frac{\Delta a}{a} = \left\{ -2m \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) - n \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right\} \cdot \frac{\Delta a}{a} \quad (32)$$

Dans les deux équations, on néglige les termes supérieurs au premier ordre de la contrainte. Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau suivant où les C_{ij} sont les coefficients d'élasticité, $\partial E/\partial p$ le coefficient de pression hydrostatique, m le potentiel de déformation hydrostatique et n le potentiel de cisaillement. Les termes m et $\partial E/\partial p$ vérifient la relation:

$$m = -\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \frac{\partial E}{\partial p} \quad (33)$$

Tableau II-C: constantes physiques des matériaux AlAs, GaAs et InAs.

matériau	AlAs	GaAs	InAs
par. maille (Å)	5,6605	5,6533	6,0584
C_{11} (10^{11} Dyn/cm ²)	12,02	11,88	8,329
C_{12} (10^{11} Dyn/cm ²)	5,70	5,38	4,526
$\partial E/\partial p$ (10^{-11} eV/Dyn cm ²)	1,020	1,150	1,000
m (eV)	-7,96	-8,68	-5,79
n (eV)	-1,5	-1,7	-1,8
réf.	[2]	[2][27]	[27]

Tout calcul fait, on obtient donc une relation:

$$(E_g)_{relaxé} = f((E_g)_{contraint}, (\Delta a/a)_{contraint}) \quad (34)$$

de la forme:

$$(E_g)_{contraint} = (E_g)_{relaxé} + \frac{d}{2}(\Delta a/a)_{contraint} \quad (35)$$

où $d = d_1$ dans le cas en compression et $d = d_2$ dans le cas en tension.

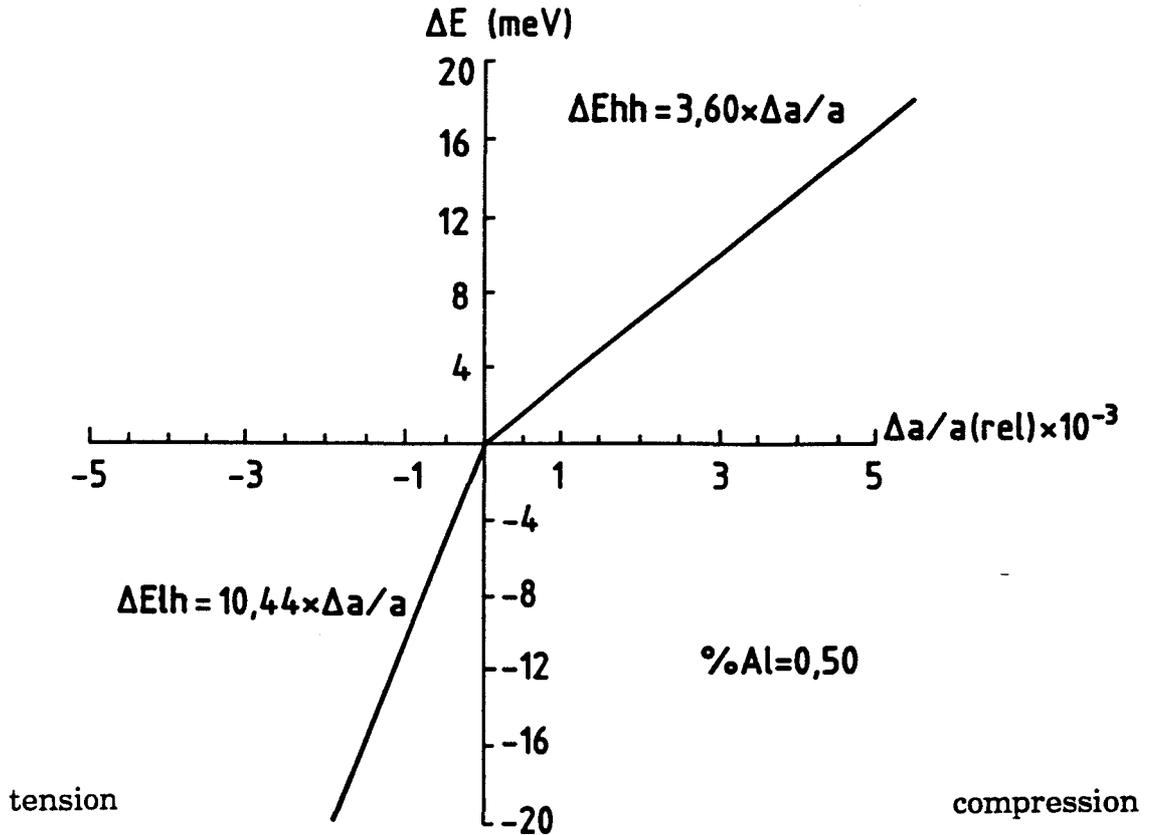


Fig 32 : valeurs de ΔE_{lh} et de ΔE_{hh} en fonction de $\Delta a/a_{relaxé}$

La figure 32 représente le décalage en énergie en fonction du désaccord de maille relaxé pour le quaternaire de composition $(Al_{0,5}Ga_{0,5})_{0,47}In_{0,53}As$. On obtient : $\Delta E_{lh} = 3,60 \cdot \Delta a/a$ et $\Delta E_{hh} = 10,44 \cdot \Delta a/a$.

Des relations (6),(26) et (30), et en inversant le système d'équation, on obtient les relations suivantes:

$$\text{à } 300\text{K} \quad \begin{cases} x = 0,6922.(Eg_{300K})_{\text{relaxé}} + 10,4135.\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{relaxé}} - 0,5191 \\ y = -0,6791.(Eg_{300K})_{\text{relaxé}} - 24,7100.\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{relaxé}} + 0,9774 \end{cases} \quad (36)$$

et

$$\text{à } 4\text{K} \quad \begin{cases} x = 0,6816.(Eg_{4K})_{\text{relaxé}} + 10,6512.\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{relaxé}} - 0,5529 \\ y = -0,6687.(Eg_{4K})_{\text{relaxé}} - 24,9432.\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{relaxé}} + 1,0106 \end{cases} \quad (37)$$

et des relations (16),(35),(36) et (37), on obtient finalement :

$$\text{à } 300\text{K} \quad \begin{cases} x = 0,6922.(Eg_{300K})_{\text{contraint}} + \left(5,2068 - \frac{d}{2}\right).\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{contraint}} - 0,5191 \\ y = -0,6791.(Eg_{300K})_{\text{contraint}} - \left(12,3550 - \frac{d}{2}\right).\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{contraint}} + 0,9774 \end{cases} \quad (38)$$

et

$$\text{à } 4\text{K} \quad \begin{cases} x = 0,6816.(Eg_{4K})_{\text{contraint}} + \left(5,3256 - \frac{d}{2}\right).\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{contraint}} - 0,5529 \\ y = -0,6687.(Eg_{4K})_{\text{contraint}} - \left(12,4716 - \frac{d}{2}\right).\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{contraint}} + 1,0106 \end{cases} \quad (39)$$

Les valeurs de d changent peu en fonction du pourcentage d'aluminium. On prend donc, dans un premier temps $d_1=3,60\text{eV}$ et $d_2=10,44\text{eV}$ exprimés pour $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ pour calculer $(x,y) = f(E_g, \Delta a/a)$. d_1 et d_2 peuvent alors être calculés précisément et réintroduits dans les équations (38) et (39) pour affiner les valeurs de x et y .

2.6.3 $E_g = f(T)$.

L'énergie de bande interdite en fonction de la température vérifie l'équation de la forme générale suivante, dite équation de Varshni [36] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2(T + \beta)^{-1} \quad (40)$$

où $E_g(0)$ est le gap à 0 K, α est un paramètre empirique d'environ 5.10^{-4} eV/K et β est également un paramètre empirique souvent proche de la température de Debye. L'expression de la variation de E_g en fonction de la température est extrêmement utile car elle représente approximativement la variation d'énergie d'émission des lasers en fonction de la température. Le tableau II-D suivant rassemble les données disponibles sur les composés de la famille AlGaInAs [31][55].

Tableau II-D : Variation de l'énergie de bande interdite en fonction de la température.

matériau	$E_g(0K)$ en eV	$E_g(300K)$ en eV	$E_g = f(T \text{ en K})$ en eV
AlAs	2,239	2,163	$2,239 - 6,0.10^{-4} \cdot T^2(T+408)^{-1}$
GaAs	1,519	1,424	$1,519 - 5,405.10^{-4} \cdot T^2(T+204)^{-1}$
InAs	0,420	0,360	$0,420 - 2,50.10^{-4} \cdot T^2(T+75)^{-1}$
InP	1,421	1,351	$1,421 - 3,63.10^{-4} \cdot T^2(T+162)^{-1}$
AlInAs	1,511	1,45	$1,511 - 3,4.10^{-4} \cdot T^2(T + 200)^{-1}$
GaInAs	0,8111	0,750	$0,8111 - 3,4.10^{-4} \cdot T^2(T + 200)^{-1}$
$(Al_xGa_{1-x})_{0,47}In_{0,53}As$	-	$0,70.z + 0,75$	$(0,81+0,7z) - 3,4.10^{-4} \cdot T^2(T + 200)^{-1}$

2.7 Méthode de variation de la composition.

Les systèmes d'équations $(x,y) = f(E_g, \Delta a/a)$ calculés précédemment sont importants pour la croissance des composés AlGaInAs. En fonction des résultats de double diffraction de rayons X et de photoluminescence obtenus sur une couche de calibration, il est possible de corriger les paramètres de croissance et d'épitaxier un matériau à l'accord de maille ($\Delta a/a < 5.10^{-4}$) et émettant par photoluminescence à la longueur d'onde voulue.

Comme on l'a déjà vu, les éléments Al, Ga et In se partagent le même site cristallographique du cristal. Lors de la décomposition des organométalliques correspondant, respectivement TMAI, TMGa et TMIIn, il y a compétition entre ces éléments pour l'incorporation dans ce site cristallin.

La cinétique de surface comparée des éléments III de l'alliage AlGaInAs n'a pas fait l'objet d'une étude spécifique à notre connaissance. Mais l'expérience montre que les vitesses d'incorporation de ces éléments sont très voisines. La concentration d'un élément dans la phase solide est proportionnelle à la concentration de cet élément dans la phase gazeuse, c'est à dire qu'elle est proportionnelle au débit (donné en $\mu\text{mol/s}$) d'organométallique dans le flux vecteur d'hydrogène.

Si le débit d'un organométallique est diminué, le métal correspondant sera moins incorporé dans le cristal et libérera des sites cristallographiques en faveur des deux autres éléments: ces derniers entrent dans les sites libérés en proportion de leur concentration dans la phase gazeuse.

Exemple: (fig.33) un quaternaire AlGaInAs Q_1 possède 50% de In, 25% de Ga et 25% de Al. Il y a deux fois plus de In que de Ga. Autrement dit, dans le système restreint à (In, Ga) il y a 2/3 de In et 1/3 de Ga. Si l'on diminue le débit de TMAI, l'intégration moindre de Al libère des sites où entrent In et Ga dans ces proportions.

Dans cet exemple, les modifications opérées sur le taux de Al (augmentations ou diminutions) se traduisent par les variations de la composition du quaternaire matérialisées par le segment de droite D_A , lieu des points où les proportions (2/3, 1/3) sont vérifiées. Cette droite passe par Q_1 ($\text{Al}_{.25}\text{Ga}_{.25}\text{In}_{.25}\text{As}$) et par les compositions AlAs où il y a 100% de Al et $\text{Ga}_{1/3}\text{In}_{2/3}\text{As}$ où il y a 0% de Al.

On montre de la même façon que toute variation de In ou de Ga sera matérialisée par des segments de droites respectivement D_I et D_G .

Ceci étant admis, on voit que pour passer de la composition $Q_1(x_1, y_1, z_1)$, issue de la dernière expérience, à la composition $Q_2(x_2, y_2, z_2)$ désirée, il existe plusieurs chemins possibles, mais tous empruntant les droites D_A, D_G ou D_I . On constate en effet (fig.34) que pour changer de composition, il faut modifier au minimum deux paramètres, c'est à dire suivre deux segments de droites, l'un partant de Q_1 et l'autre aboutissant à Q_2 , et ayant pour intersection Q_0 .

Dans l'exemple de la figure 33, le débit de TMAI sera abaissé de manière à passer de Q_1 à Q_0 puis, de même, le débit de TMGa pour passer de Q_0 à Q_2 . En modifiant les débits des deux autres couples d'organométalliques (TMAI, TMIIn) et (TMIIn, TMGa), les chemins $Q_1/Q'_0/Q_2$ et $Q_1/Q''_0/Q_2$ sont respectivement empruntés (fig 34). Si l'on modifiait trois paramètres, il y aurait alors une infinité de solutions. Le choix serait arbitraire et le contrôle délicat.

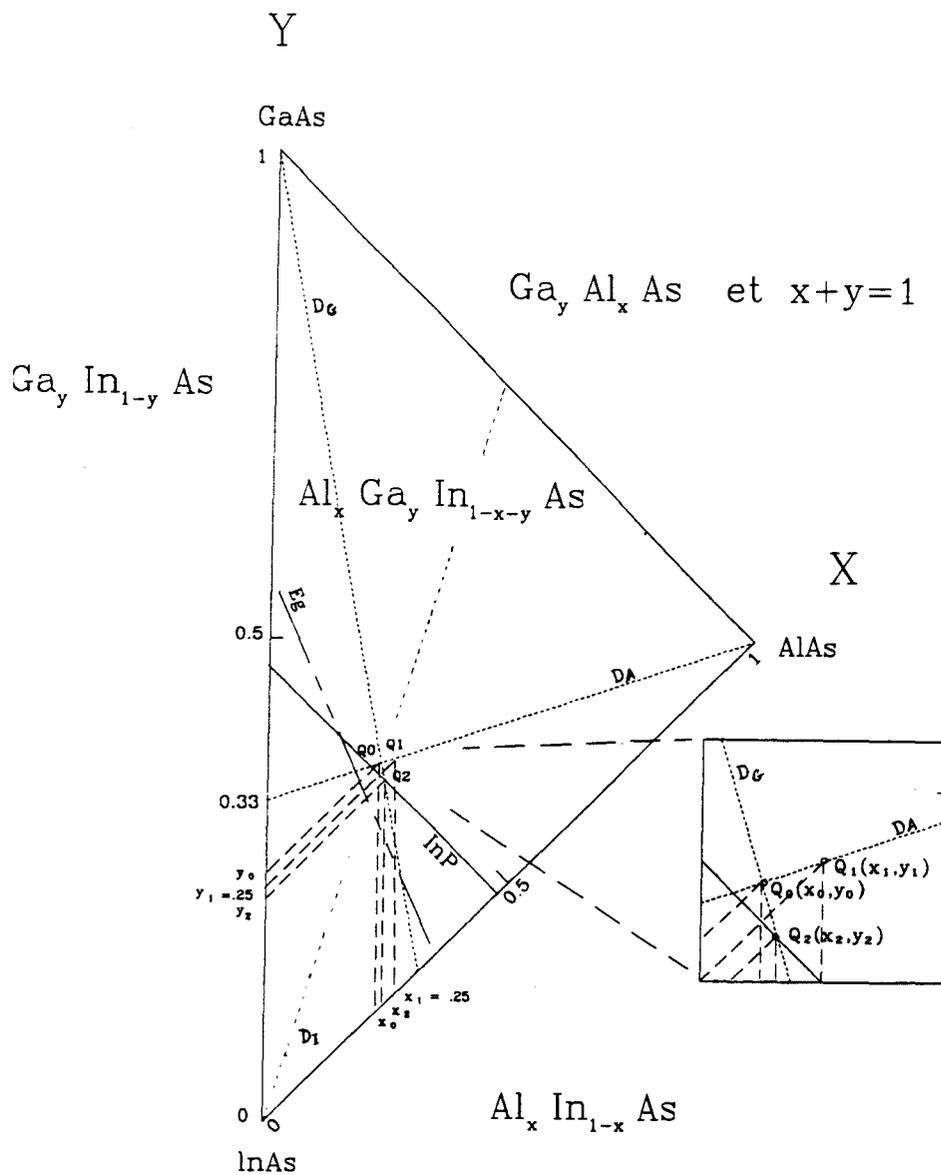


Fig 33 : représentation, dans le plan (x,y) de composition de l'alliage $\text{Al}_x \text{Ga}_y \text{In}_{1-x-y} \text{As}$, du quaternaire de calibration Q_1 et du quaternaire final Q_2 , après deux corrections suivant les droites D_A et D_G d'intersection Q_0 .

En corrigeant les débits f_1 de TMAI et f_2 de TMGa, on obtient les expressions suivantes:

$$f_{11}(TMAI) = f_1 \cdot \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{1 - x_1 - y_1}{1 - x_2 - y_2}$$

$$f_{21}(TMGa) = f_2 \cdot \frac{y_2}{y_1} \cdot \frac{1 - x_1 - y_1}{1 - x_2 - y_2}$$
(41)

où f_{11} et f_{21} sont les flux corrigés de TMAI et TMGa respectivement.

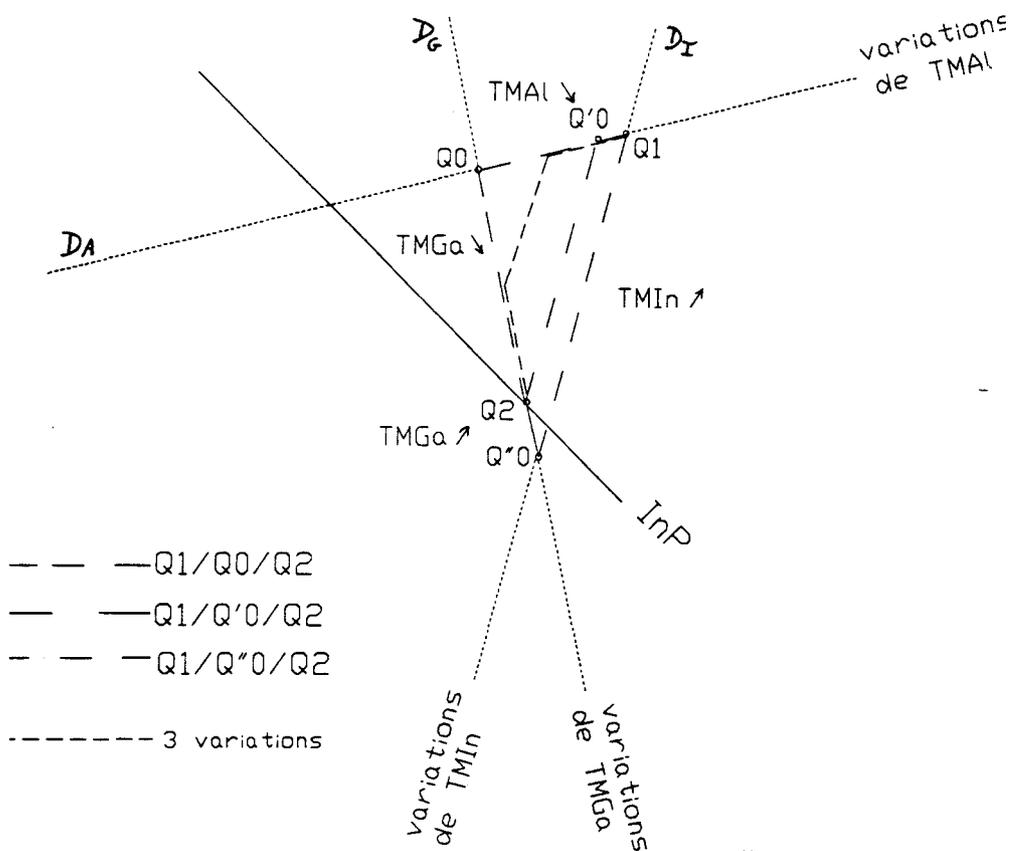


Fig 34 : représentation, suivant les droites D_I , D_G et D_A , des chemins possibles pour corriger la composition de Q_1 et obtenir Q_2 .

En appliquant le même raisonnement aux autres couples d'organométalliques (TMAI/TMIIn et TMIIn/TMGa), on obtient :

$$f_{12}(TMAI) = f_1 \cdot \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}$$

$$f_{32}(TMIn) = f_3 \cdot \frac{1 - x_2 - y_2}{1 - x_1 - y_1} \cdot \frac{y_1}{y_2} \quad (42)$$

et

(f_3 : débit de TMIn)

$$f_{33}(TMIn) = f_3 \cdot \frac{1 - x_2 - y_2}{1 - x_1 - y_1} \cdot \frac{x_1}{x_2}$$

$$f_{23}(TMGa) = f_2 \cdot \frac{y_2}{y_1} \cdot \frac{x_1}{x_2} \quad (43)$$

Comme on le voit, la modification des rapports de flux d'organométalliques permet d'ajuster la composition de l'alliage. Toutefois, la vitesse de croissance n'est pas rigoureusement conservée après cette correction. En toute rigueur, dans l'exemple du couple (TMAI/TMGa) de l'équation (41) :

$$f_1 + f_2 + f_3 \neq f_{11} + f_{21} + f_3 \quad (44)$$

Lorsqu'une certaine précision sur la vitesse de croissance s'avère nécessaire, il faut multiplier chaque valeur de débit par un facteur correctif égal au rapport des deux totaux de l'équation (44), ce qui impose de modifier les trois débits d'organométalliques et non plus seulement deux. Plus simplement, il est possible de compenser la variation de vitesse en adaptant le temps de croissance.

Toutes ces options de calcul ont fait l'objet d'un programme de calcul, grâce auquel il est possible, connaissant l'un quelconque de ces couples de paramètres, d'accéder aux deux autres :

$$(x, y) \leftrightarrow (E_g, \Delta a/a) \leftrightarrow (T^{ure}(TMX_1), T^{ure}(TMX_2))$$

2.8 Propriétés de AlGaInAs.

2.8.1 Propriétés électriques.

Les propriétés électriques mesurées sur les matériaux de la famille (Al-Ga)InAs sont résumées dans le tableau suivant, comparées à celle de l'InP.

Tableau II-E : mobilités (état de l'art), résiduels, énergies intervallées $\Delta E_{\Gamma L}$ et vitesses de dérive de quelques matériaux semiconducteurs.

Matériau :	GaInAs	AlInAs	InP	GaAs
$n_{300K} \text{cm}^{-3}$	$1 \cdot 10^{15}$	$\approx 10^{16}$	$2 \cdot 10^{15}$	
$\mu_{300K} \text{cm}^2/\text{Vs}$	13800	≈ 2200	5000	8500
$n_{77K} \text{cm}^{-3}$	$1 \cdot 2 \cdot 10^{15}$	10^{16}		
$\mu_{77K} \text{cm}^2/\text{Vs}$	70000	≈ 2000	70000	100000
$\Delta E_{\Gamma L}$ (eV)	0,55		0,6	0,30
V_p (cm/s)	$2,4 \cdot 10^7$		$2,2 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$
réf.	[77]	[77][§3-18]	[§1-3]	[§3-1]

La mobilité μ des porteurs est fondamentale pour le fonctionnement des transistors et se trouve limitée par les mécanismes de diffusion dans le semiconducteur. Elle dépend des interactions entre les électrons et les imperfections du cristal : diffusion par des impuretés ionisées ($\mu \propto T^{3/2}$), par des effets d'alliage, surtout dans les composés ternaires et quaternaires, et par les vibrations du réseau (phonons optiques) ($\mu \propto T^{-2}$). Le dernier mécanisme domine à température ambiante tandis que les deux premiers limitent la mobilité essentiellement à basse température.

Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les électrons acquièrent une certaine énergie, ce qui ajoute une composante de vitesse de dérive V_d à leur vitesse aléatoire due à l'agitation thermique (fig 35). Sous des champs électriques faibles, la vitesse de dérive varie linéairement avec le champ appliqué, car les électrons restent confinés dans le bas de la bande de conduction de la vallée Γ .

Au delà d'un certain champ critique E_c variable selon le matériau, les électrons acquièrent l'énergie suffisante $\Delta E_{\Gamma L}$ pour passer dans la vallée L (fig 36). La vitesse de dérive décroît rapidement à partir de la valeur maximale atteinte appelée vitesse pic (V_p).

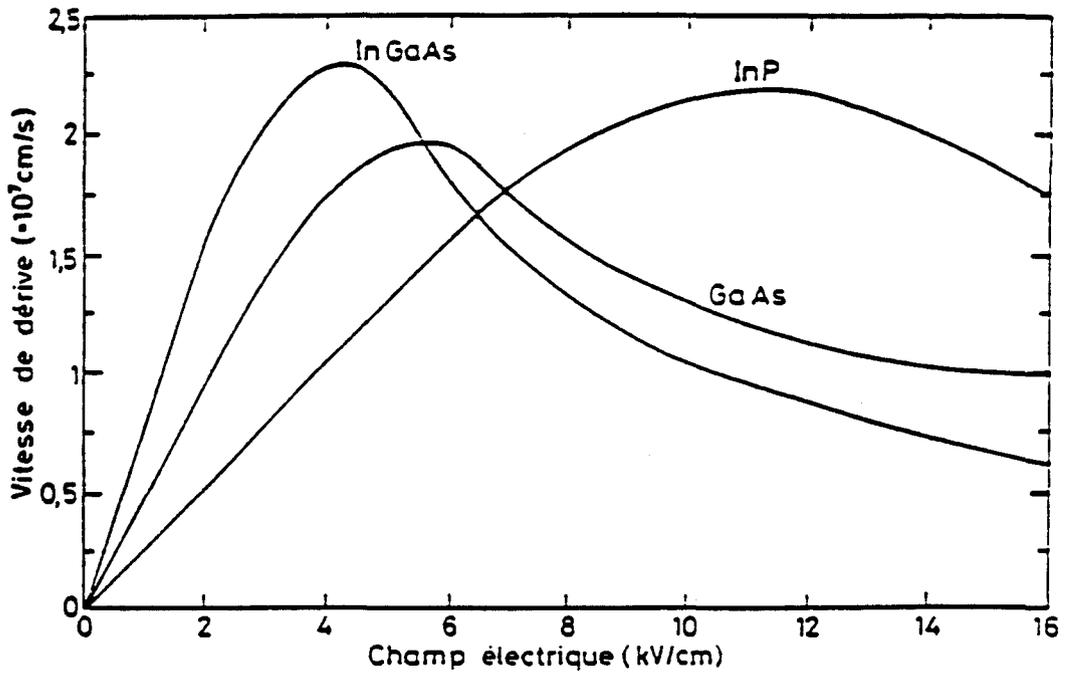


Fig 35 : Vitesse de dérive des électrons en fonction du champ électrique pour GaInAs, InP et GaAs.

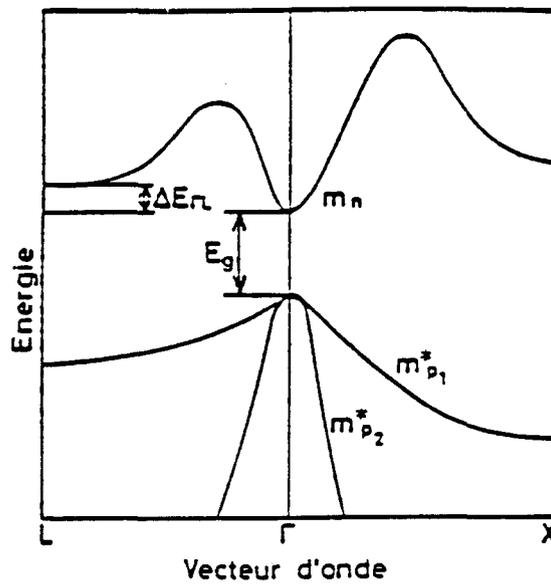


Fig 36 : Structure de bande schématique du GaInAs.

La courbure de la vallée L étant plus faible, les électrons transférés dans cette vallée ont une masse effective plus grande ce qui contribue, avec les mécanismes de diffusion par phonon optique, à la diminution de la vitesse de dérive des électrons.

On conçoit donc l'importance d'un matériau qui, comme GaInAs, possède un fort rayon de courbure de la vallée Γ et une distance en énergie intervallée ΔE_{TL} plus élevée.

2.8.2 Propriétés optiques.

L'indice de réfraction des composés III-V est un paramètre fondamental pour définir la configuration des hétérostructures de dispositifs optoélectroniques tels que lasers, photodétecteurs, guides d'onde et modulateurs. Les indices de réfractons des composés binaires sont maintenant bien connus, mais les études concernant les ternaires et quaternaires sont plus rares, surtout pour les alliages à base d'aluminium.

Krauser et al [56] ont effectué en 1987 les premières mesures d'indices sur guide d'onde $Al_{.48}In_{.52}As$ accordé sur InP. Ils utilisent le modèle d'oscillateur simple de Wemple et DiDomenico [57]. Ce modèle semi-empirique repose sur des observations expérimentales. Les indices mesurés en dessous de l'énergie de bande interdite peuvent être ajustés dans une large gamme d'énergie à l'aide d'une expression de la forme :

$$n^2 = 1 + \{E_o E_d / [E_o^2 - (hv)^2]\} \quad (45)$$

où E_o est l'énergie de l'oscillateur et E_d , l'énergie de dispersion. E_o et E_d sont des énergies à déterminer par ajustement des résultats expérimentaux.

Ce modèle a été appliqué aux composés binaires puis ternaires (GaAlAs, GaInP et GaInAs) et quaternaires (GaInAsP) avec un certain succès.

Pour Krauser et al, l'interpolation linéaire des énergies E_o et E_d des binaires limites AlAs et InAs conduit, pour $Al_{.48}In_{.52}As$, à des valeurs d'indices plus faibles que les valeurs expérimentales. Les expressions corrigées d'ordre 2 de ces paramètres en fonction de x, le pourcentage d'aluminium de $Al_xIn_{1-x}As$, sont :

$$E_o = 1,5 + 3,62 x - 0,42 x^2 \quad (46)$$

$$E_d = 16,2 + 26,54 x - 9,09 x^2 \quad (47)$$

L'indice de réfraction du matériau accordé sur InP ($x = 0,48$) en fonction de la longueur d'onde est de la forme :

$$n^2 = 1 + 84,28 / (9,86 - (hv)^2) \quad (48)$$

Nojima et Asahi [58] ont effectué des mesures de réflectances sur des structures à multipuits quantiques GaInAs/AlInAs et ont montré que le même modèle d'oscillateur est valide pour ces structures. Par interpolation linéaire entre les deux ternaires AlInAs et GaInAs, les paramètres E_o et E_d prennent les expressions :

$$E_o = 1,061 z + 2,02 \quad (49)$$

$$E_d = 6,336 z + 20,9 \quad (50)$$

où $0 \leq z \leq 1$ dans $(Al_zGa_{1-z})_{0,48}In_{0,52}As$.

Pour $Al_{0,48}In_{0,52}As$ ($z=1$), l'indice de réfraction vérifie la relation :

$$n^2 = 1 + 83,91 / (9,49 - (hv)^2) \quad (51)$$

proche de la relation (48).

Ces indices sont représentés figure 37 en fonction de la composition en aluminium.

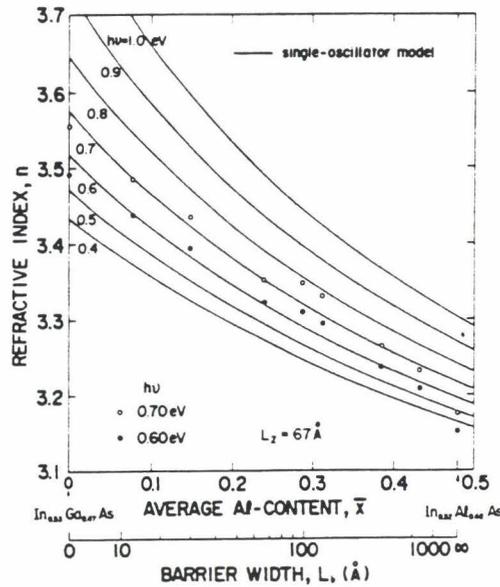


Fig 37 : indices de réfraction en fonction du pourcentage moyen de Al dans les multipuits quantiques AlInAs/GaInAs, c'est à dire en fonction de la largeur de la barrière [58]. Les lignes représentent les indices calculés au moyen de l'équation (45).

Moseley et al [59] ont calculé par interpolation les indices de réfraction de leur matériau quaternaire AlGaInAs (fig 38) en utilisant le modèle de l'oscillateur simple modifié de Afromowitz [60] qui prend en compte la dispersion accrue au voisinage de l'énergie de bande interdite. Ces résultats sont très proches des mesures précédentes.

Greene et al [61] reprennent le premier modèle d'oscillateur mais avec des expressions corrigées de E_g , E_o et E_d . Selon ces auteurs et contrairement à ce qu'obtiennent Nojima et Asahi, il y a écart à la linéarité de ces paramètres entre les deux ternaires limites. Leur valeur de E_g est proche de celle de Olego et al, ce que pourtant aucun autre auteur n'a confirmé depuis 1982 (Cf chap. 2.6.1).

Pour $Ga_{.47}In_{.53}As$, selon Nojima et Asahi, les valeurs de E_o et E_d des expressions (49) et (50) prisent pour $z=0$ donnent dans l'équation (45) :

$$n^2 = 1 + 42,22 / (4,08 - (hv)^2) \quad (52)$$

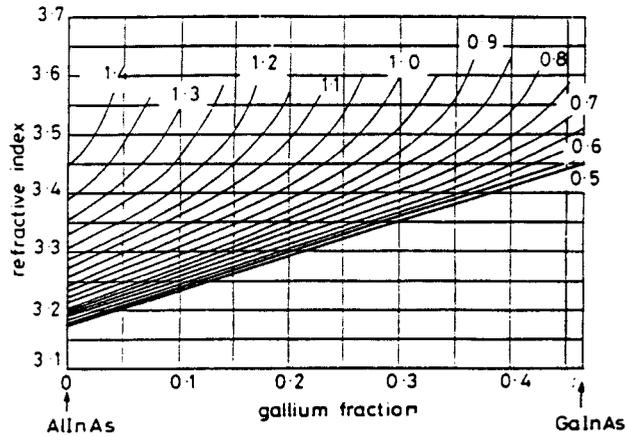


Fig 38 : valeurs interpolées des indices de réfraction du quaternaire AlGaInAs pour des photons dans la gamme d'énergie 0,5-1,4eV [59].

Cette expression diffère notablement de celles des travaux antérieurs de Takaji [62], où pour $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$:

$$E_o = 1,50 + 2,15 y \quad (53)$$

$$E_d = 16,2 + 19,9 y \quad (54)$$

et où à l'accord sur InP :

$$n^2 = 1 + 63,94 / (6,28 - (hv)^2) \quad (55)$$

Les valeurs de n obtenues par cette expression sont plus faibles que celles généralement admises aujourd'hui dans la littérature. On retiendra donc l'expression générale (45) du modèle d'oscillateur simple avec les valeurs E_o et E_d de Nojima et Asahi pour AlGaInAs à l'accord sur InP.

2.8.3 Comparaison entre les composés AlGaInAs et GaInAsP.

Le ternaire GaInAs, à l'accord sur InP, possède des caractéristiques optiques et électriques remarquables. L'énergie de bande interdite de ce matériau

lui confère des propriétés d'absorption de signaux optiques de longueur d'onde inférieure à 1,65 μm , compatible avec les fenêtres de moindre atténuation et dispersion des fibres optiques. D'où l'intérêt de couches actives en GaInAs en optoélectronique (photodétecteur, lasers, ...), mais également en microélectronique :

La très grande mobilité électronique dans ce matériau permet d'espérer des dispositifs plus rapides que ceux fabriqués sur GaAs et InP. Les caractéristiques physiques intrinsèques du matériau associées à l'utilisation de grilles submicroniques permettent d'envisager la fabrication de composants performants tant en microélectronique (transistors à effet de champ ultrarapide) qu'en microoptoélectronique (intégration monolithique de transistors et de composants optoélectroniques).

Le matériau des barrières et couches de confinement des structures **optoélectroniques** peut être choisi parmi les deux alliages quaternaires GaInAsP (le premier utilisé) et AlGaInAs, dont les gammes d'énergie de bande interdite sont presque identiques. En **microélectronique**, ces quaternaires peuvent également être utilisés, par exemple pour le canal des transistors à effet de champ. Les études sur les avantages respectifs de ces alliages sont donc à l'ordre du jour [61][63] et le débat est loin d'être clos.

Le tableau suivant présente succinctement quelques données comparées entre les familles AlGaInAs et GaInAsP.

Tableau II-F : données principales sur les matériaux quaternaires AlGaInAs et GaInAsP [63].

matériau	AlGaInAs	GaInAsP
Band gaps (300K)	0,75 à 1,45 eV	0,75 à 1,32 eV
m_e/m_0	0,041 à 0,083	0,041 à 0,08
m_h/m_0	0,47 à 0,87	0,47 à 0,85
$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	13000 à 3000	13000 à 5000
Offsets ($\Delta E_c/\Delta E_v$)	AllInAs/GaInAs : 0,75	InP/GaInAs : 0,40
Barrière Schottky : ϕ_b (eV)	avec AllInAs : 0,77-0,85	avec InP : 0,40
Indice de réfraction	3,58 à 3,21	3,58 à 3,17

Les principales différences entre ces matériaux concernent les hauteurs de barrières Schottky des composés limites AlInAs et InP et les "bands offset" des hétérostructures GaInAs/InP et GaInAs/AlInAs. Les masses effectives des électrons et des trous ainsi que les mobilités électroniques à température ambiante sont similaires. Enfin si ces matériaux recouvrent globalement les mêmes domaines d'indices de réfraction, il existe toutefois des différences non négligeables que nous aborderons ultérieurement.

2.8.3.1 Barrières Schottky.

En raison de la faible hauteur de barrière Schottky ($\Phi_b=0,2\text{eV}$) de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$, une fine couche de $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ peut être ajoutée au transistor (transistor à grille Schottky ou MESFET), juste sous le contact de grille, afin d'augmenter la hauteur de barrière effective. Ce ternaire est également adapté pour certains dispositifs optoélectroniques comme les photoconducteurs MSM (pour métal-semiconducteur-métal) où de hautes barrières Schottky sont nécessaires. L'AlInAs est l'unique matériau à l'accord sur InP présentant de fortes hauteurs de barrières Schottky, bien supérieures à celles de l'InP ($\Phi_b=0,40\text{eV}$). Cette hauteur dépend de la méthode et de la température de croissance, du dopage résiduel et augmente avec le pourcentage d'aluminium [64] et avec l'épaisseur de barrière AlInAs [65].

Les valeurs de la hauteur de barrière se situent entre 0,62eV pour un matériau semiconducteur de type n ($10^{16}/\text{cm}^3$) et 0,85eV pour un matériau semiisolant. Dans nos laboratoires, une étude [65] des barrières Schottky pour des épaisseurs de AlInAs de 300, 600 et 900 Å donne respectivement des hauteurs de 0,70 , 0,72 et 0,77eV, valeurs très proches dans l'ensemble de celles rapportées dans la littérature. Les variations entre les valeurs obtenues sont dues aux différentes méthodes de caractérisation et à la qualité de l'interface AlInAs/métal.

2.8.3.2 Discontinuité des niveaux d'énergie.

Les différences de niveaux d'énergie (appelées "bands offset") entre bandes de conduction ΔE_c et entre bandes de valence ΔE_v , des hétérojonctions AlInAs/GaInAs et InP/GaInAs ne sont pas identiques (fig 39) [66]. Les rapports $\Delta E_c:\Delta E_v$, ont pour valeurs respectivement 75:25 et 40:60.

En optoélectronique, ces discontinuités influent beaucoup sur le choix des épaisseurs de multipuits quantiques des hétérostructures lasers, d'autant plus que les masses effectives des électrons et des trous lourds diffèrent d'un facteur 10.

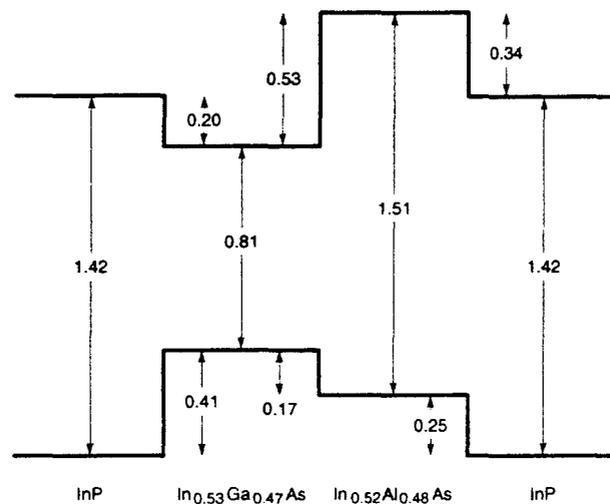


Fig 39 : discontinuité des niveaux d'énergie des matériaux accordés sur InP [63][66] (2K).

Avec des barrières en AlGaInAs, du fait de la valeur plus élevée de ΔE_c dans ce système, l'épaisseur L_z des puits GaInAs pourra être plus grande que pour des barrières en GaInAsP, pour une énergie d'émission donnée. Ceci constitue un avantage pour les lasers à puits quantiques dans le système AlGaInAs pour plusieurs raisons. Premièrement, plus les couches sont fines, plus leur croissance est délicate et plus la qualité de l'interface devient cruciale. Ensuite, le facteur de confinement pour les puits Γ varie avec L_z en L_z^2 . Il augmente donc avec l'épaisseur de ces puits mais dépend également de la nature des matériaux de la barrière. Pour une même énergie de bande interdite, le composé AlGaInAs a un indice de réfraction supérieur à GaInAsP.

Par conséquent, dans le matériau à base d'aluminium, le guidage par l'indice est plus fort, l'épaisseur optique effective plus faible et finalement le facteur de confinement Γ supérieur.

La valeur inférieure de ΔE_v , dans le système AlGaInAs facilite l'injection des trous dans les puits mais correspond à une plus faible séparation entre les niveaux de trous lourds et de trous légers, ce dernier point n'étant pas favorable.

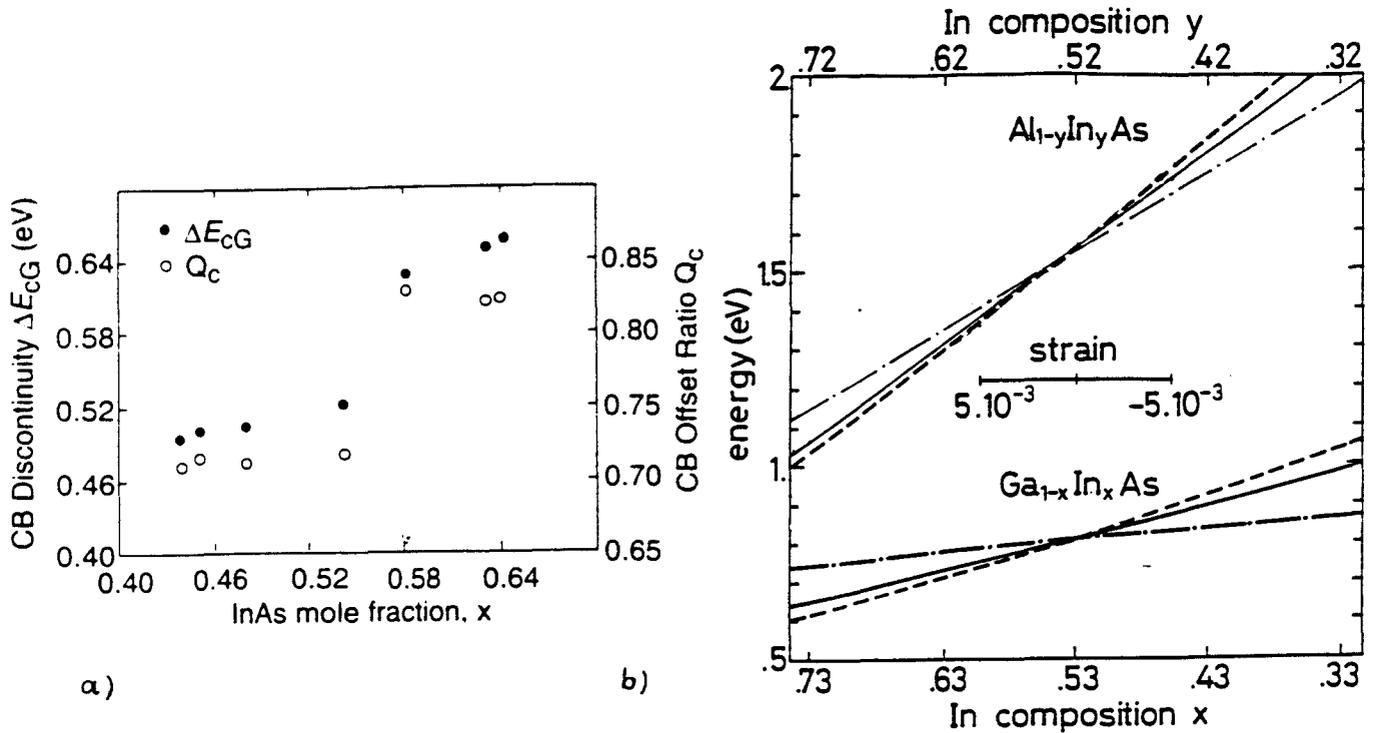


Fig 40 : a) ΔE_{cG} et $\Delta E_c/\Delta E_v(Q_c)$ des hétérostructures $In_xGa_{1-x}As/In_{.52}Al_{.48}As$, en fonction de x (fraction molaire d'InAs) ; b) énergies de bande interdite (pour les différentes bandes de valence E_{lh} (-·-) et E_{hk} (-)) des ternaires $AlInAs$ et $GaInAs$, en fonction du pourcentage d'indium, donc du désaccord de maille. Le gap de ces matériaux non contraints est donné en comparaison (-).

Les valeurs des ΔE_c et ΔE_v des hétérojonctions AlInAs/GaInAs sont encore très controversées. Leur détermination est rendue plus complexe encore par l'utilisation croissante d'hétérostructures contraintes [67], compensées [68] ou pseudomorphiques [69] $Ga_yIn_{1-y}As/Al_xIn_{1-x}As$. Là où certains

voient une variation linéaire de ΔE_c (fig 40-a) en fonction du pourcentage d'indium [70], d'autres [69] mesurent une discontinuité de 0,1eV autour de 56% d'indium (fig 40-b). Les conditions de croissance diverses des matériaux, la configuration des interfaces sensibles au dopage résiduel et les différentes méthodes de mesure peuvent expliquer l'hétérogénéité actuelle des données disponibles.

Dans les cavités lasers, la condition de résonance sur l'amplitude de l'oscillateur Perot-Fabry est donnée par la relation :

$$g_s = \alpha + \frac{1}{2L} \cdot \text{Ln} \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad (56)$$

Elle signifie que le gain au seuil total de tous les puits de la structure laser doit compenser toutes les pertes de la cavité pour obtenir l'oscillation. α , le coefficient d'atténuation, représente celles à l'intérieur de la cavité et le second terme, celles dues à la transmission de la lumière par les miroirs. R_1 et R_2 sont les réflectivités des deux miroirs et L la longueur de la cavité.

Si le facteur de confinement est, comme on l'a vu, supérieur dans le système AlGaInAs, le coefficient de perte α dans le guide l'est également (11cm^{-1} dans GaInAsP contre 27cm^{-1} dans AlGaInAs [61]).

Dans les longues cavités, les pertes totales sont essentiellement dues aux pertes dans le guide. Les structures GaInAsP ont dans ce cas des densités de courant de seuil plus faibles même si le facteur de confinement est inférieur.

Par contre, dans les cavité courtes, les pertes dues aux miroirs, représentées par le second terme de l'équation (56), sont prépondérantes. Par conséquent, la forte valeur de α dans AlGaInAs perd de son importance et c'est le facteur de confinement plus élevé qui donne aux structures avec Al une densité de courant de seuil plus faible. Pour des cavités de longueur intermédiaire, les densités de courants de seuil sont similaires dans les deux types de structures.

La figure 41, extraite des travaux de Greene et al [61], illustre les effets de la longueur de la cavité, mais également du nombre de puits, sur la densité de courant de seuil.

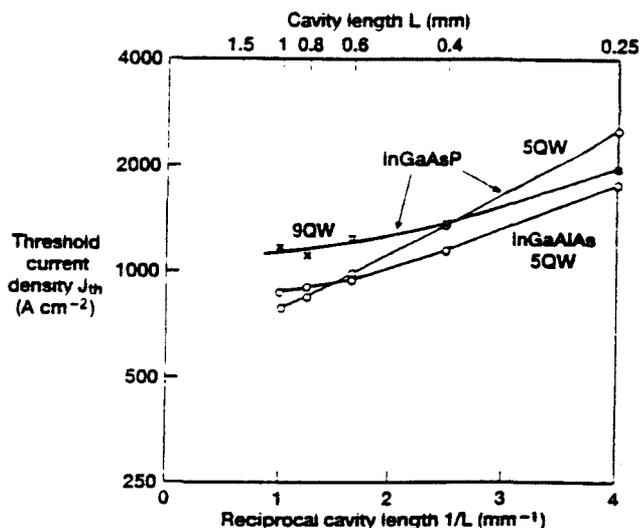


Fig 41 : effet de la longueur de la cavité et du nombre de puits quantiques sur la densité de courant de seuil.

En ce qui concerne les modulateurs, le calcul montre que, pour un champ électrique donné, le décalage d'énergie de la résonance excitonique est proportionnelle à L_z^4 . Une modulation efficace demande donc des puits assez épais, ce qui favorise de nouveau le système AlGaInAs, puisque comme on l'a vu, pour une longueur d'onde visée, les puits doivent être plus larges avec ce type de barrières.

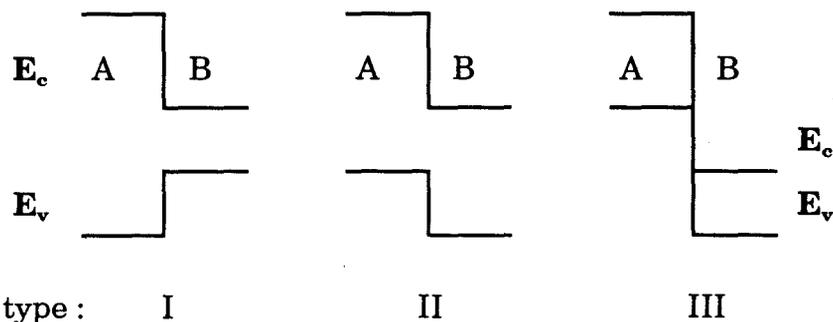
Toutefois, élément défavorable pour le matériau AlGaInAs, les pertes optiques et le taux de recombinaison non radiatif des porteurs minoritaires, nettement supérieurs dans ce matériau, sont des facteurs fortement liés à la présence de défauts dans le cristal, donc aux étapes épitaxiales et technologiques. Il est difficile actuellement de définir jusqu'à quelles limites pratiques les dispositifs à base d'aluminium pourront être améliorés mais la différence entre les deux systèmes AlGaInAs et GaInAsP est en constante diminution.

En microélectronique, l'utilisation de ces alliages quaternaires dans le canal (dopé ou non dopé) des transistors à effet de champ permet de rechercher un compromis entre la rapidité (dont le GaInAs reste la référence absolue) et l'amélioration d'autres caractéristiques de ces dispositifs (bruit $1/f$, courant

de fuite, tension de claquage,..). Ces filières technologiques manquent encore de maturité pour établir des conclusions définitives sur les avantages respectifs de ces deux alliages.

2.9 Interfaces de type I et de type II.

Il existe différents types d'interfaces entre les hétérostructures. Dans l'hétérostructure dite de type I, la plus fréquemment rencontrée, les niveaux d'énergie du matériau à petit gap sont compris entre ceux du matériau à grand gap (ex : GaAlAs/GaAs, GaInAs/InP,...). Dans l'interface de type II, les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence de l'un des matériaux sont supérieurs respectivement à ceux de l'autre matériau (ex : Al(Ga)InAs/InP, GaInAsSb/GaSb,...). Enfin, plus rarement, dans l'interface de type III, la bande de valence de l'un des matériaux est située au dessus de la bande de conduction de l'autre matériau (ex : GaSb/InAs).



Interfaces de type :

I

II

III

Comme cela a été prévu par Kroemer [71], l'interface $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As} / \text{InP}$ est une hétérostructure de type II, c'est à dire que les niveaux d'énergie de bande de conduction et de bande de valence de l'AlInAs sont supérieurs, respectivement, à ceux de l'InP (fig 50). Il y a accumulation des électrons dans la bande de conduction de l'InP et des trous dans la bande de valence de l'AlInAs. Ils peuvent alors se recombiner et fournir un pic d'émission d'énergie E_a autour de 1,2eV. C'est là un cas unique dans le système (Al)GaInAs(P) et l'étude en photoluminescence de cette transition permet la mesure des discontinuités de niveaux d'énergie entre AlInAs et InP.

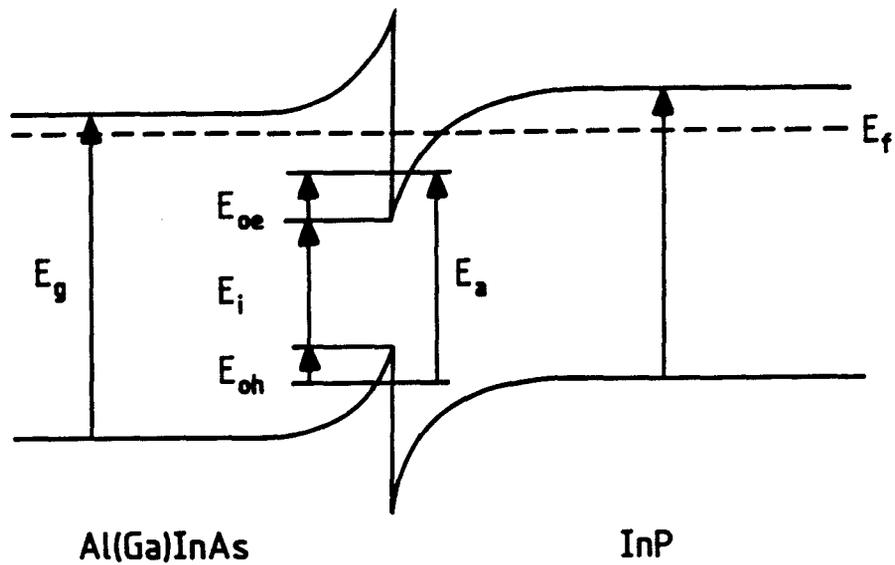


Fig 42 : transitions d'interface AlInAs/InP.

Pour obtenir ces discontinuités à partir de E_a , il est nécessaire de calculer les énergies de confinement des électrons E_{oe} et des trous E_{oh} fig(42), moyennant quelques approximations et connaissant les masses effectives des porteurs de charges [72].

Les bandes offset vérifient les relations :

$$\Delta E_c = E_{g(AlInAs)} - E_i \quad (57)$$

$$\Delta E_v = E_{g(InP)} - E_i \quad (58)$$

où
$$E_i = E_a - E_{oc} - E_{oh} \quad (59)$$

Des mesures identiques peuvent être effectuées sur des hétérostructures AlGaInAs/InP où des interfaces de types I ou de type II apparaissent sur des domaines précis de concentration en Aluminium. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point et de présenter divers résultats expérimentaux dans le chapitre III.

2.10 Dispositifs opto et microélectroniques à base de (AlGaInAs).

2.10.1 Lasers.

Beaucoup d'études optoélectroniques actuelles portent sur des diodes lasers (LD pour *laser diode*) à multipuits quantiques (MQW pour *multiquantum wells*) à couches contraintes (SL pour *strained-layer*) en tension ou compression. Les systèmes InGaAs/AlGaAs et GaInAs/GaInAsP ont été étudiés en premier car les longueurs d'onde d'émission de ces matériaux couvrent le pic d'absorption des amplificateurs de fibres dopées Er^{3+} (0,98 μm , 1,48 μm) et les fenêtres de moindre atténuation des fibres optiques en silice (1,3-1,5 μm). Presque simultanément, le système GaInAs/AlGaInAs était exploité en tant que nouveau candidat pour l'émission dans cette gamme de longueur d'onde.

A 1,55 μm , les puits quantiques (QW pour *quantum well*) sont presque systématiquement en GaInAs, ce qui permet d'abaisser par effet quantique la longueur d'onde d'émission de ce ternaire de 1,65 à 1,55 μm . Les lasers à couche active à base de MQW présentent des densités de courant de seuil plus faibles, de meilleures réponses en haute fréquence et des largeurs de pic plus étroites en raison de leur gain différentiel supérieur et de leur facteur d'élargissement réduit. Les dispositifs à MQW émettant à 1,3 μm possèdent toujours des couches actives en quaternaire.

La famille GaInAsP possède déjà une large avance sur la famille AlGaInAs du point de vue performance des dispositifs. Cela s'explique i) par la plus grande expérience antérieure acquise sur le matériau GaInAsP pour des dispositifs à base de doubles hétérostructures conventionnelles, ii) par la spécificité des matériaux à base d'aluminium. Les surfaces de ces matériaux exposés à l'oxygène de l'air forment un oxyde superficiel qui complique les procédés technologiques et rend les étapes de reprise d'épitaxie particulièrement critiques.

En plus de certaines propriétés physiques avantageuses développées au chapitre 2.8.3, le quaternaire AlGaInAs est mieux adapté à la croissance d'hétérostructures à confinement séparé et variation graduelle de l'indice (GRIN-SCH pour *graded-index separate-confinement-heterostructure*). Avec ce matériau, il suffit d'intervenir sur le rapport Al/Ga en gardant $[\text{Al}] + [\text{Ga}] = \text{Constante}$ pour obtenir la gradualité, alors que pour GaInAsP le contrôle simultané des rapports

Tableau II -G : densités de courant de seuil des structures lasers.

structure laser	technique épitaxiale	couches de confinement	J_{th} (kA/cm ²)	date	laboratoire
1 ^{er} MQW laser	MBE	AlInAs	2,4	mai 83	Bell labs [73]
1 ^{er} SCH structure	MBE	InP	3,5?	mai 84	NTT [74]
1 ^{er} CW laser	MBE	AlInAs	~3	nov 87	KDD [75]
SCH	LP-MOVPE	InP	1,9	jan 89	Plessey [76]
MQW	AP-MOVPE	AlGaInAs	3,2	avr 89	Siemens [77]
SCH	LP-MOVPE	InP	0,83	aout 89	STC [78]
1 ^{er} GRINSCH (1,3 μ m)	LP-MOVPE	InP		oct 89	Plessey [79]
1 ^{er} pseudo-alliage SCH	MBE	Al(Ga)InAs	1,2	dec 89	CNET [80]
1 ^{er} MBE GRINSCH			0,94		
Pseudo-alliage SCH	MBE	AlInAs	2	jan 90	NTT [81]
MQW	AP-MOVPE	AlGaInAs	1,26	fev 90	Siemens [82]
GRINSCH	MBE	Al(Ga)InAs	0,82	juin 90	CNET [83]
SCH	LP-MOVPE	AlGaInAs	0,70	sept 90	Mitsubishi [84]
QW GRINSCH	MOVPE	AlGaInAs	0,64	juil 91	Bellcore [85]
CSL-MQW GRINSCH (1,5 μ m)	MOVPE	AlGaInAs	0,400	juin 91	Bellcore [86]
TSL-SQW GRINSCH (1,5 μ m)			0,200		
CS-SQW GRINSCH (1,3 μ m)	LP-MOVPE	AlGaInAs	0,100	nov 91	Bellcore [87]
TS-QW GRINSCH (1,3 μ m)			0,188		
CS-SQW GRINSCH (1,62 μ m)	LP-MOVPE	AlGaInAs	0,166	dec 92	Bellcore [88]
CS-SQW GRINSCH (1,32 μ m)			0,133		

Ga/In et As/P est beaucoup plus délicat. La gradualité des couches latérales permet de mieux collecter les porteurs dans les fines couches actives à puits quantiques.

Le tableau II -G récapitule l'évolution des densités de courant de seuil des structures lasers à base d'aluminium.

2.10.2 Modulateurs.

Pour les liaisons par fibres optiques à haut débit et longue distance, la modulation directe du laser provoque l'élargissement dynamique ou "chirp" de la raie d'émission. Ce chirp peut être réduit en utilisant séparément des modulateurs électro-absorbants en onde guidée. Pour concilier à la fois les faibles champs électriques appliqués des modulateurs à base de semiconducteurs *massifs* utilisant l'effet Franz-Keldysh et les faibles longueurs de guide des modulateurs à *puits quantiques* utilisant l'effet Stark confiné, des structures à bases de *superréseaux* fortement couplés utilisant la localisation de Wannier-Stark ont été développés pour la première fois au C.N.E.T. Des modulateurs fonctionnant avec des tensions de commande inférieures au Volt ont ainsi été réalisés et optimisés en utilisant des superréseaux InGaAs-InAlAs. Le système avec aluminium est particulièrement adapté à ce type de dispositif. Pour les modulateurs à puits quantiques, il n'y a pas de réelle supériorité d'un système (aluminium ou phosphore) par rapport à l'autre en ce qui concerne les résultats obtenus jusqu'à présent. L'optimisation des structures permettra peut-être de trancher sur ce point [89].

2.10.3 Guides d'onde et photodétecteurs.

Le système AlGaInAs est utilisé pour d'autres composants de l'optoélectronique souvent intégrés à des dispositifs microélectroniques. Des guides d'ondes à faibles pertes (2,2dB/cm) ont été réalisés et intégrés avec des photodiodes [90]. Plusieurs laboratoires ont fabriqué des photorecepteurs pin-FET en intégrant une photodiode pin à un JFET (Junction Field Effect Transistor) [91] ou à un MISFET (Metal Insulator Semiconductor FET) [92]. Toutes ces structures font appel à des composés à base d'aluminium (AlInAs dans la couche tampon du JFET ou dans la barrière du HFET, AlGaInAs pour la fenêtre de la photodiode pin, etc...). Des photodiodes à avalanche ont été réalisées au C.N.E.T. avec une couche quaternaire AlGaInAs dont la composition varie graduellement de la région d'absorption GaInAs à la région avalanche AlInAs [93]. Enfin des photodiodes MSM GaInAs/AlInAs possèdent également une couche quaternaire graduelle de la grille Schottky AlInAs à la couche active.

2.10.4 Transistors.

En microélectronique, les HEMT (pour *High Electron Mobility Transistor*) AlInAs/GaInAs accordés sur InP ont récemment montré leur supériorité, en terme de fréquence de coupure sur les HEMT $\text{In}_2\text{Ga}_8\text{As}/\text{Al}_3\text{Ga}_7\text{As}$ pseudomorphiques sur GaAs et plus encore sur les HEMT GaAs/GaAlAs conventionnels accordés sur GaAs (fig 43) [94].

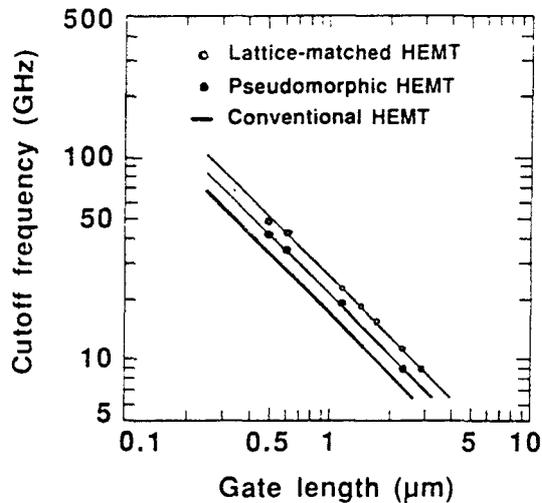


Fig 43 : fréquences de coupure en fonction de la longueur de grille de différents HEMT accordés sur InP (\circ pour AlInAs/GaInAs, \bullet pour GaInAs/GaAlAs et $-$ pour GaAs/GaAlAs).

Les deux premiers possèdent également de meilleures propriétés de transport que le dernier grâce aux fortes mobilités électroniques dans le ternaire GaInAs. Enfin, rappelons que le ternaire AlInAs est le seul matériau qui permette d'obtenir des barrières Schottky de l'ordre de 0,8eV, nécessaires aux performances de ces transistors. Les pages suivantes présentent quelques exemples de dispositifs opto ou microélectroniques obtenus avec le système AlGaInAs (fig 44).

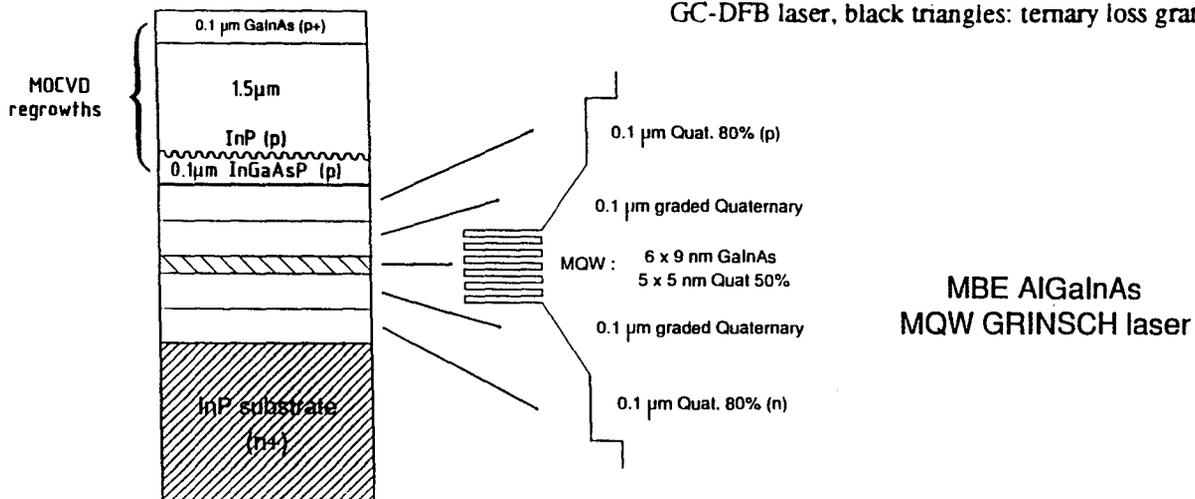
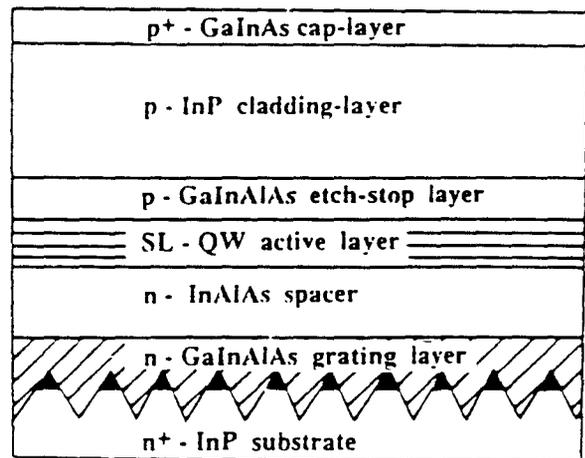
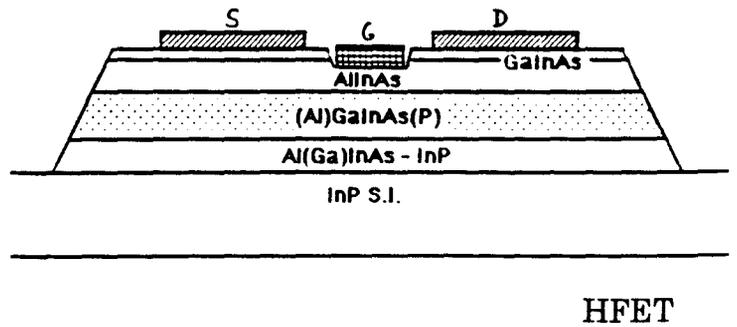
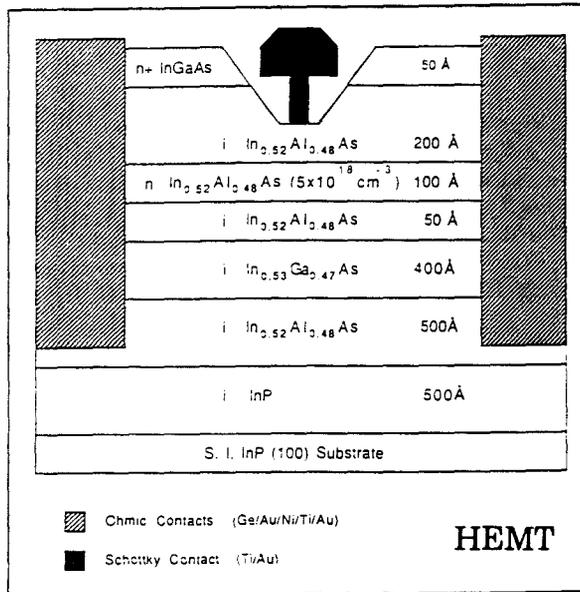


Fig 44 : exemples de dispositifs opto et microélectroniques réalisés à partir de matériaux du système AlGaInAs. [85, 91, 95-6]

2.11 Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre les structures du cristal et des bandes d'énergie des matériaux AlGaInAs, établies essentiellement à partir des données rapportées sur les alliages binaires et ternaires limites de cette famille. Les expressions d'ordre deux liant l'énergie de bande interdite et le désaccord de maille à la composition du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ n'ont pas fait l'objet de nombreux articles comme pour l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$.

Nous avons alors défini pour notre système de croissance par EPVOM :

- 1) les équations $(E_g, \Delta a/a) = f(x,y)$ reliant la composition de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ aux résultats de caractérisation en photoluminescence (à 300 et 4K) et en diffraction de rayons X, en tenant compte des effets de la contrainte sur les valeurs de $(E_g)_{\text{mesuré}}$ et $(\Delta a/a)_{\text{mesuré}}$.
- 2) les relations entre les paramètres de croissance (débits d'éléments III) et la composition souhaitée de l'alliage.
- 3) un programme de calcul et de correction des températures des bains thermostatés des cellules d'organométalliques pour tout couple (x,y) ou $((E_g)_{\text{mesuré}}, (\Delta a/a)_{\text{mesuré}})$

Les alliages AlGaInAs et GaInAsP, bien qu'ils recouvrent des domaines d'énergie presque identiques, possèdent des caractéristiques physiques (hauteur de barrière, discontinuité des niveaux d'énergie, type d'interface) différentes. Les mêmes fonctions leur sont attribuées dans les structures micro et optoélectroniques. Toutefois, il n'existe pas de supériorité clairement définie de l'un par rapport à l'autre, surtout en microélectronique où l'emploi des composés quaternaires n'est pas pleinement justifié. Il sera sans doute possible de trancher lorsque les techniques de croissance et les procédés technologiques seront arrivés à maturité complète dans ces filières.

Après avoir rassemblé ces données théoriques, nous présentons dans le chapitre suivant les résultats expérimentaux obtenus par EPVOM grâce à notre réacteur vertical pour trois substrats de deux pouces.

- REFERENCES -

1. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Sciences and Technology, group III, volume 17-d, 6-3.1.2, p17.
2. Sadao Adachi, *J. Appl. Phys.*, 58 (3), 1 august 1985, R1-R29.
3. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Sciences and Technology, group III, volume 17-D, 6-3.4, table 16, p107.
4. H. C. Casey, Jr and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers, Part B*, p 8, fig. 5.2-1.
5. W. J. Bartels and W. Nijman, *J. of Crystal Growth*, 44 (1978) p518-525.
6. R. S. Vodhanel et al, *Electronics Letters*, 28th september 1989, vol 25, n°20, p1386.
7. M. Jaffe et al, *Appl. Phys. Lett.*, 54 (23), 5 june 1989, p2345.
8. M. Razeghi, *The MOCVD Challenge*, volume 1, 3-2.5, p87.
9. G. J. Davies et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5 (3), may/june 1987, p802.
10. S. Hiyamizu, *J. of Crystal Growth*, 81 (1987), 349-358.
11. J. Pamulapati and P. K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (2), 8 january 1990, p103.
12. F. Genova et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5 (3), may/june 1987, p811.
13. P. Parayanthal et al, *Appl. Phys. Lett.*, 43 (1), 1 july 1983, p109.
14. C. R. Stanley et al, *Inst. Phys. Conf. Ser. n°65 : chapter 3, Paper presented at Int. Symp. GaAs and related Compounds, Albuquerque, 1982, p173.*
15. J. P. Praseuth, *Thèse de Doctorat en Sciences, Orsay, 5 oct. 1987.*
16. K. Masu et al, *J. Appl. Phys.*, 53 (1), nov. 1982, p7558.
17. J. P. Praseuth et al, *J. Appl. Phys.*, 63 (2), 15 jan, 1988, p400.
18. J. I. Davies et al, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (4), 25 july 1988, p276.
19. K. Alavi et al, *J. Appl. Phys.*, 49 (8), august 1978, p4577.
20. A. Chin et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, B6 (2), mar/apr 1988, p665.
21. K. Alavi, *Appl. Phys. Lett.*, 42 (3), 1 feb 1983, p254.
22. J. I. Davies, *Electronics Letters*, 9th june 1988, vol 24, n°12, p732.
23. E. Bigan, M. Allovon, M. Carre et A. Carencu, *Electron. Lett.*, 26, n°6 (1990), p355.
24. E. Silberg, *J. Appl. Phys.*, 54 (12), dec 1983, 6974.
25. Sadao Adachi, *J. Appl. Phys.*, Vol 53, n° 12, dec 82, p8777.
26. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Sciences and Technology, group III, volume 17-d, 6-3.4.3.2, Lattice Matching, p106.
27. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. of Crystal Growth*, vol 27 (1974).
28. J. Hornstra and W. J. B. Bartel, *J. of Crystal Growth*, 44 (1978), p513.
29. E. Kuphal, *J. of Crystal Growth*, 67 (1984), p441-457.
30. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Sciences and Technology, group III, volume 17-a, 2.10 - GaAs, fig 1.
31. H. C. Casey, Jr and M. B. Panish, *Heterostructures Lasers, Part A*, p188-189.

32. D. K. Gaskill et al, Appl. Phys. Lett., 56 (13), 26 march 1990, p1269.
33. M. Razeghi, The MOCVD Challenge, volume 1, 3.2.5, equ(3.8), p88.
34. Böhler et al, J. of Crystal Growth, 107 (1991), p555-560.
35. K. M. Goetz, D. Bimberg, J. Appl. Phys., 54 (1983), p4543.
36. Y. P. Varshni : Physica 34, 149 (1967).
37. B. Wakefield et al, Appl. Phys. Lett., 44 (3), 1 feb 1984, p341.
38. H. C. Casey, Jr and M. B. Panish, Heterostructure Lasers, Part A, p193, 4-2, (equ. 4-2.9/4-2.10).
39. D. E. Aspness et al, J. Appl. Phys., 60 (2), 15 july 1986, p754.
40. F. Aymerich, Physical Review B, vol 26, n° 4, 15 august 1982, p 1968.
41. D. Olego et al Appl. Phys. , 41 (5), 1 sept. 1982, p 476.
42. E. H. Perea, J. Appl. Phys., 49 (8), august 1978, p4577.
43. P. Swarup et al, J. of Crystal Growth, 63 (1983), p97-104.
44. T. Fujii et al, Jap. Journal. Appl. Phys., Vol 25, n° 3, march 1986, pL254.
45. S. Huyamisu et al, J. of Crystal Growth, 81 (1987), p349-358.
46. J. I. Davies et al, J. of Crystal Growth, 93 (1988), p782-791.
47. C. R. Stanley et al, Inst. Phys. Conf. Ser. , N°65 chap 3, paper presented at Int. Symp. GaAs and Related Coumpounds, Albuquerque, 1982, p173.
48. R. E. Nahory et al, Appl. Phys. Lett., 33 (7), 1 oct. 1978.
49. D. Oertel et al, Appl. Phys. Lett., 55 (2), 10 july 1989, p140.
50. G. E. Pikus and G. L. Bir, Sov. Phys. Solid State, 1, 136 (1959) & 1, 1502 (1960).
51. A. Gavini and M. Cardona, Physical Review B, vol. 1, n°2, 15 jan. 1970, p672.
52. H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys., 54 (4), april 1983, p2052
53. C. P. Kuo et al, J. Appl. Phys., 57 (12), 15 june 1985, p5428.
54. P. Chu and H. H. Wieder, J. Vac. Sci. Technol., B6 (4), jul/aug 1988, p1988.
55. H. C. Casey, Jr and M. B. Panish, Heterostructure Lasers, Part B, p9, Table 5.2-2.
56. Krauser et al, Proc. 4th int. Europ. Conf. on Integrated Optics, Glasgow, 1987, pp75-77.
57. S. H. Wemple and M. DiDomenico Jr., Phys. Rev. B3, 1338, (1971).
58. S. Nojima and H. Asahi, J. of Appl. Phys., 63, 1988, pp479-481.
59. A. J. Moseley et al, Electronics Letters, 25 (25), 7th dec 1989, p1717.
60. M. A. Afromowitz, Solid State Commun, vol 15, 1974, pp59-63.
61. P. D. Greene et al, Conf GaAs and Related Compounds, Jersey, sept 1990.
62. T. Takaji, Jap. J. of Appl. Phys., 17, n°10, oct 1978, pp1813-1817.
63. M. Quillec, SPIE90, Aix en Provence.
64. P. Chu, Appl. Phys. Lett., 53 (24), 1988, p2423.
65. Saliou Faye, thèse de doctorat, Université de Paris VII, 15 juin 1990.
66. M. S. Hybertsen, Appl. Phys. Lett., 58 (16), 22 avril 1991, p1759.



67. Y. H. Zhang et al, *Semicond. Sci. Technol.*, 5, 1990, pp590-595.
68. M. Quillec et al, *J. Appl. Phys.*, 55, n°8, 1984, p2904.
69. J. H. Huang et al, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (6), 10 feb 1992, p733.
70. J. M. Gérard et al, *Journal. de Physique*, C5, 11, 48, 1987.
71. H. Kroemer, *IEEE Electron. Devies Letters*, EDL-4, 1983, p20.
72. C.B.P. Montes, P. Motisuke, **J. Decobert**, L. Horiuchi and M. A. Sacilotti, 5th Brazilian School - Semiconductor Physics, jan 28 - feb 8 1991, São Paulo, Brazil, World Scientific edition .
73. H. Temkin et al, *Appl. Phys. Lett.*, 42 (1983), pp 845-847.
74. Y. Kawamura et al, *Electron. Lett.*, 25 (1984), pp 459-460.
75. Y. Matsushima et al, *Electron. Lett.*, 23 (1987), pp 1271-1272.
76. P. J. Williams et al, *Electron. Lett.*, 25 (1989), p 5-6.
77. R. Gessner et al, *Electron. Lett.*, 25 (1989), pp 516-517.
78. R. W. Garrett et al, *Electron. Lett.*, 25 (1989), pp 1103-1104.
79. R. M. Ash et al, *Electron. Lett.*, 25 (1989), pp 1530-1531.
80. M. Quillec et al, *Electron. Lett.*, 25 (1989), pp 1731-1732.
81. Y. Kawamura et al, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 2 (1990), pp 1-2.
82. B. Stegmuller et al, *IEEE Photon Tech. Lett.*, 2 (1990), pp 609-611.
83. C. Kazmierski et al, *Electron Lett.*, 26, 13 (1990), pp 889-890.
84. K. Goto et al, *Proceedings of 12th IEEE International SC Laser Conference, Davos, 1990; F4.*
85. A. Kasukawa, R. Bhat et al, *Electron. Lett.*, 27, 1063, 1991.
86. A. Kasukawa, R. Bhat et al, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (20), 11 nov 1991, p2486.
87. C. E. Zah, R. Bhat et al, 13th IEEE Int. Semicond. Laser Conf., sept 21-25 1992, Takamatsu, Japan, K-5, 202.
88. R. Bhat et al, 4th Int. Conf. on InP and Related Materials, Newport R. I. (21-24 april 1992), paper TDH2.
89. E. BIGAN, *L'écho des RECHERCHES* n°149, (1992) p29.
90. P. Ginguino et al, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1987, pp1515-1517.
91. L. Giraudet et al, *SPIE*, vol 1512, 3-4 sept 1991, Boston, Massachusetts, USA.
92. G. Post et al, 4th Int. Conf. on InP and Related Compounds, Newport R. I. , 1992, paper TUE2.
93. Y. Le Bellego et al, *Proceedings of the 3th Int. Conf. on InP, Cardiff, april 1991, paper WN5.*
94. K. HIKOSAKA, *IEEE Electron Device Lett.*, 9 (5), mai 1988, p241.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE

3 ETUDE EXPERIMENTALE	- 103 -
3.1 Introduction	- 103 -
3.2 Le phosphure d'indium (InP).	- 105 -
3.3 L'arséniure de gallium (GaAs).	- 107 -
3.4 Le ternaire GaAlAs.	- 110 -
3.4.1 Couches massives de GaAlAs.	- 110 -
3.4.2 Superréseaux GaAlAs \ GaAs.	- 114 -
3.5 Le ternaire GaInAs.	- 118 -
3.5.1 Morphologie et uniformité du GaInAs sur InP.	- 118 -
3.5.2 Rapports d'incorporation et rendement de croissance.	- 121 -
3.5.3 Variation de la composition pendant la croissance du ternaire.	- 124 -
3.6 Le ternaire AlInAs.	- 128 -
3.6.1 Morphologie du ternaire AlInAs sur InP.	- 130 -
3.6.2 Uniformité en épaisseur et en composition du ternaire AlInAs.	- 133 -
3.6.3 Etude en photoluminescence du ternaire AlInAs.	- 138 -
3.7 Mesures électriques sur GaInAs et AlInAs non dopés.	- 143 -
3.8 Le quaternaire GaInAsP.	- 146 -
3.8.1 Uniformité de composition.	- 147 -
3.8.2 Caractérisation du quaternaire GaInAsP.	- 149 -
3.9 Le quaternaire AlGaInAs.	- 151 -
3.9.1 Adaptation du panneau de gaz et résultats.	- 151 -
3.9.2 Etude d'hétérostructures GaInAs/AlGaInAs/AlInAs/InP.	- 154 -
3.10 Conclusion.	- 160 -

3 ETUDE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

Les travaux expérimentaux, présentés dans ce chapitre, ont eu de nombreux objectifs. Pour les mener à bien, nous disposions d'un outil totalement nouveau, entièrement conçu et réalisé au laboratoire de Bagneux : un réacteur vertical pour trois substrats de deux pouces. Notre but premier, déterminant pour la suite de nos études, a donc été la validation de ce réacteur. Il a fallu pour cela i) modifier profondément le panneau de gaz, de telle sorte qu'il réponde au cahier des charges ; ii) définir un protocole de maintenance rigoureux du réacteur et de tous les organes annexes du bâti d'épitaxie ; iii) déterminer les paramètres et les principes même de fonctionnement de ce nouvel ensemble, qui diffère par bien des aspects des autres systèmes EPVOM du laboratoire de Bagneux.

Ce souci constant de compréhension et d'amélioration du système de croissance s'est poursuivi conjointement avec la mise au point des différents matériaux à l'accord de maille sur InP ou GaAs. En disposant des éléments Al, Ga, In, As et P, obtenus respectivement à partir des composés chimiques TMAI, TMGa, TMIIn, AsH₃ et PH₃, il nous a été possible d'épitaxier des composés binaires : GaAs, InP, ternaires : GaAlAs, GaInAs et AlInAs, et quaternaires : GaInAsP et AlGaInAs. Nous n'avons réalisé aucune couche GaInP, AlInP ou AlGaInP à l'accord de maille sur GaAs. Ces matériaux sont utilisés pour les dispositifs émettant dans le visible. Notre effort s'est porté tout particulièrement sur les matériaux à base d'aluminium à l'accord de maille sur InP, épitaxiés pour **la première fois par EPVOM** au laboratoire de

Bagneux. En complément, nous présenterons quelques résultats antérieurs, obtenus lors de notre activité au laboratoire du CPqD-TELEBRAS, à Campinas SP Brésil, sur des alliages III-V crus par EPVOM, dans un réacteur horizontal en silice.

Diverses méthodes de caractérisation ont été employées régulièrement sur nos couches épitaxiales. Nous énumérons ici ces techniques, sans en rappeler les principes physiques, en précisant simplement quelles informations essentielles nous espérons obtenir.

Méthodes non destructives :

* **la microscopie optique**, permettant d'atteindre des grossissements de 100 à 1000, fournit sous contraste interférentiel des informations sur la morphologie des couches : état de surface, rugosité, densité et types de défauts,...

* **la diffraction de rayons X**, en mesurant directement la distance des plans inter-atomiques parallèles à la surface de croissance, permet de connaître la composition et la qualité cristalline des couches épitaxiées. Toutefois, sur les matériaux quaternaires, une seconde caractérisation, par une méthode différente, s'avère nécessaire pour déterminer complètement la composition :

* **la photoluminescence** montre un pic d'émission correspondant à l'énergie de transition inter-bande, énergie qui dépend également de la composition et de la nature du matériau. La cartographie en photoluminescence de toute la surface épitaxiée fournit des informations sur la qualité et l'uniformité de la couche déposée.

Méthodes destructives :

* **la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)** analyse les produits de pulvérisation issus de l'érosion par faisceau ionique. La composition atomique des couches peut ainsi être connue, de même que le taux d'impuretés incorporées intentionnellement ou non. Le profil SIMS, de la surface de l'échantillon jusque dans le substrat, fournit des informations sur l'uniformité en épaisseur de la composition ainsi que sur le caractère abrupt des interfaces.

* **la spectrométrie Auger** permet également l'obtention de profils de concentration en profondeur. On mesure ici l'émission d'électrons Auger par étape, au fur et à mesure de l'érosion ionique. La méthode fournit une résolution supérieure à celle du SIMS (1 à 1.5nm contre 5nm pour le SIMS) aux dépens d'une sensibilité beaucoup plus faible.

* le **profileur C-V électrochimique** ou "polaron", tout comme l'**effet Hall différentiel**, donne le type et la concentration des porteurs en fonction de la profondeur de la couche attaquée. La mesure de la mobilité n'est pas accessible par cette méthode et se fait par effet Hall.

* la **mesure des épaisseurs** se fait par profilométrie sur une marche obtenue par attaque sélective.

3.2 Le phosphure d'indium (InP).

L'indium nécessaire à la croissance de l'InP est fourni par évaporation du triméthylindium. Ce composé chimique est stocké dans un diffuseur en pyrex. On contrôle le débit de TMIIn en maintenant constant la température de l'organométallique et la pression d'hydrogène dans le diffuseur. Toutes les croissances à base d'indium ont été réalisées dans une gamme de température de la source TMIIn comprise entre 80° et 95°C et à $P(H_2) = 2,5$ bar absolu. La vitesse de croissance est directement proportionnelle au débit (en cm^3/mn) de TMIIn comme l'illustre nos mesures sur la figure 45. Le débit de PH_3 (≈ 145 cm^3/mn) est nettement supérieur à celui du TMIIn, afin d'assurer un rapport $V/III \gg 1$. Ce rapport est ici toujours supérieur à 100, ce qui est suffisant pour ce type de croissance.

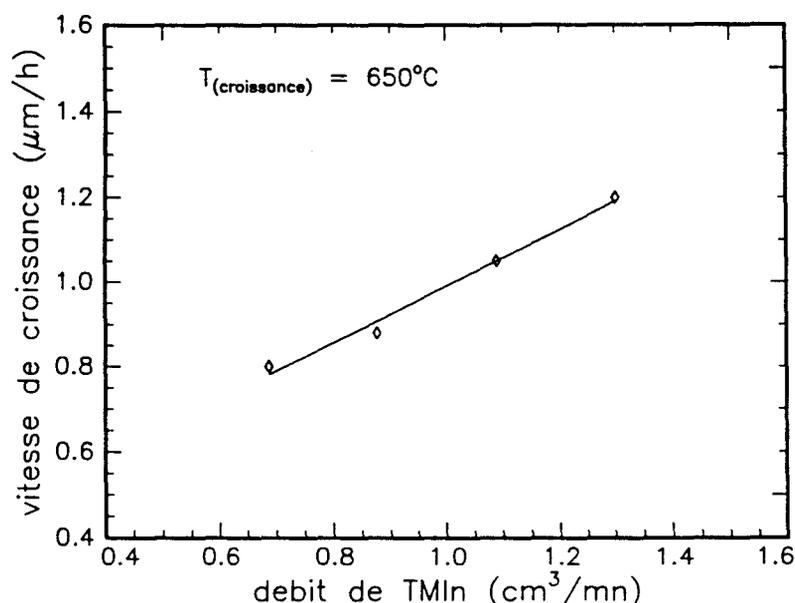
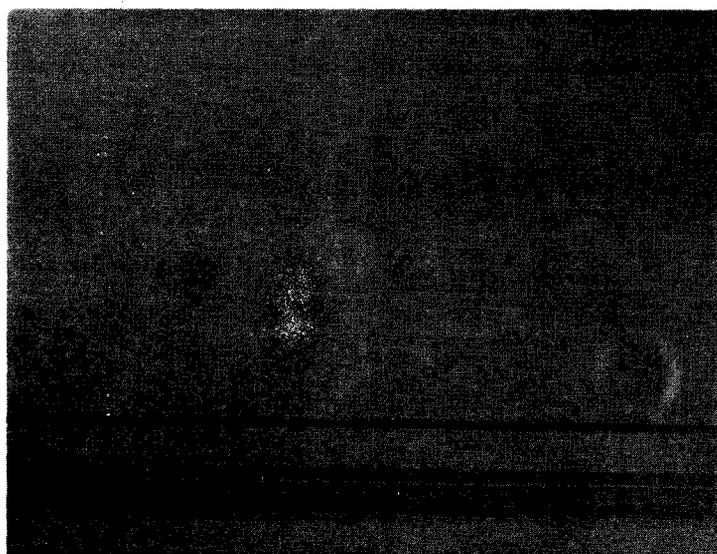


Fig 45 : Vitesse de croissance du phosphure d'indium (InP) en fonction du débit de TMIIn.



x 200

Fig 46 : Photographie au microscope optique d'une couche d'InP de morphologie parfaitement miroir.

Lorsque le réacteur est stabilisé dans ses conditions normales et optimales d'utilisation, la couche épitaxiée d'InP est totalement lisse et miroir, sans défaut ni relief visible au microscope optique (fig 46). Le profil SIMS de la figure 47 mesure le silicium résiduel dans une fine couche InP de 3000Å d'épaisseur. On constate la présence d'un pic Si à l'interface entre couche et substrat. La présence de ce pic est assez systématique en EPVOM (comme en EJM). Elle signifie que pendant le recuit sous hydrure et hydrogène, des impuretés sont accumulées à la surface du substrat. Ce taux d'impureté, que matérialise l'intensité du pic, est extrêmement variable. D'un réacteur à l'autre, il dépend de l'effet mémoire propre à chaque réacteur, de l'état d'étanchéité du panneau de gaz et des différents éléments dopants utilisés quotidiennement. Dans un même réacteur, il dépend du temps de recuit, de l'état de propreté du réacteur et des couches précédemment épitaxiées. Dans cet exemple typique, le taux de silicium est supérieur à 10^{18} at/cm³ et diffuse sur à peu près 500Å. Lorsque le réacteur est dans des conditions idéales de propreté (absence de dépôt

sur toutes les pièces internes à la chambre de croissance) ces taux peuvent descendre en dessous de 10^{17} at/cm³. Le niveau résiduel de Si dans la couche d'InP massive est normalement inférieur à la limite de détection du SIMS (ici de $9 \cdot 10^{14}$ at/cm³).

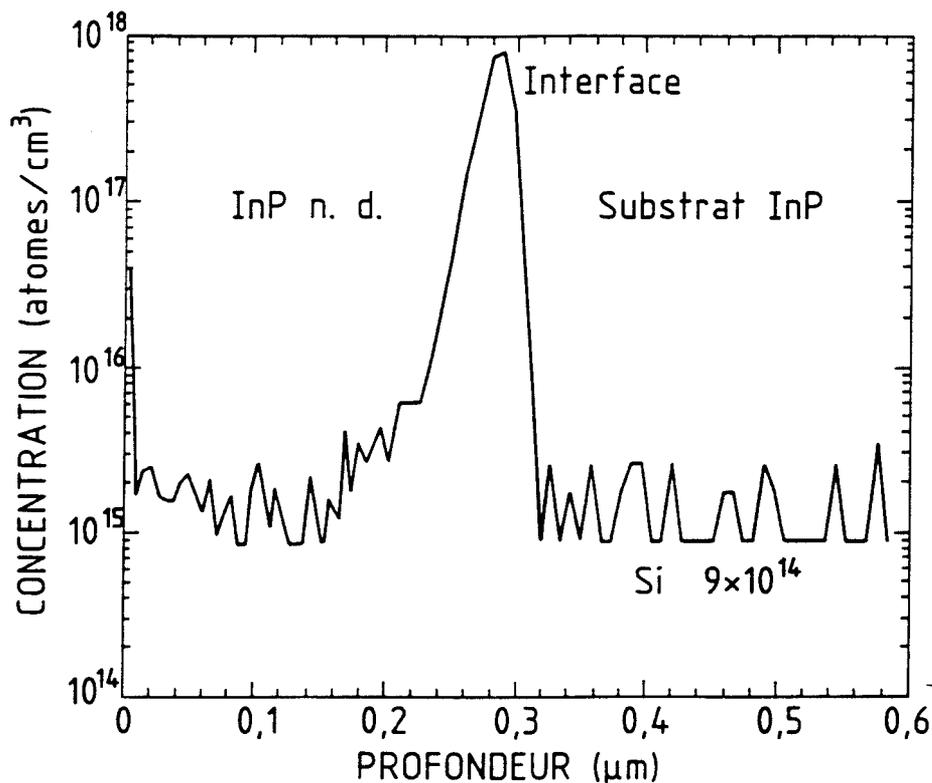


Fig 47 : Profil SIMS de la concentration résiduelle de Si dans une couche de 300nm d'InP non intentionnellement dopée.

3.3 L'arséniure de gallium (GaAs).

De manière similaire à l'InP, le GaAs est obtenu par décomposition du triméthylgallium et de l'arsine. La figure 48 présente nos vitesses de croissance obtenues sur ce matériau en fonction du débit de TMGa (et de la température de la source d'organométallique). Le débit d'AsH₃ (≈ 70 cm³/mn) permet d'assurer un rapport V/III compris entre 40 et 110, donc largement supérieur à 1. La mesure du silicium résiduel dans une couche de GaAs de 3µm d'épaisseur révèle également la

présence d'un pic silicium à l'interface (fig 49). La valeur du résiduel en silicium dans le GaAs est ici inférieur à la limite de détection du SIMS pour le ^{30}Si soit 8.10^{14}at/cm^3 . Toutes les couches de GaAs crues à 700°C dans notre réacteur ont un excellent état de surface, totalement miroir jusqu'au bord de l'échantillon.

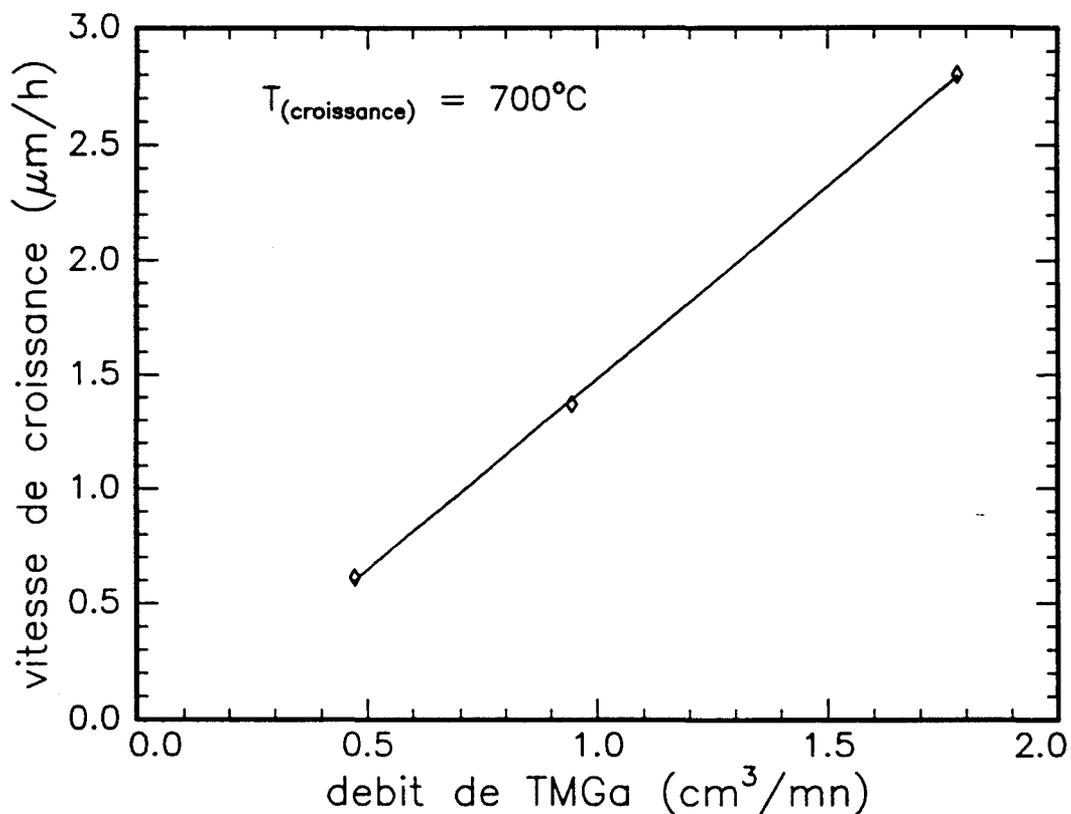


Fig 48 : Vitesse de croissance de l'arséniure de gallium (GaAs) en fonction du débit de TMGa.

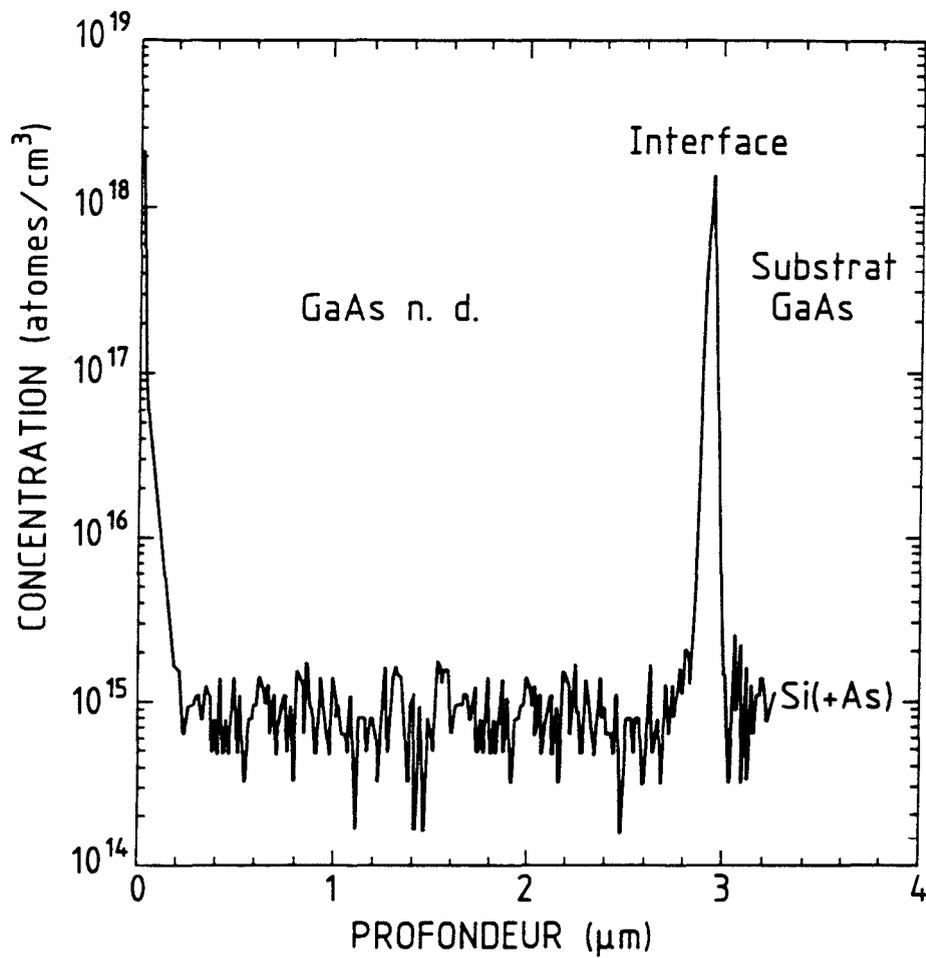


Fig 49 : Profil SIMS de la concentration résiduelle de Si dans une couche épaisse de 3 μ m de GaAs non intentionnellement dopée.

Les mesures par effet Hall n'ont pas été effectuées sur des couches suffisamment épaisses de GaAs (seulement 3 μ m) pour connaître la mobilité et le dopage résiduel du matériau. Toutefois, la zone déplétée en surface étant supérieure à 2 μ m, il est possible de donner une valeur maximale de 10¹⁴ au résiduel de l'alliage binaire.

3.4 Le ternaire GaAlAs.

3.4.1 Couches massives de GaAlAs.

Pour introduire l'élément aluminium dans nos matériaux semiconducteurs, nous avons choisi d'épitaxier le composé le plus connu et dont la croissance présente, à priori, le moins de difficulté : le ternaire GaAlAs. Quelle que soit la concentration d'Al dans le (GaAl)As cru sur GaAs, le désaccord de maille est faible. Avec 30% d'aluminium, il est seulement de $4 \cdot 10^{-4}$. Dès les premiers essais, même si la composition est éloignée de celle attendue, la couche ternaire est de bonne qualité cristallographique. Il ne peut pas apparaître, comme dans le cas du GaInAs cru sur InP, de couches rugueuses polycristallines totalement désaccordées et difficiles à caractériser. La double diffraction de rayons X donne directement la composition du GaAlAs puisque le désaccord de maille et le pourcentage en Al sont proportionnels :

$$\frac{\Delta a}{a} = 1,274 \cdot 10^{-3} \cdot x_{Al}$$

La diffraction X fournit également l'épaisseur du matériau par la mesure de la largeur du pic de la couche ainsi que par celle des distances qui séparent les pics d'interférence ("Pendellösung"), bien visibles sur la figure 50. Ces profils sont obtenus par DDX en plusieurs points (du centre au bord) sur une couche de 2600Å de Ga_{0,807}Al_{0,193}As. Les résultats d'uniformité sont excellents. Il n'y a pas de variation de composition ou d'épaisseur observable supérieure à la précision de la mesure ($\approx 1\%$). Le tableau suivant rassemble ces résultats.

Tableau III-A : mesures de la composition et de l'épaisseur en différents points d'une couche GaAlAs sur un substrat GaAs de deux pouces.

rayon (mm)	composition x_{Al}	épaisseur (μm)
0	0,195	0,74
5	0,195	0,74
10	0,195	0,73
15	0,195	0,72
20	0,196	0,73

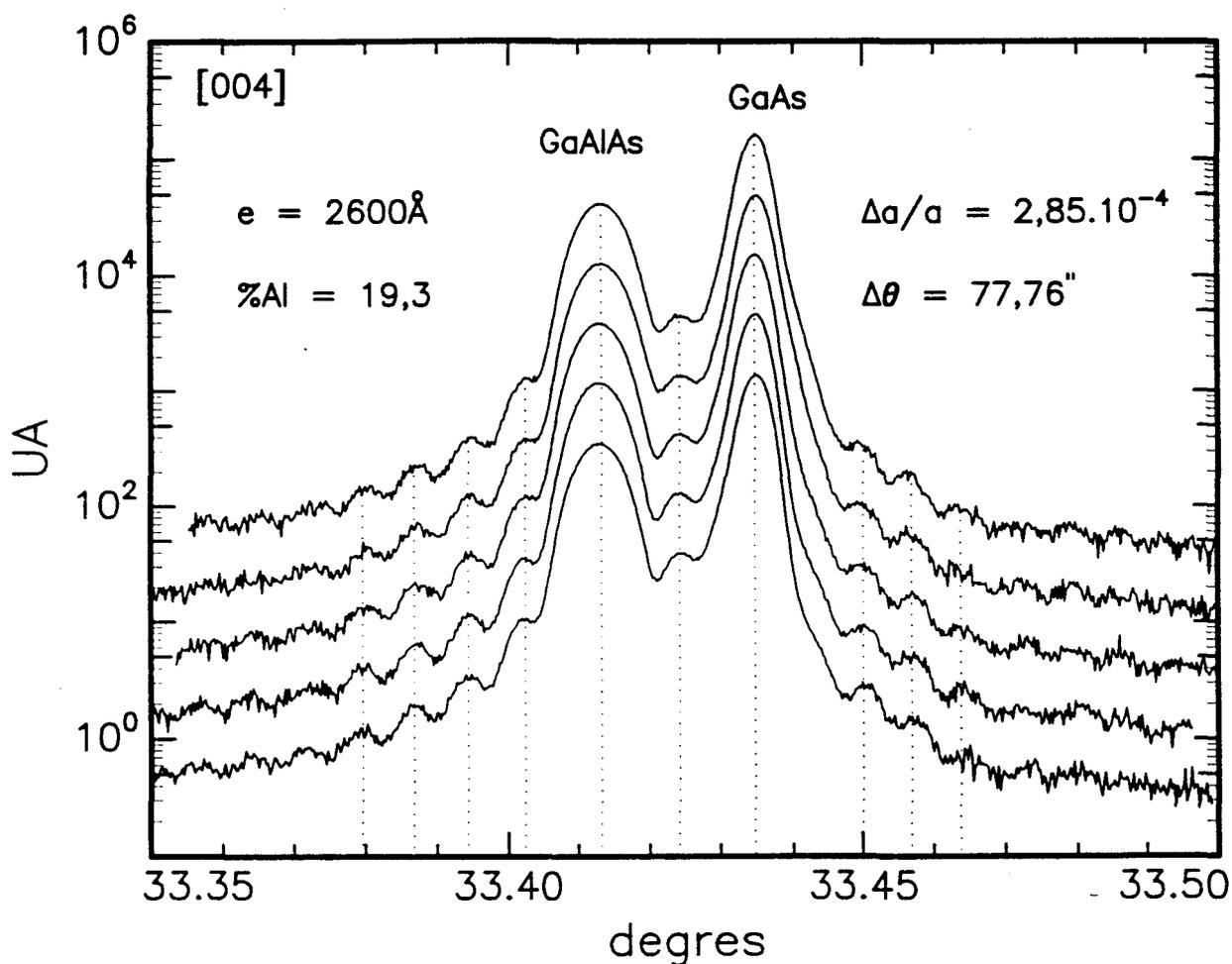
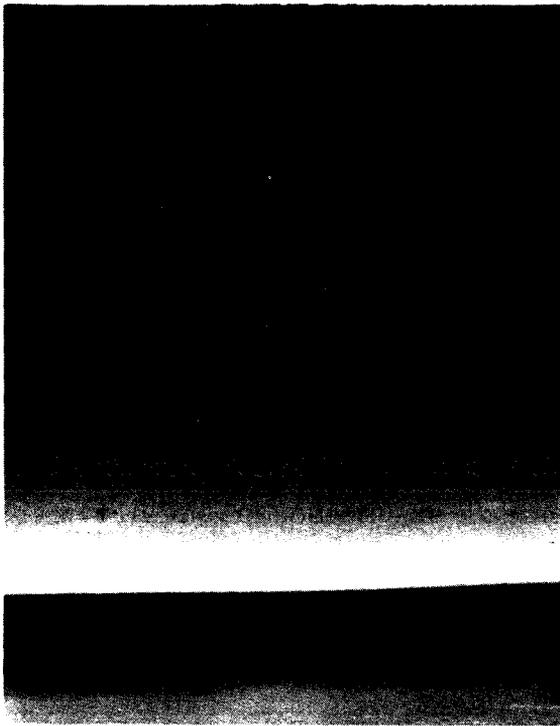
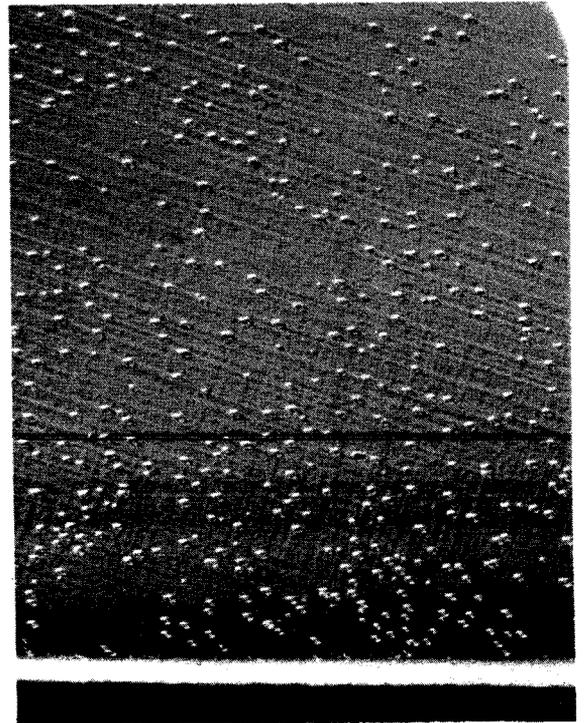


Fig 50 : Profils DDX d'une couche mince de GaAlAs sur GaAs. La largeur du pic du ternaire et la position des petits pics secondaires permettent de calculer l'épaisseur de la couche.

La morphologie des couches GaAlAs est normalement miroir. Il est toutefois nécessaire de veiller à ce qu'aucun dépôt d'indium issu des croissances antérieures ne soit présent sur les suscepteurs. L'apparition de "cross-hatch" (lignes de dislocation suivant les directions cristallographiques [100] de l'alliage) dans un matériau théoriquement à l'accord de maille prouve l'incorporation d'indium dans le ternaire. Le matériau "quaternaire" AlGaInAs résultant n'est pas accordé sur GaAs. Des lignes de cross-hatch et des défauts ponctuels apparaissent sur les bords de plaques (fig 51). Des zones rugueuses amassées sous formes d'îlots sont parfois également présentes (fig 52).



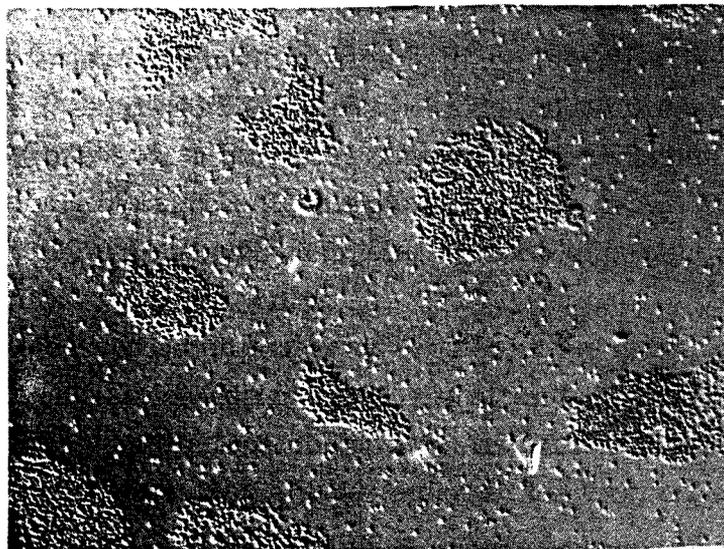
BORD



x 100

Fig 51 : Photographies au microscope optique de deux couches GaAlAs/GaAs, l'une miroir jusqu'au bord, l'autre présentant défauts et "cross hatch" dus à une incorporation d'indium.

x 100



x 75

Fig 52 : Photographie au microscope optique d'une couche de GaAlAs épitaxiée sur GaAs où des défauts de croissance dus à une pollution sont amassés sous forme d'îlots.

Ces croissances ont permis d'étalonner précisément les rapports Al/Ga dans la phase solide. Ces rapports sont égaux à ceux dans la phase gazeuse. Dans l'exemple précédent, les débits de TMGa et de TMAI étaient respectivement de 0,722 et 0,175 cm³/mn, soit un pourcentage de 19,5% de TMAI dans la phase gazeuse. Ceci constitue donc la preuve indirecte du rendement correct de la décomposition des espèces chimiques en phase gazeuse. Une perte d'incorporation en aluminium pourrait être le signe, par exemple, de réactions parasites du TMAI avec des traces d'oxygène, élément auquel tous les composés à base d'Al sont particulièrement sensibles.

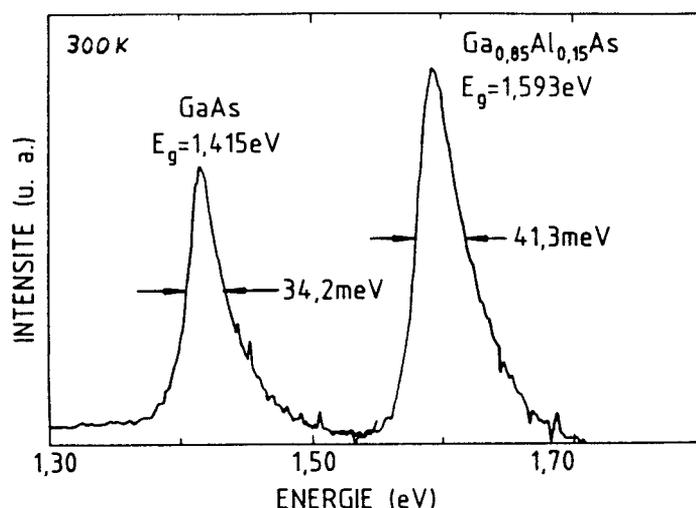


Fig 53 : Spectre de photoluminescence où sont visibles les pics d'émission bande à bande de la couche GaAlAs et du substrat GaAs.

La photoluminescence des couches GaAlAs permet de confirmer également les compositions obtenues. De plus, elle fournit une indication sur la présence d'impuretés liées par effet chimique comme les atomes d'oxygène. Une forte incorporation d'oxygène dans une couche GaAlAs se caractérise par une teinte bleutée de la surface cristalline et généralement par l'absence de luminescence du matériau sous excitation laser, l'ensemble des porteurs créés se recombinant de manière non radiative. Une mesure quantitative des taux d'oxygène peut être tentée en spectrométrie SIMS, si ceux-ci dépassent la limite de détection de l'instrument. Pour de faibles concentrations d'impuretés dans la couche, seule la photoluminescence à basse température permet, par l'analyse du spectre

d'émission, d'identifier la nature des éléments non intentionnellement incorporés. La figure 53 montre le spectre d'émission à température ambiante d'une couche GaAlAs sur GaAs de 0,5 μ m d'épaisseur. La température de croissance était seulement de 650°C, au lieu des valeurs normalement utilisées pour ce matériau, comprises entre 700° et 800°C. C'est dans cette gamme de hautes températures que l'on obtient les plus fortes intensités de luminescence du matériau et par conséquent les plus grandes puretés cristallines. Ici, le but recherché était la mesure du rapport Al/Ga incorporé pour des croissances ultérieures à 650°C de quaternaire (AlGa)InAs. On distingue toutefois nettement sur ce spectre, bien que les intensités soient un peu faibles, les pics d'émission du GaAs à 1.415eV et du Ga_{0,85}Al_{0,15}As à 1,593eV.

3.4.2 Superréseaux GaAlAs \ GaAs.

La caractérisation en diffraction de rayons X de superréseaux GaAs/GaAlAs permet d'obtenir plusieurs types d'informations sur les épaisseurs, les compositions et les uniformités des plaques épitaxiées. Le profil de diffraction X du superréseau présente : i) le pic du substrat GaAs ; ii) le pic d'ordre zéro de la composition moyenne de la totalité de l'empilement du superréseau [GaAs + Ga_{1-z}Al_zAs] ; iii) les pics satellites, d'ordres supérieurs à zéro, issus de la périodicité de la structure et situés de part et d'autre du pic d'ordre zéro [1]. En mesurant les distances angulaires entre pics d'ordre zéro et satellites et entre pics satellites entre eux d'une part et entre pic d'ordre zéro et pic du substrat GaAs d'autre part, il est possible de déterminer respectivement la période et la concentration moyenne en aluminium de la structure. Connaissant les temps de croissance des couches GaAs et GaAlAs, on calcule les épaisseurs de ces couches et la concentration z en aluminium dans le ternaire Ga_{1-z}Al_zAs. Toute variation de la vitesse de croissance ou de la composition du ternaire pendant l'épitaxie de la structure est décelable par un décalage angulaire ou un élargissement des pics satellites. Une cartographie complète de la plaque donne l'uniformité en épaisseur de toute la surface épitaxiée de deux pouces. Cette méthode est plus précise et plus simple à mettre en œuvre que les techniques de mesure par profilométrie sur marches nécessitant des étapes d'attaque chimique sélectives de couches épaisses.

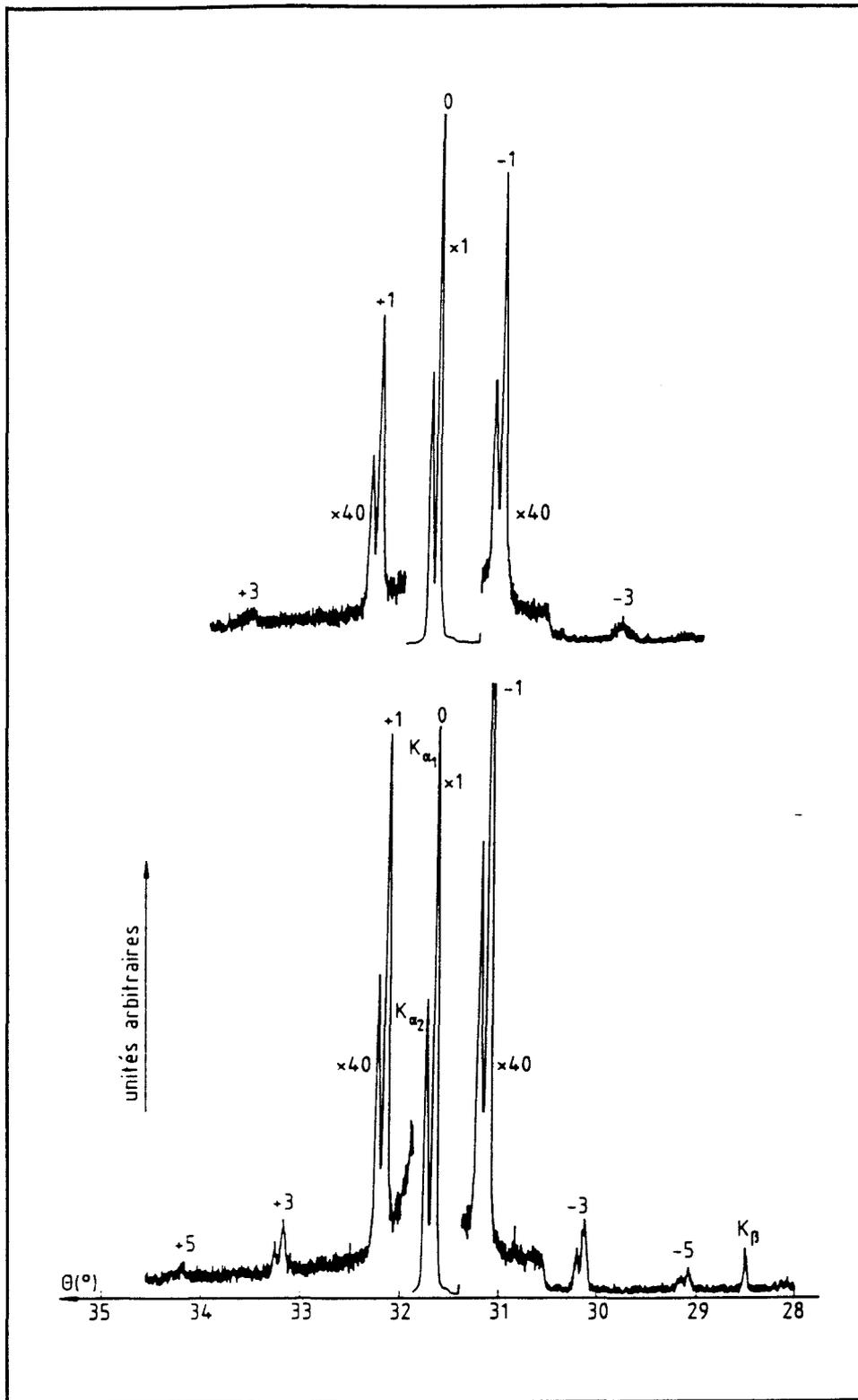


Fig 54 : Profils comparés en simple diffraction X de deux superréseaux GaAlAs/GaAs de 20 périodes. Sur l'un des profils, les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont encore séparées à l'ordre -7, tandis que sur l'autre profil, celles ci ne sont plus identifiables dès l'ordre -3.

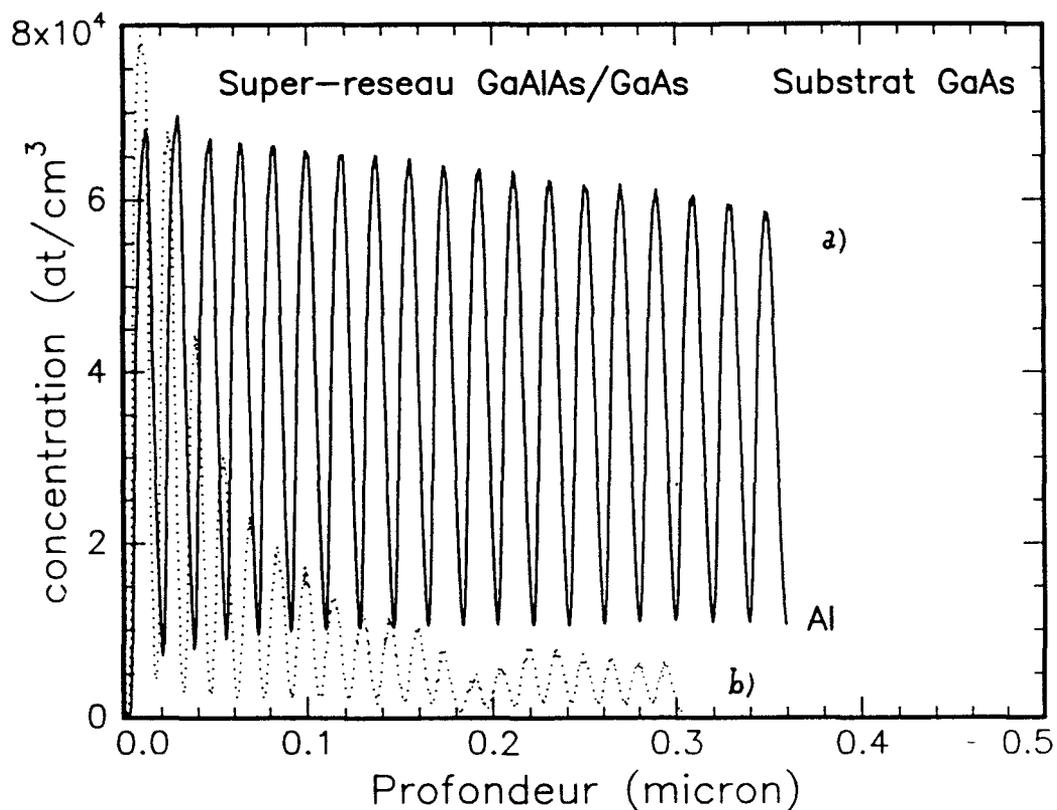


Fig 55 : Profils SIMS des deux superréseaux précédents (fig 54).

Les figures 54-a et -b sont les profils de simple diffraction X de superréseaux comprenant 20 périodes de GaAlAs/GaAs de respectivement 256 et 251 Å. Dans l'exemple a), la présence de satellites d'ordre 7 où les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont encore bien séparées est une indication de la qualité cristallographique du matériau. L'exemple b), au contraire, présente un spectre où les satellites, dès l'ordre 3, sont d'intensité faible avec un recouvrement des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Les profils SIMS de ces structures (fig 55) confirment ces résultats : en a), le profil de concentration, exprimé en échelle linéaire, de l'élément Al est régulier. La

diminution d'amplitude de l'enveloppe des intensités est due à la rugosité croissante du fond du cratère érodé pour l'analyse et donc à la perte en résolution de la mesure. En b), on observe une chute anormale des rapports d'incorporation d'aluminium dans le ternaire, près du substrat. Ceci indique clairement, ainsi que la teinte légèrement bleutée de la plaque, que les conditions initiales de croissance ont été perturbées par la présence d'éléments polluants déposés dans le réacteur et progressivement recouverts et neutralisés par réaction avec les espèces actives. Cette pollution est intervenue lors d'un démontage du réacteur afin d'y apporter quelques modifications mécaniques.

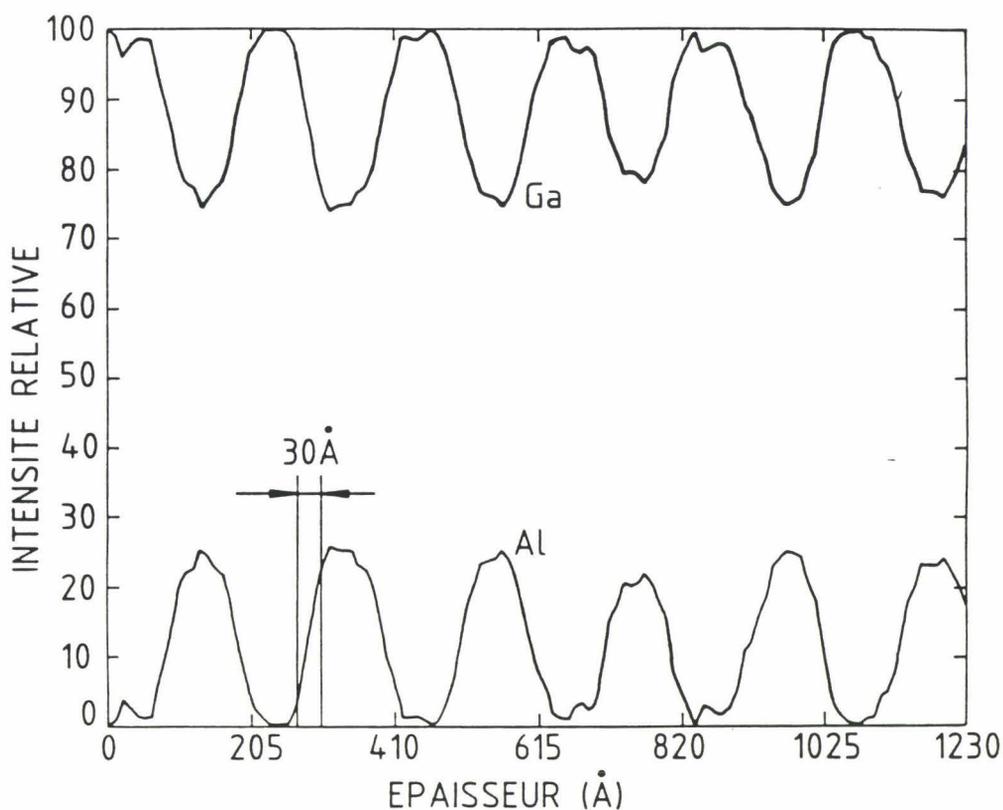


Fig 56 : Profil Auger d'un superréseau $Ga_{.79}Al_{.21}As/GaAs$ dont la période est de 21nm. Les interfaces sont de l'ordre de 3nm.

La croissance de superréseaux simultanément sur trois substrats de deux pouces permet d'étudier l'uniformité en épaisseur sur chaque plaque et entre plaques dans ce réacteur [2]. Enfin la spectrométrie Auger nous donne une information similaire à celle du SIMS sur les dernières périodes de la structure (fig 56). Elle offre en plus une mesure quantitative des concentrations en Al et

Ga (ici 25 et 75%) du ternaire et permet d'estimer l'épaisseur de l'interface, zone du cristal où la composition est intermédiaire entre les deux composés limites GaAs et GaAlAs. L'interface est ici de 30Å environ, ce qui est supérieur aux valeurs qu'il est possible d'atteindre en EPVOM ($\approx 10\text{Å}$). La recherche d'interfaces abruptes nécessite l'adoption de vitesses de croissances très faibles (1 à 2 Å/s) et un réacteur ne présentant pas de zone de recirculation (ou "volumes morts") des flux gazeux.

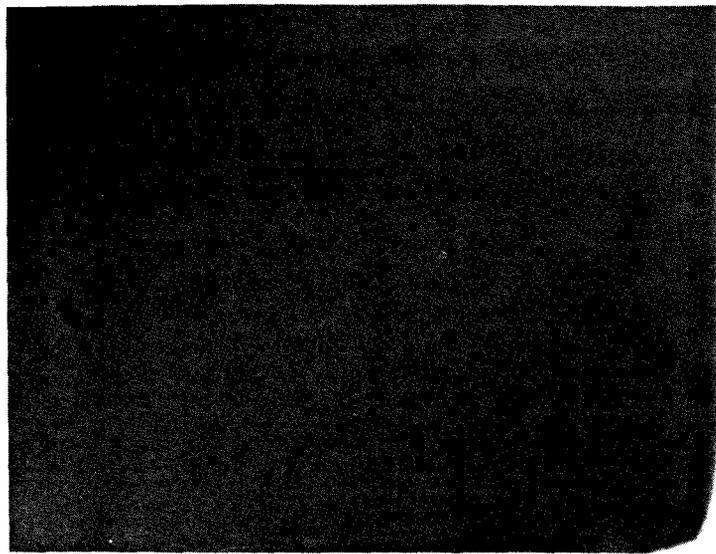
En conclusion, l'étude du ternaire GaAlAs et des superréseaux GaAs/GaAlAs, grâce aux caractérisations en photoluminescence, diffraction X, SIMS et spectrométrie Auger, permet d'acquérir des informations sur le matériau (rapports d'incorporation Al/Ga dans le solide, vitesse de croissance, qualité cristalline et pureté de l'alliage, uniformité des épaisseurs, largeur des interfaces) et sur le système de croissance (étanchéité, répartitions des flux dans le réacteur, temps de purges). Nous avons montré dans cette partie que moyennant certaines précautions sur la propreté du système et sur les conditions de croissances, il était possible d'obtenir, dans notre réacteur, des hétérostructures à base d'aluminium de qualité, très uniformes, à l'état de l'art de l'EPVOM.

3.5 Le ternaire GaInAs.

3.5.1 Morphologie et uniformité du GaInAs sur InP.

La fraction molaire d'indium dans l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-y}\text{As}$ à l'accord de maille sur InP est de 46,8% . Même pour des couches épaisses et de faibles rapports V/III (inférieurs à 20), nous obtenons de très belles morphologies de surface [3]. La figure 57 représente une photographie prise au microscope optique (grossissement x100) de la surface à l'état miroir d'une couche GaInAs de 3µm accordée sur InP.

Lorsque le désaccord de maille et l'épaisseur de la couche épitaxiée sont tels que la limite d'élasticité du matériau est atteinte, des lignes de cross-hatch sont toujours visibles au microscope optique (et parfois à l'œil nu). La densité et l'apparence du cross-hatch sont variables en fonction du matériau, de l'intensité du désaccord et de l'épaisseur de la couche. Les photos (x100) de la figure 58 illustrent les différentes morphologies obtenues sur des matériaux fortement désaccordés ou très épais.



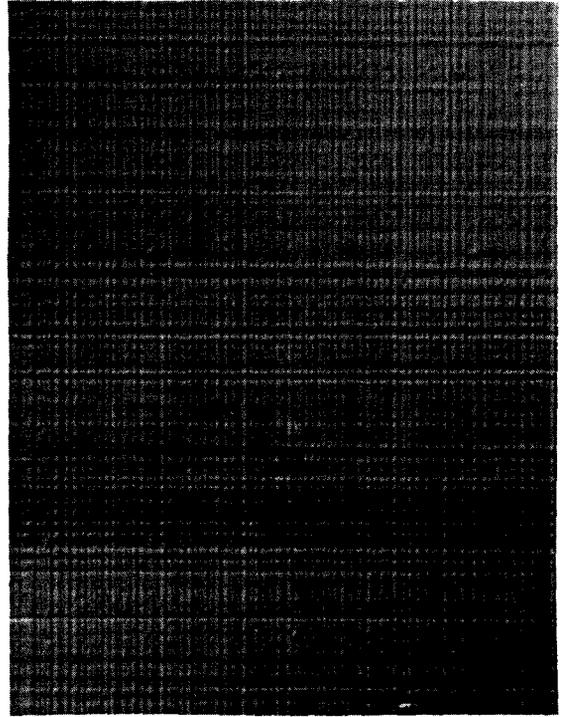
x 200

Fig 57 : Photographie au microscope optique d'une couche épaisse ($\approx 3\mu\text{m}$) de GaInAs/InP de morphologie miroir.

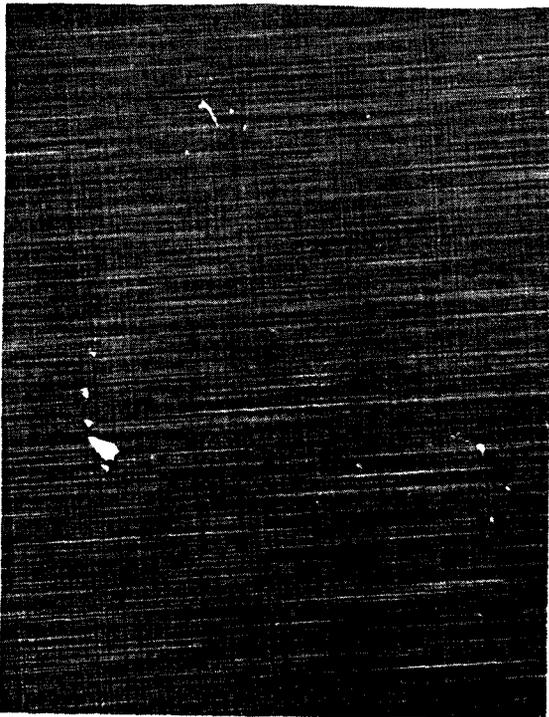
Nous avons obtenu de très bonnes uniformités, en épaisseur et en composition, sur les couches GaInAs crues sur InP. La figure 59 présente une cartographie, réalisée en double diffraction de rayons X (DDX), d'une couche de GaInAs de $3\mu\text{m}$ sur InP. Le désaccord moyen de la couche épitaxiée est de $2,6 \cdot 10^{-4}$ pour un écart type de $6 \cdot 10^{-5}$. Ce résultat fait partie des meilleurs uniformités publiées dans la littérature scientifique internationale, pour ce type de matériau [4]. Les variations moyennes en épaisseur sont comprises entre 1 et 2%. Nous présentons, plus loin dans ce chapitre, une étude plus complète de l'uniformité des épaisseurs sur chaque plaque et entre plaques, pour le matériau AlInAs.



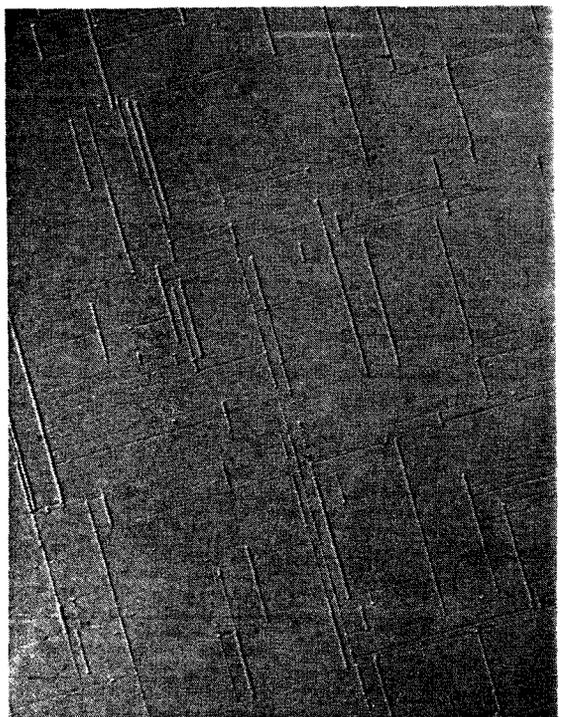
x 100



x 100

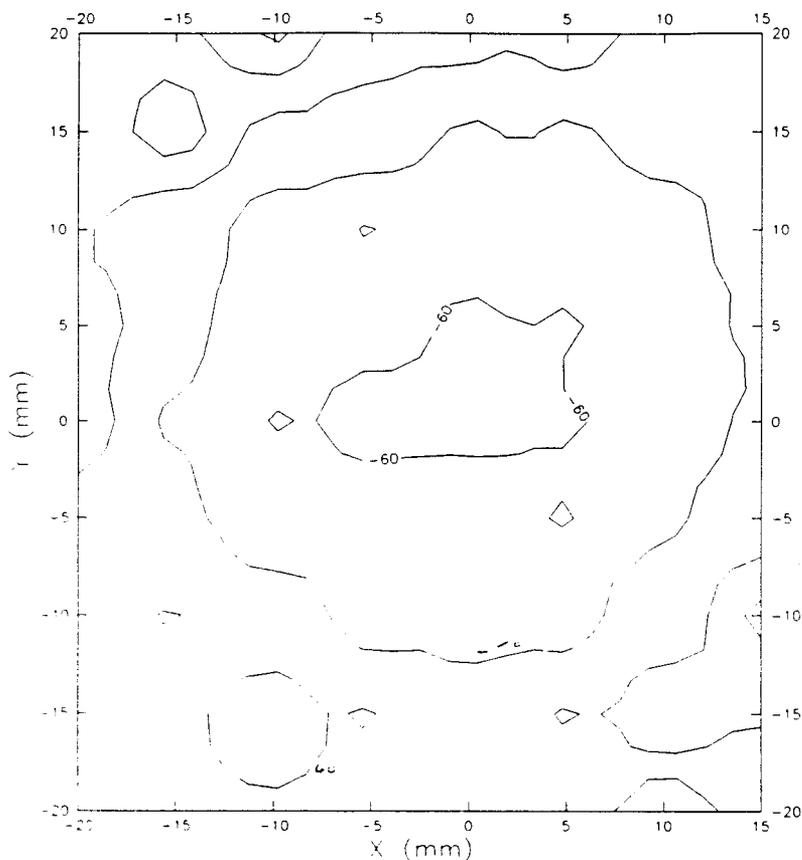


x 100



x 100

Fig 58 : Photographies de couches ternaires épaisses (en haut) ou fortement désaccordées (en bas), toutes présentant des lignes de relaxation sous forme de "cross-hatch".



Nombre de points = 53
 Désaccord moyen = 263,89 ppm
 Ecart Type = 57,17

Fig 59 : Topographie en double diffraction de rayons X d'une couche GaInAs. L'écart type (en désaccord de maille) est de 57ppm pour un désaccord moyen de 264ppm.

3.5.2 Rapports d'incorporation et rendement de croissance.

Définissons tout d'abord ces deux termes. Le calcul des **rapports d'incorporation** établit une mesure relative : c'est le rapport du pourcentage d'une espèce métallique incorporée dans la phase solide sur le pourcentage de l'espèce organométallique dont elle est issue dans la phase gazeuse. Pour le ternaire GaAlAs, ces rapports étaient proches de 100% : en effet, 19,5% de TMAI dans la phase gazeuse permettaient d'obtenir le ternaire $\text{Ga}_{0,807}\text{Al}_{0,193}\text{As}$.

Cette notion de rapport d'incorporation est à distinguer de celle de **rendement** qui fournit une mesure absolue de la masse d'éléments III incorporés dans le cristal par unité de temps comparée au débit massique total de ces éléments transportés par voie gazeuse jusqu'au réacteur. Les valeurs de rendement en épitaxie sont étroitement liées aux performances attendues en terme d'uniformité des couches épitaxiales. En effet, plus la surface d'un substrat (deux pouces de diamètre) est petite comparée à la totalité des surfaces chaudes du réacteur exposée aux dépôts de croissance, meilleure sera l'uniformité et plus faible sera le rendement. Il est donc nécessaire de trouver un compromis.

De plus, les phénomènes chimiques liés à la croissance ne se font qu'au travers d'une fine couche gazeuse (la "couche limite") proche du substrat. Une grande quantité d'espèces actives transportée par le flux vecteur d'hydrogène est donc directement évacuée vers les orifices de sortie du réacteur sans avoir atteint la zone de croissance épitaxiale. Ceci explique que les rendements soient rarement supérieures à 30% .

Dans les réacteurs pour substrats multiples comme le notre, les surfaces "perdus" et le volume total de l'enceinte sont nécessairement plus grands. Les rendements sont donc plus faibles (inférieurs à 10%) que dans les réacteurs pour substrat unique (autour de 15%), pour des uniformités comparables.

Les rapports d'incorporation devraient être normalement de 100% puisque toutes les espèces actives, introduites et mélangées au niveau du manifold, sont exposées par la suite aux même processus de transport et de réaction. C'est effectivement le cas pour la croissance de GaAlAs, mais pas pour les composés à base d'indium. Dans les exemples précédents, l'accord de maille du GaInAs sur InP a été obtenu pour des débits de TMIIn et de TMGa de respectivement 0,687 et 0,472 cm³/mn. Cela correspond donc à 59% de TMIIn dans la phase gazeuse (41% de TMGa) contre 53,2% d'In dans la phase solide (46,8% de Ga), soit un rapport d'incorporation de l'indium (pourcentage d'In solide sur pourcentage de TMIIn gazeux) de 89,7% . Nous attribuons cette valeur faible à des réactions parasites entre AsH₃ et TMIIn, l'organométallique ayant réagi ne participant plus à la croissance.

G. B. Stringfellow a fait la synthèse des phénomènes de réactions parasites connus entre composés organométalliques et hydrures [5]. Lui même n'observe pas de réactions parasites en phase gazeuse entre le TMIIn et l'AsH₃. Mais il

semble qu'il associe la présence de ces réactions à l'apparition de dépôts en amont des substrats et non à un rapport d'incorporation anormal dans la croissance du ternaire. Comme il l'explique, l'apparition de ces phénomènes parasites n'est pas seulement liée aux espèces en présence mais également aux conditions de croissance : la température de l'enceinte, la pression, les débits, etc... Nous ajouterons que la géométrie globale du réacteur, la configuration de l'entrée des gaz et la position physique où intervient le mélange organométallique/hydrure sont également des paramètres fondamentaux à prendre en considération dans cette étude. Les résultats publiés sur ce sujet sont rares et il existe de nombreux réacteurs de géométries différentes. C'est pourquoi nous estimons qu'une réaction TMIn/AsH_3 peut justifier les rapports d'incorporations inférieurs à 100% enregistrés. Il a été fait le même type d'observations dans d'autres réacteurs EPVOM du laboratoire de Bagneux.

Pour pallier ces inconvénients, le mélange des hydrides avec les organométalliques peut être fait le plus tard possible, juste à l'entrée du réacteur. Cette solution efficace, apparemment simple, pose toutefois certains problèmes pratiques liés à la configuration même de l'entrée du réacteur et du système de raccordement de celui-ci au manifold. Dans notre cas, le mélange s'effectue juste avant l'entrée dans le réacteur. La distance sur laquelle TMIn et AsH_3 sont en contact avant d'atteindre la surface de croissance est donc importante. Grâce à un dispositif de refroidissement à eau installé récemment sur l'entrée du réacteur, les rapports d'incorporation atteignent 90% (les meilleurs que nous ayons obtenus) contre 80 à 85% sans refroidissement.

Comme l'illustre nos valeurs expérimentales reportées sur la figure 60, pour un rapport d'incorporation à peu près constant, la vitesse de croissance du GaInAs à l'accord sur InP est proportionnelle au débit total d'organométallique. Cela signifie que la réaction parasite TMIn/AsH_3 est également proportionnelle à ce débit total, le débit d'hydrure étant toujours en large excès. Pour un rapport d'incorporation inférieur (la concentration de TMGa diminuant), la vitesse de croissance est beaucoup plus faible. La morphologie de la couche n'est toutefois pas affectée.

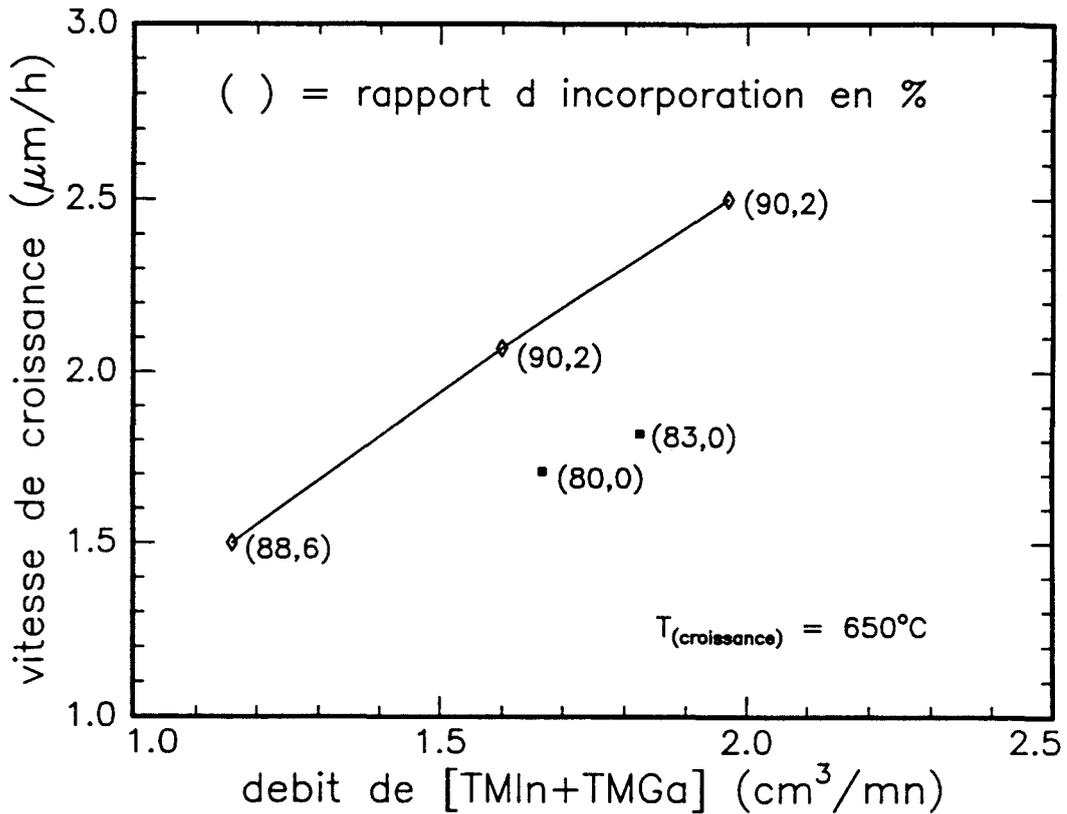


Fig 60 : Vitesse de croissance du ternaire GaInAs en fonction du débit d'espèces organométalliques ([TMIn] + [TMGa]). Les deux valeurs sous la courbe expérimentale sont obtenues pour des rapports d'incorporation plus faibles.

3.5.3 Variation de la composition pendant la croissance du ternaire.

Nous avons observé que la stabilité de la composition du ternaire GaInAs (et aussi AlInAs) pendant une croissance dépend étroitement de la nature des dépôts déjà présents autour des substrats sur le grand support en molybdène (décrit au chapitre 1.3.2.1). Ces dépôts polycristallins s'accumulent lors de chaque croissance.

Lorsque la surface du support est sans dépôt ou recouverte d'InP polycristallin, le profil de diffraction X comporte les pics du substrat InP et de la couche GaInAs tous deux visibles, intenses et parfaitement définis (fig 61). Le profil SIMS correspondant ne montre aucune variation de concentration de gallium (et donc d'indium) en épaisseur (fig 62).

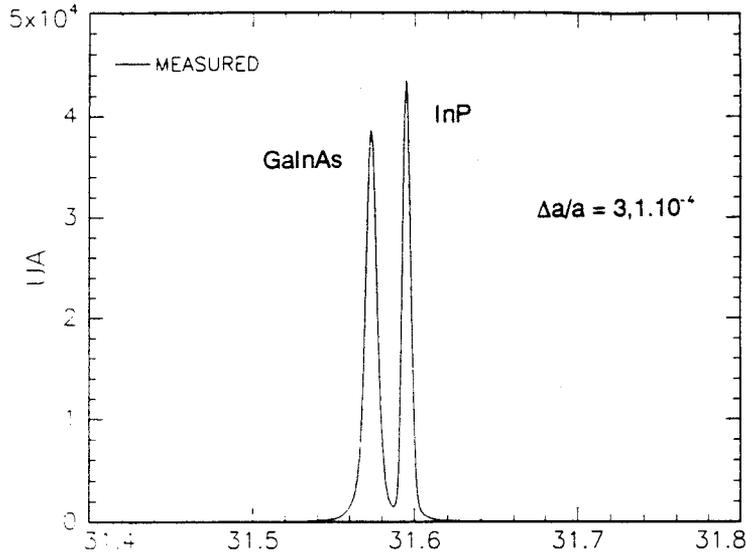


Fig 61 : Profil de diffraction X d'une couche (800nm) de GaInAs sur InP. La finesse (23" à mi-hauteur) et l'intensité du signal du ternaire sont caractéristiques d'une bonne qualité cristalline.

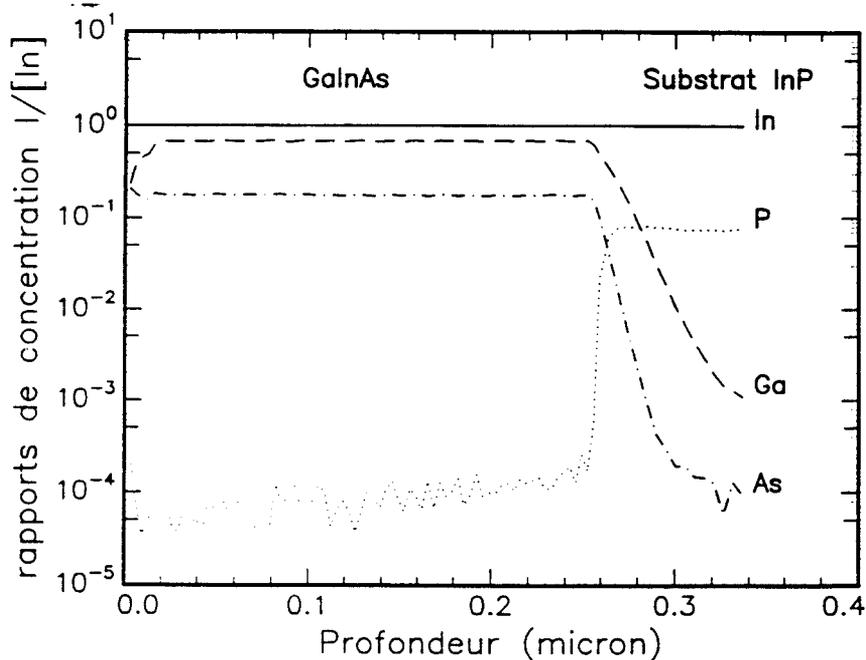


Fig 62 : Profil SIMS d'une couche de GaInAs de 260nm où la stabilité de la concentration du gallium (rapportée à celle de l'indium), le caractère très abrupte des interfaces et l'absence de "trainée" de phosphore dans le ternaire montrent une grande stabilité et pureté chimique du matériau.

Lorsque les dépôts contiennent les éléments Ga et As en grande quantité, un fort écart de composition caractérise le début de croissance, et diminue ensuite progressivement. Le profil de diffraction X présente alors pour la couche un signal faible et continu sur une grande gamme angulaire (fig 63). Le profil SIMS montre une diminution de la concentration de Ga vers la surface (fig 64). Grâce à l'introduction de marqueurs InP régulièrement espacés dans le temps pendant la croissance d'une couche de GaInAs, nous avons pu établir par ailleurs que la vitesse de croissance augmente au fur et à mesure de l'épitaxie. Il y a donc une incorporation plus faible de l'indium en début de croissance, due, par exemple, à une réaction parasite du TMI_n avec l'arsenic déposé en excès. Un support propre ou couvert d'InP polycristallin ne contient pas d'arsenic et n'induit pas ce type de réaction. Toutefois, l'analyse en SIMS d'une couche InP épitaxiée sur substrat InP, dans le réacteur où a été cru auparavant du GaAs, montre un pic Ga anormal à l'interface. La présence de dépôts d'éléments III à proximité des substrats peut donc modifier également les conditions initiales de croissance.

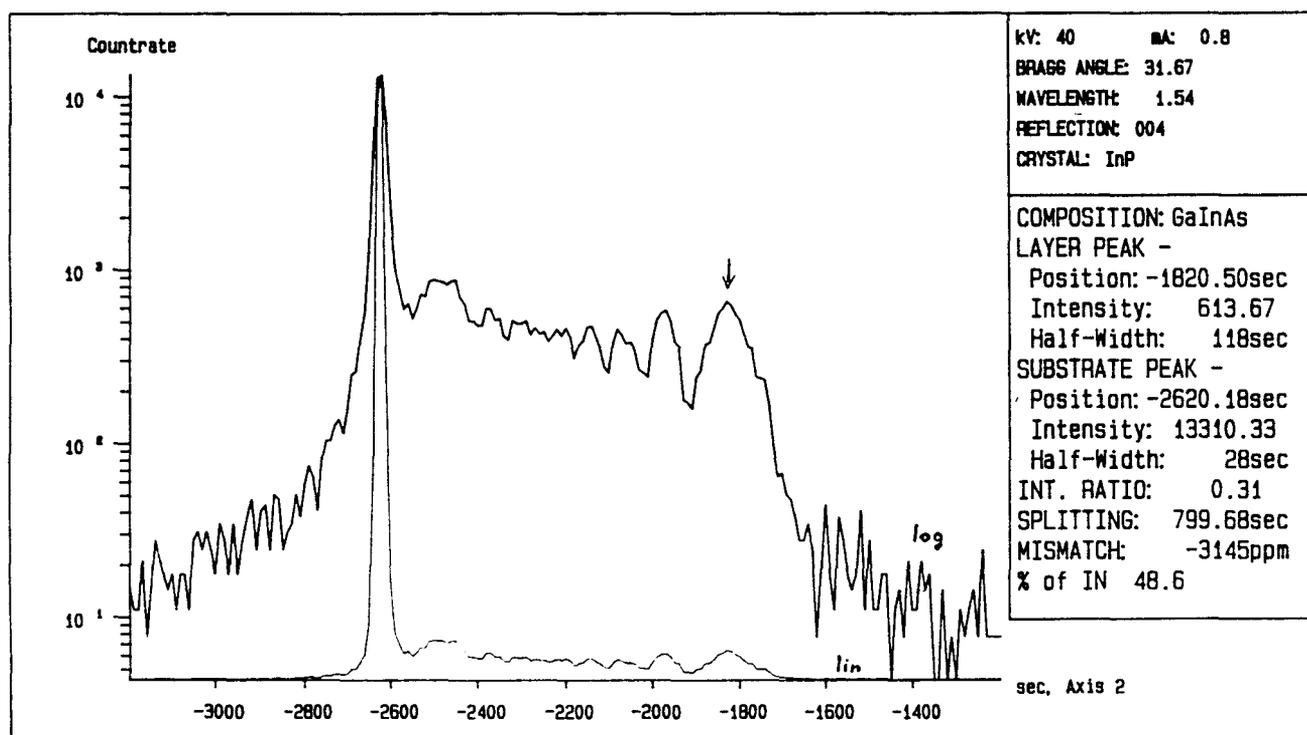


Fig 63 : Ce profil de double diffraction X présente, en plus du pic de l'InP, un signal faible sur un vaste domaine angulaire, correspondant à une forte variation de composition en épaisseur du ternaire GaInAs.

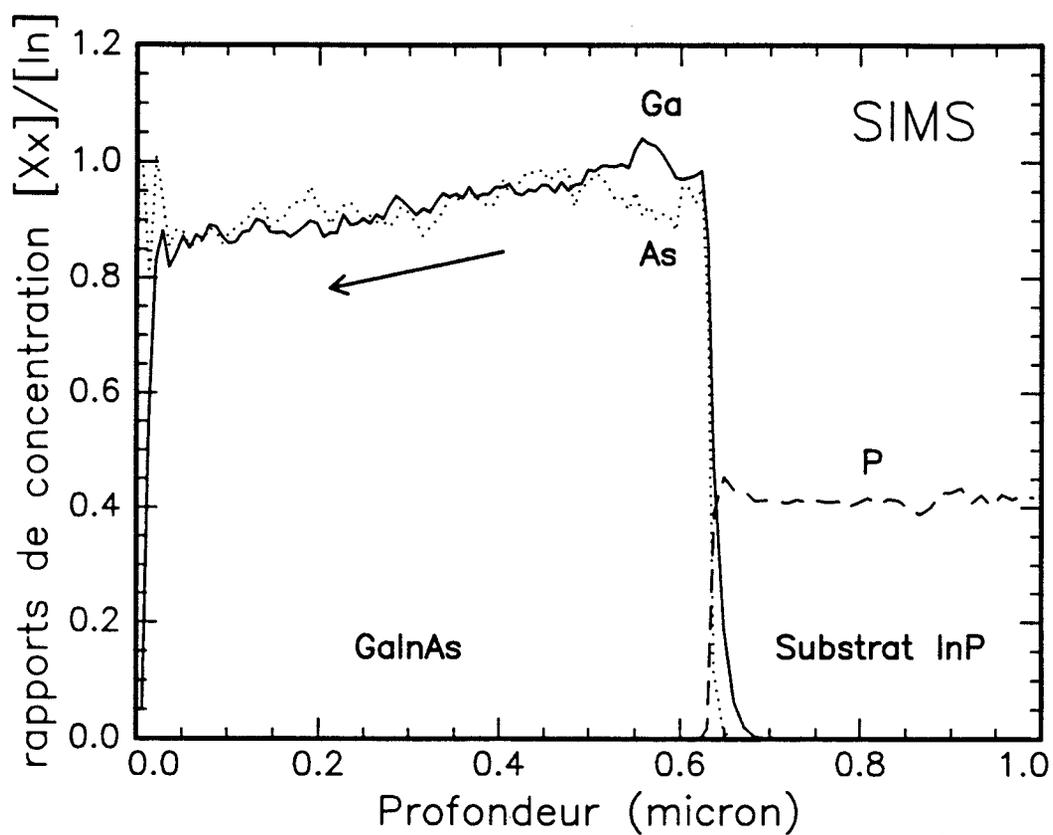


Fig 64 : Le profil SIMS de cette couche, où l'on observe une baisse de la concentration en Ga, confirme la mesure DDX de la figure 63.

Pour nous affranchir de ces problèmes, nous veillons à réaliser chaque croissance sur des suscepteurs propres, recuits à 700°C. Les profils de diffraction X sont alors systématiquement semblables à celui de la figure 61. Le ternaire AlInAs, dont nous allons présenter l'étude dans le chapitre suivant, est lui aussi sensible à ces phénomènes.

3.6 Le ternaire AlInAs.

Des problèmes de variation de composition sont également apparus pendant l'épitaxie de cet alliage. Le profil de diffraction X de la figure 65 présente, en plus du pic du substrat InP, trois pics d'intensité croissante de la couche AlInAs. Les écarts angulaires entre deux pics voisins correspondent à une variation de composition d'environ 0,4% d'aluminium. Le profil SIMS de cette couche montre en effet trois niveaux distincts de concentration de l'aluminium, séparés de 0,4% (fig 66). L'adoption d'un protocole rigoureux de nettoyage des pièces importantes du réacteur nous permet d'obtenir des qualités cristallines du ternaire AlInAs comparables à celle du ternaire GaInAs. La figure 67 présente un profil DDX d'une couche AlInAs parfaitement accordée ($\Delta a/a = 3 \cdot 10^{-5}$). Les franges d'interférence "Pendellösung" sont rarement observées [6] et signe d'une excellente qualité de l'alliage. L'émission en photoluminescence est alors beaucoup plus intense (10 à 20 fois) pour ces matériaux que pour ceux où l'on note une variation de la composition.

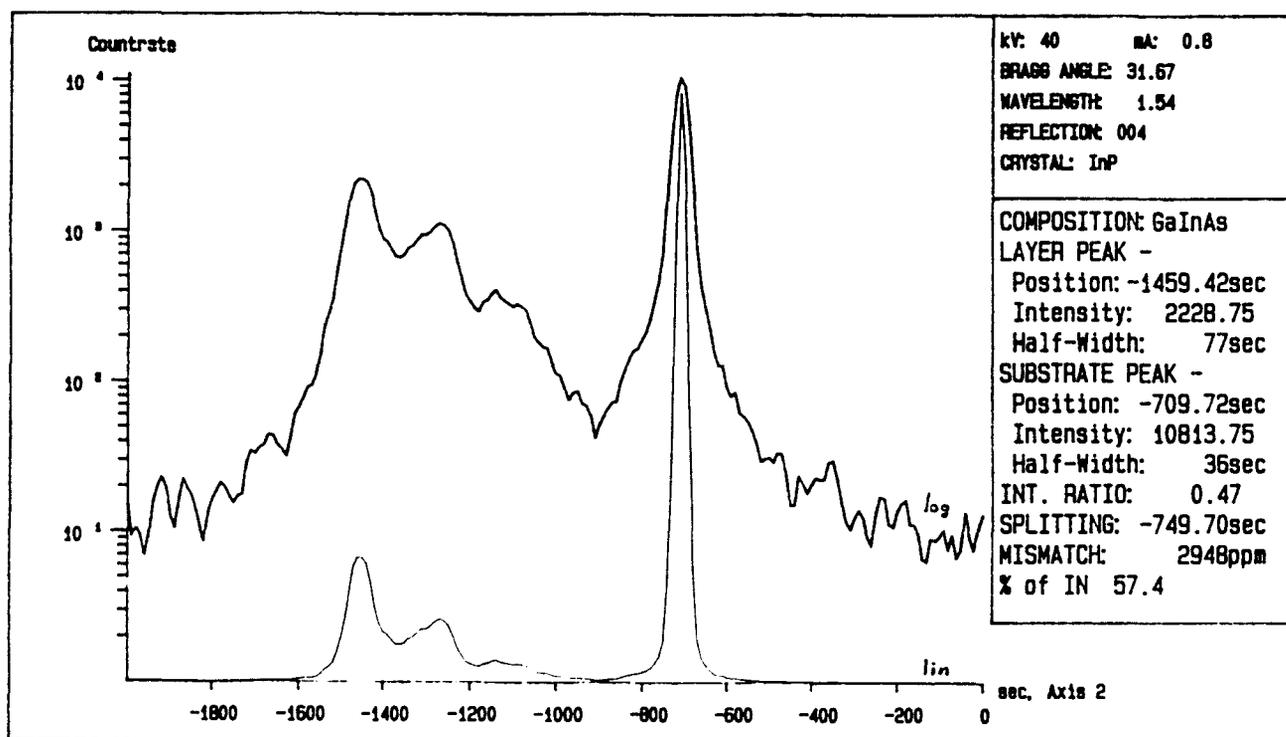


Fig 65 : Profil DDX où les trois pics d'intensité croissante correspondent à différentes compositions du ternaire AlInAs épitaxié sur InP.

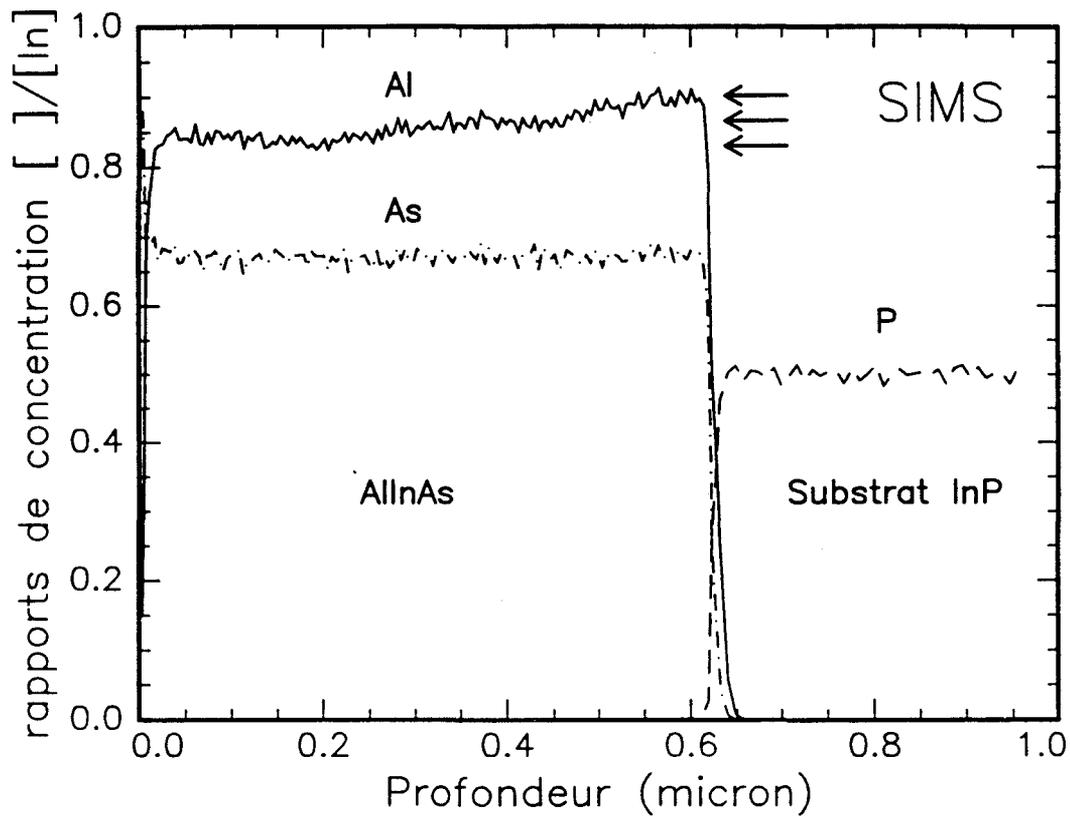


Fig 66 : Le profil SIMS montre précisément les 3 niveaux de concentration de l'aluminium et confirme les variations de 0,4% mesurées sur le profil DDX précédent (fig 65)

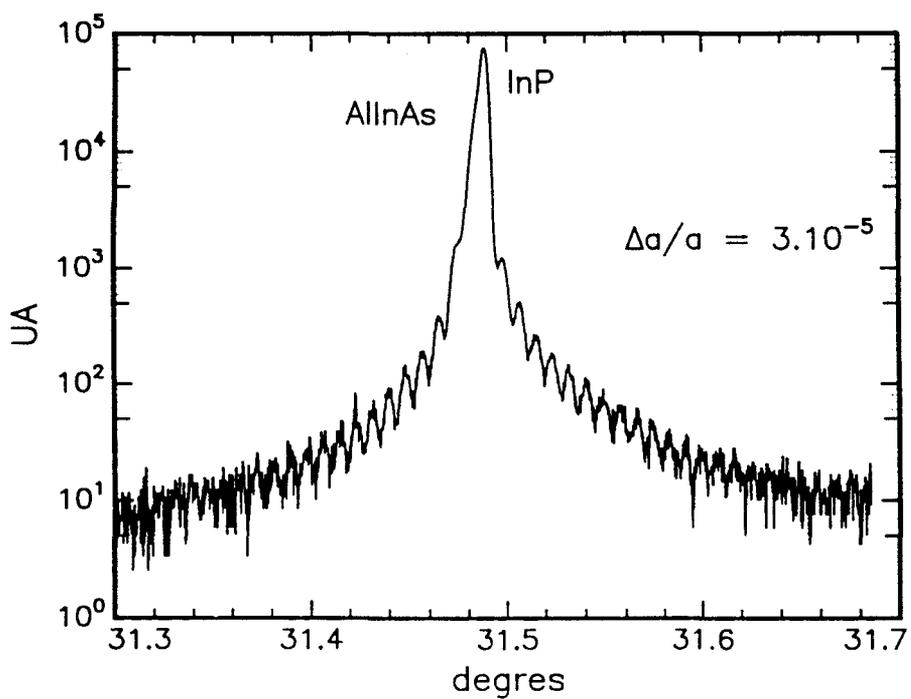
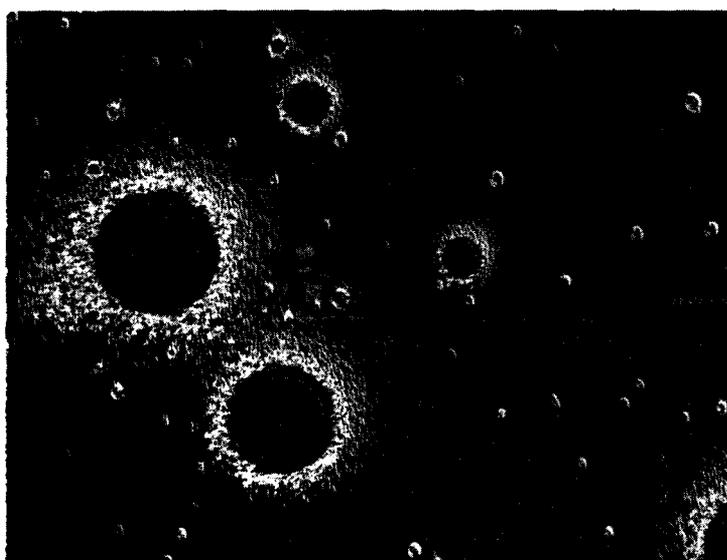


Fig 67 : Profil de diffraction X à haute résolution d'une couche AllnAs ($\approx 1\mu\text{m}$) parfaitement à l'accord de maille sur InP ($\Delta a/a = 3.10^{-5}$). Les multiples franges d'interférence "Pendellösung" sont rarement visibles sur ce matériau et sont le signe d'une excellente qualité cristalline.

3.6.1 Morphologie du ternaire AlInAs sur InP.

Il est plus difficile d'obtenir une morphologie parfaite de l'AlInAs que du GaInAs. Les composés à base d'aluminium sont plus sensibles aux traces d'impureté et à l'état initial de la surface de croissance. De la "propreté" du réacteur, et surtout des suscepteurs en molybdène, dépend la présence de défauts et de reliefs sur le matériau épitaxié. Sur la photographie de la figure 68, on constate que la couche déposée a recouvert et "enrobé" de grosses particules tombées sur le substrat. A l'œil, la plaque apparaît miroir, mais constellée de petits points blancs.

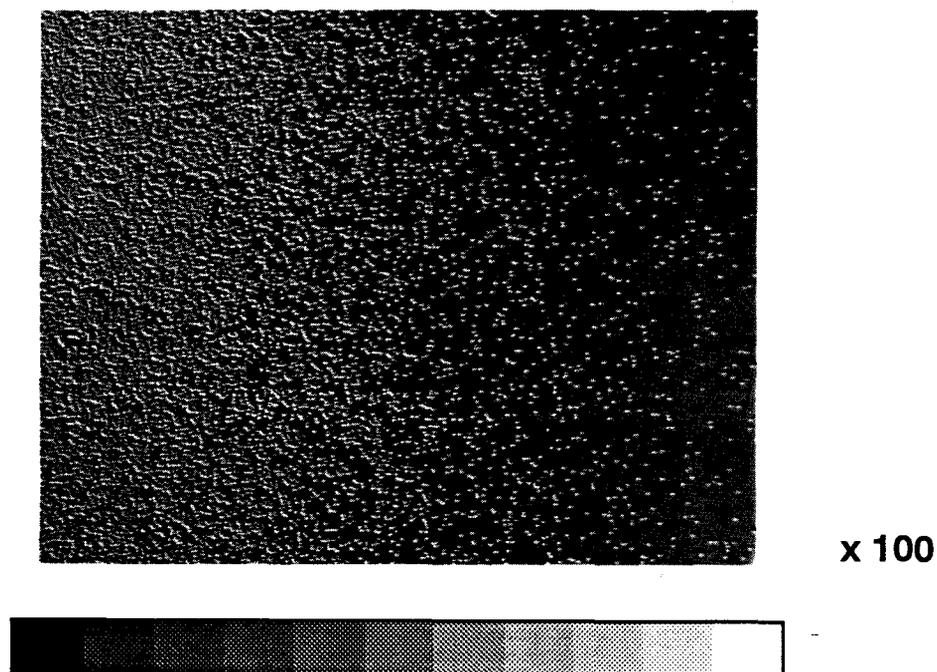


x 100

Fig 68 : photographie d'une couche AlInAs sur InP où de grosses particules tombées sur l'échantillon en cours d'épitaxie ont été recouvertes pendant la croissance.

Lorsque la répartition des surfaces dégradées est circulaire, la densité de défauts étant normalement plus forte au bord qu'au centre de l'échantillon, la croissance a été perturbée par la présence de dépôts ou de particules sur les

suscepteurs. Si des anneaux sont nettement visibles à l'œil sur la plaque, ils correspondent à des zones de densité de défauts différentes dont il est possible d'observer la limite au microscope (fig 69).

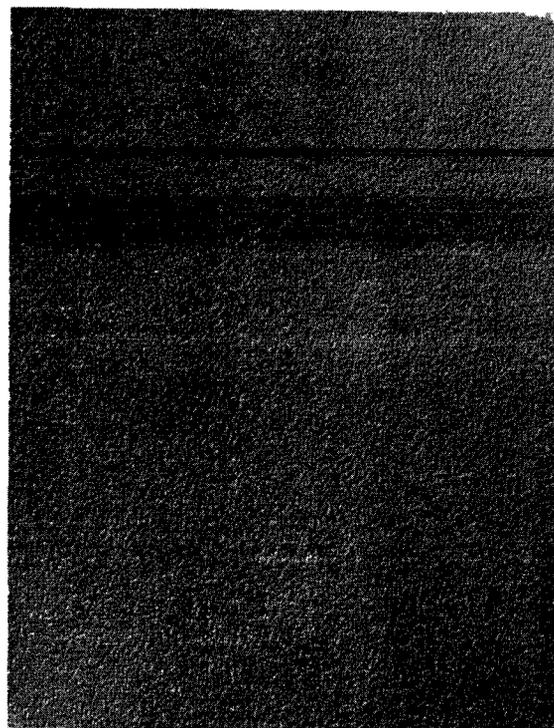


Nombre de défauts décroissant.

Fig 69 : Sur cette photographie d'une couche de ternaire AlInAs/InP, la densité de défauts diminue fortement en moins d'un millimètre. A l'œil nu, un anneau peu réfléchissant est visible sur le pourtour de la plaque, signe qu'une source de pollution migre par les bords du substrat.

On conçoit donc, au vu des résultats précédents, qu'il soit nécessaire de maintenir la surface des suscepteurs molybdène exempte de tout dépôt parasite. Nous procédons pour cela à un décapage mécanique (sablage) ou chimique (bains d'acide) suivi d'un dégraissage, d'un rinçage et d'un étuvage. Malgré ces précautions, des défauts liés exclusivement aux mécanismes de l'épitaxie peuvent apparaître. La figure 70 montre quelques exemples photographiques : a) une couche où des défauts losanges sont visibles, dus à un mauvais état de surface

du substrat avant la croissance ; b) une couche présentant une surface rugueuse, due à une température ou à une vitesse de croissance non appropriée. En optimisant ces paramètres de croissance, un grand nombre de ces défauts ont pu être éliminés des matériaux dont nous avons fait l'étude.



x 100

A

B

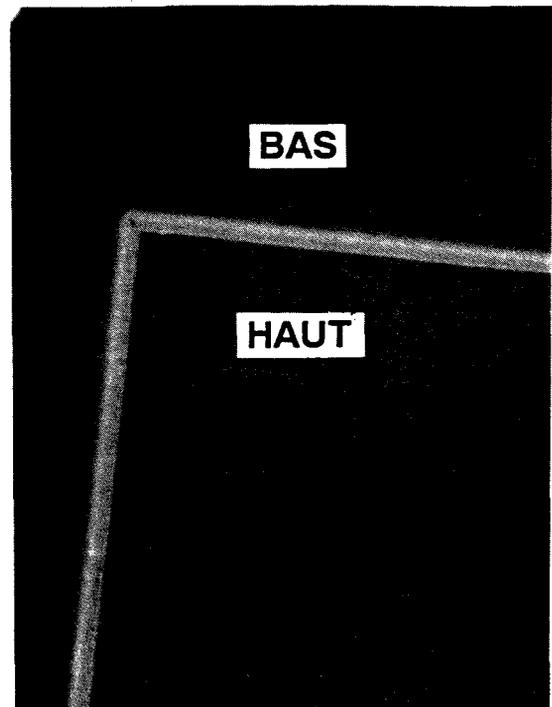
Fig 70 : Photographies de défauts de surface : a) défauts losanges dûs à un départ d'éléments V de la surface de croissance ; b) surface rugueuse due à un problème de croissance.

La croissance de ternaire AlInAs directement sur substrat InP semi-isolant, sans couche tampon InP non dopée, n'a pas permis d'obtenir un matériau de bonne qualité morphologique. Sur les photos a) et b) de la figure 71, la couche AlInAs a été attaquée jusqu'au substrat InP en dehors des motifs carrés. Des défauts de croissance isolés apparaissent dès le début de l'épitaxie et augmentent de surface pour finalement se recouvrir dans la couche AlInAs épaisse de 1 μ m.

Ces défauts dépendent donc de l'état initial de la surface du substrat, pendant le recuit sous PH_3 . Nous discuterons plus loin (§ 3.7) l'utilité de couches épitaxiées directement sur le substrat pour la mesure des propriétés électriques du matériau massif AlInAs .



x 200



x 1000

Fig 71 : Photographies du substrat InP dont la couche AlInAs a été attaquée chimiquement en dehors des motifs carrés. Des défauts ponctuels sont apparus dès le début de la croissance et ont augmenté de taille dans le matériau ternaire.

3.6.2 Uniformité en épaisseur et en composition du ternaire AlInAs .

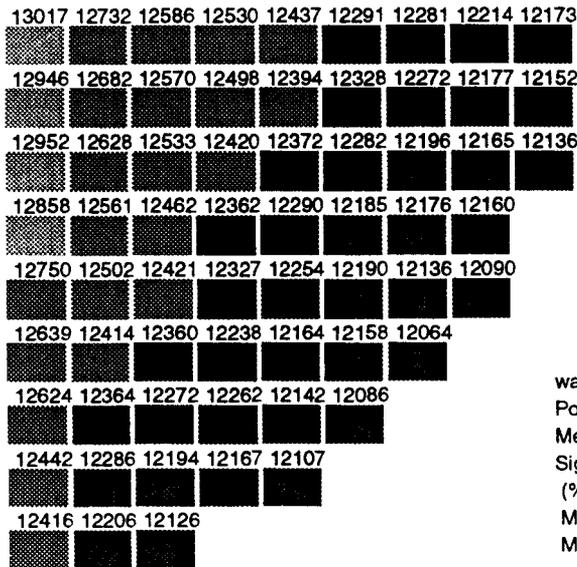
La symétrie rigoureusement cylindrique de l'entrée du réacteur nous permet de penser que celle-ci n'a pas d'influence directe sur les uniformités en

épaisseur et en composition entre les trois plaques épitaxiées. Par contre, elle peut en avoir une sur l'uniformité de chacune des plaques au même titre que d'autres paramètres, comme par exemple la géométrie et la température des suscepteurs ou la distance entrée/suscepteurs.

En contre partie, cette symétrie est rompue dans la partie inférieure du réacteur. Nous avons expérimenté différentes configurations en variant le nombre et la disposition des sorties. Les solutions testées devaient concilier essentiellement deux critères : i) permettre un écoulement équilibré des flux gazeux au dessus de chaque plaque ; ii) répondre à toutes les contraintes liées aux fonctionnement du réacteur : positions compatibles avec la présence d'autres pièces mécaniques, encombrement réduit, accessibilité, maintenance aisée.

Cette étude n'est pas terminée, mais les résultats d'uniformité obtenus sont très encourageants et déjà suffisants pour certains applications en microélectronique sur un substrat entier de deux pouces.

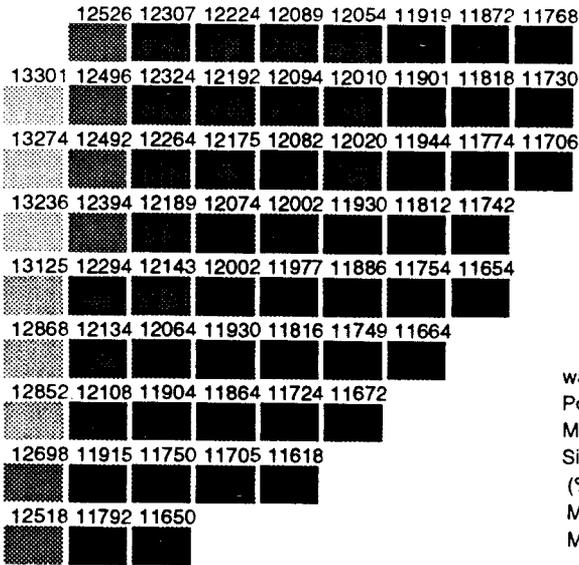
Nous présentons dans les pages suivantes les cartographies en épaisseur de couches AlInAs ($\approx 1\mu\text{m}$) sur InP (fig 72 et 73) mesurées par profilométrie sur marche. Celles-ci ont été obtenues en deux épitaxies sur simultanément trois substrats de 2". Seul un quart de chaque plaque a été caractérisé. Il est possible d'extrapoler les résultats à toute la surface épitaxiée car la rotation des suscepteurs impose une symétrie radiale. Les trois cartographies comprenant seulement 6 mesures d'épaisseur sont bien sûr moins significatives, en ce qui concerne le calcul des écarts types, que celles comprenant 64 points. C'est pourquoi nous calculons également les écarts types à partir de 6 points pris sur des positions équivalentes.



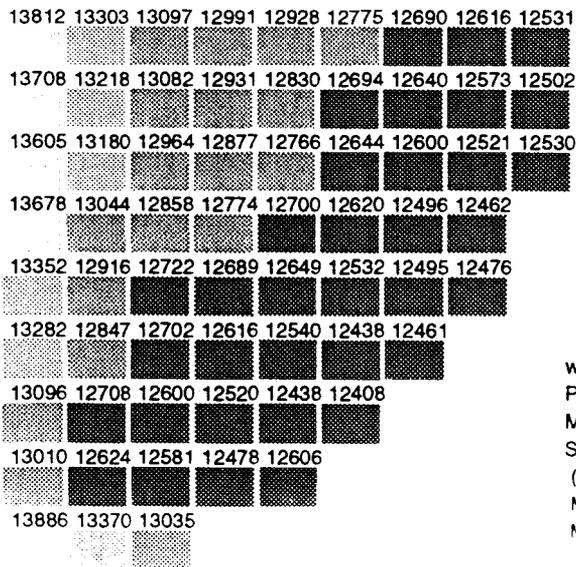
wafer 1
 Points: 64
 Mean: 12366
 Sigma: 230
 (%)= 1.86
 Min= 12064
 Max= 13017

Unit: Angstrom

Points: 191
 Mean: 12436
 Sigma: 458
 (%)= 3.68
 Min= 11618
 Max= 13886



wafer 2
 Points: 63
 Mean: 12104
 Sigma: 415
 (%)= 3.43
 Min= 11618
 Max= 13301



wafer 3
 Points: 64
 Mean: 12833
 Sigma: 365
 (%)= 2.85
 Min= 12408
 Max= 13886

Fig 72

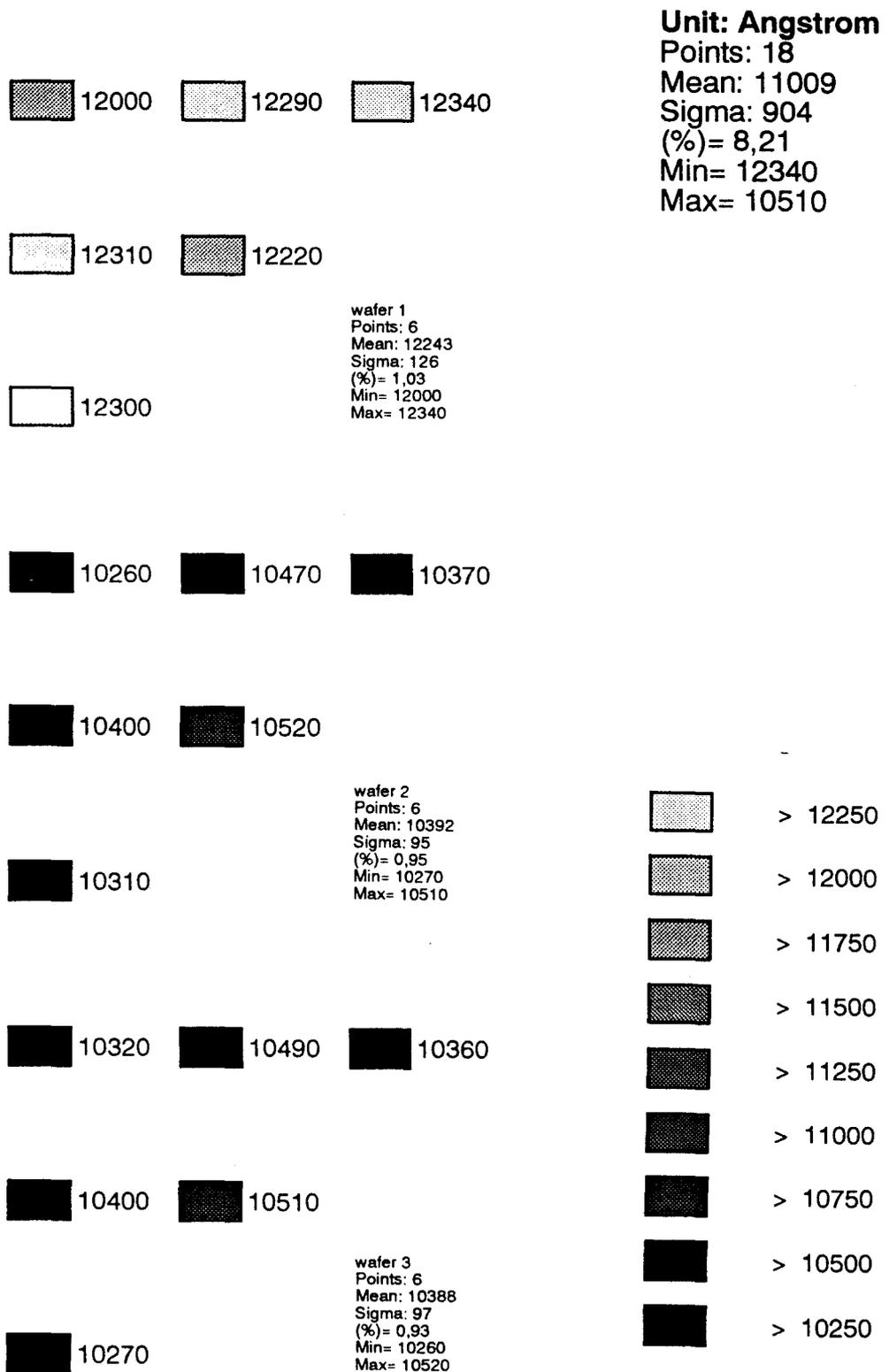


Fig 72 et fig 73 : Cartographies en épaisseur (sur 1/4 de plaque) de couches AlInAs sur InP crues en deux épitaxies sur simultanément 3 substrats de 2".

Dans l'exemple de la figure 72, les valeurs de v (écart type sur la valeur moyenne de l'épaisseur) sur chaque plaque sont similaires et proches de 2% tandis que sur l'ensemble des trois plaques, elle est de 3%. Pour une autre configuration des sorties, dont la figure 73 présente les résultats, les variations d'épaisseur sur chacune des plaques sont nettement améliorées ($v \approx 1\%$) mais l'épaisseur moyenne de la plaque n°1 diffère fortement ($\approx 16\%$) des plaques n°2 et 3, ce qui donne sur l'ensemble une valeur de v de 8,2%. La poursuite de cette étude devrait permettre de concilier également de faibles variations sur chaque plaque et entre les trois plaques.

$$\Delta a/a = 10 + / - 40 \text{ ppm}$$

$$\text{ecart type} = 65 \text{ ppm}$$

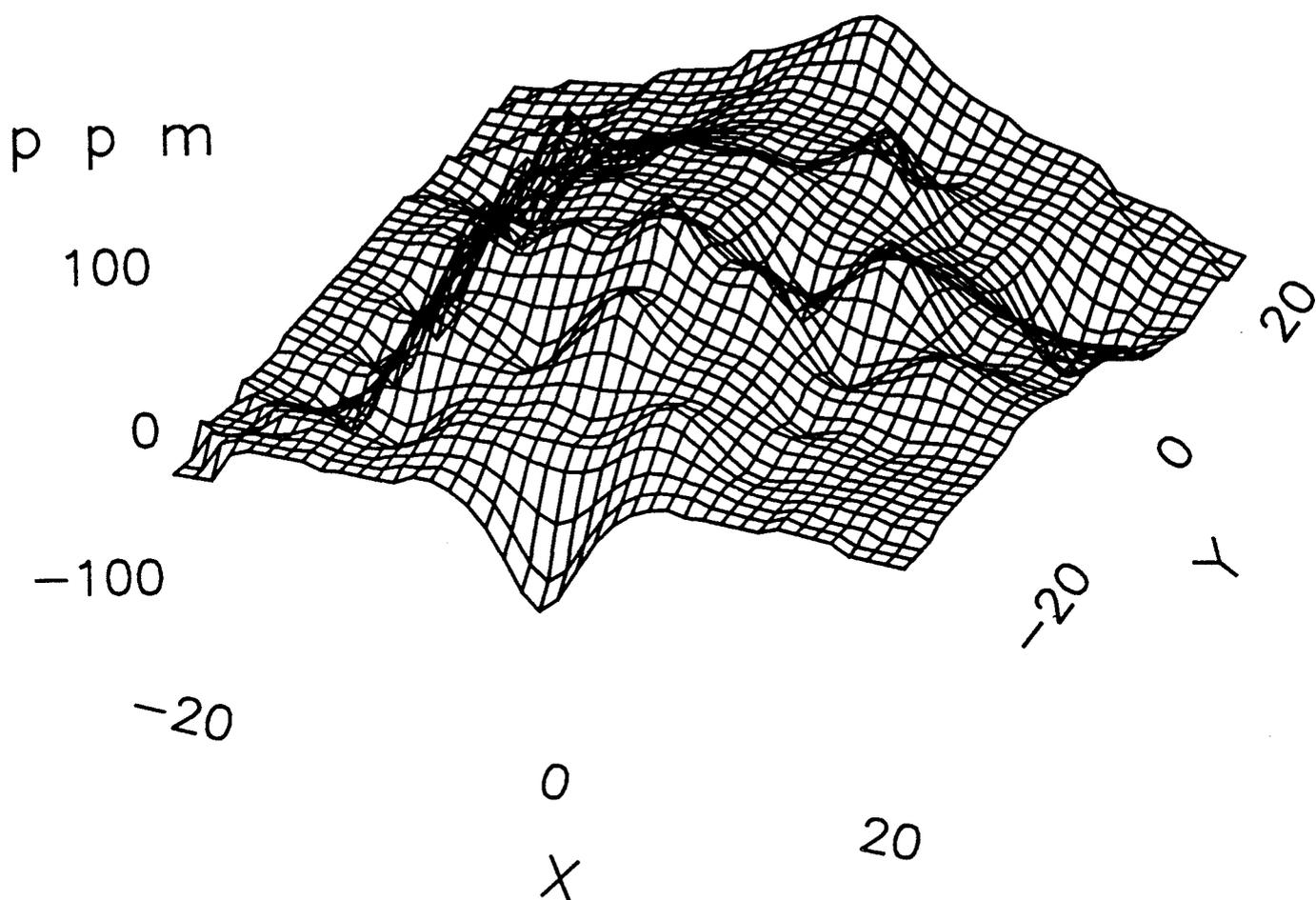


Fig 74 : Cartographie en DDX d'une plaque entière de 2" où ont été épitaxiés $1\mu\text{m}$ de AlInAs sur InP .

L'uniformité de composition des couches AlInAs crues sur InP est comparable à celle du GaInAs. La figure 74 présente une cartographie DDX d'une couche AlInAs de 1 μ m épitaxiée sur InP. Le désaccord moyen de matériau est de 1.10^{-5} et l'écart type est de 65ppm.

3.6.3 Etude en photoluminescence du ternaire AlInAs.

De nombreuses couches AlInAs ont été caractérisées en photoluminescence, à température ambiante et à basse température (10K). Le but recherché dans ces caractérisations est d'obtenir des informations, d'une part sur le matériau massif : qualité optique, composition, présence d'impureté, et d'autre part sur l'interface AlInAs/InP : présence, intensité et longueur d'onde de l'émission à l'interface. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2.9, l'hétérojonction Al(Ga)InAs/InP est l'unique exemple d'interface de type II de la famille (Al,Ga,In,As,P).

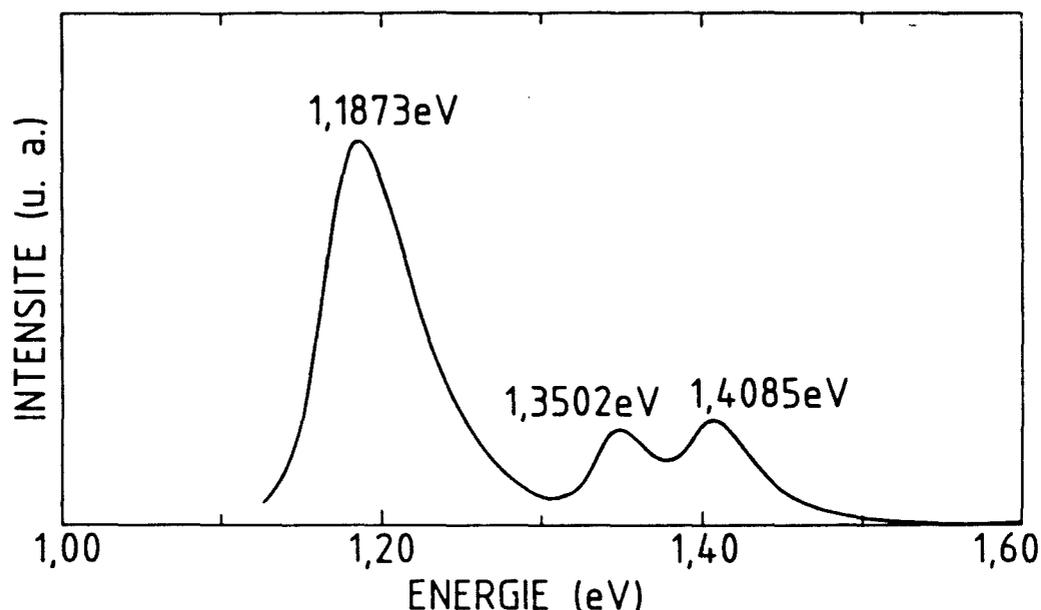


Fig 75 : Photoluminescence à 300K d'une couche AlInAs sur InP. Les pics d'émission du matériau ternaire massif, du substrat InP et de la transition d'interface sont simultanément visibles.

Les spectres de photoluminescence (PL) observés sur des échantillons d'AlInAs présentent i) un pic dû à l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ dont l'énergie est liée à la composition en Al par la relation empirique : $E_g(300\text{K}) = 0,347 + 2,29 x$; ii) un pic dû à l'InP (une longueur d'onde pour laquelle le ternaire accordé est transparent), situé à 1,35eV à l'ambiante et à 1,415eV à 10K ; iii) un pic de plus faible énergie (entre 1,10 à 1,30eV), visible de 2 à 300K, attribué aux recombinaisons électron-trou à l'interface, comme cela a été proposé par Kroemer et al [7] et observé par les épitaxieurs MOVPE [8][9]. Pour de faibles épaisseurs de la couche AlInAs, l'intensité du pic de l'interface est largement supérieure à celle des pics de l'InP et de l'AlInAs "bulk" (fig 75).

Les spectres de PL à 10K présentés sur la figure 76 sont classés par désaccord de maille décroissant du ternaire AlInAs sur InP. Les matériaux n'ont pas été faits spécifiquement pour cette étude, mais dans un cadre plus général de mise au point des conditions de croissance. Ceci implique des différences importantes entre les échantillons : épaisseurs de l'AlInAs comprises entre 0,4 et 1,2 μm , présence ou non d'une couche tampon InP, nature du substrat (dopé Fe ou S), variation éventuelle de la composition, présence ou non d'impureté, etc...

Pour le spectre a), le désaccord positif est tel que la valeur du gap de l'AlInAs ($\approx 1,36\text{eV}$) est inférieure à celle de l'InP. Le ternaire n'est plus transparent pour la longueur d'onde d'émission du binaire, ce qui peut expliquer l'absence de pic à 1,415eV dans cet exemple particulier.

En b), $E_g(\text{AlInAs}) \approx E_g(\text{InP})$ pour $\Delta a/a = 3500\text{ppm}$ explique la superposition des pics d'émission du binaire et du ternaire.

Les spectres c), d) et e) sont similaires : l'énergie d'émission du pic de l'AlInAs augmente rapidement et celui de l'interface faiblement, tandis que le pic de l'InP reste fixe autour de 1,415eV. Les épaulements et pics secondaires (comme pour les spectres suivants) sont dûs vraisemblablement à des impuretés non intentionnellement incorporées dans le matériau.

Les spectres f) et h) ne présentent aucune émission du matériau massif AlInAs. Ceci s'explique par la faible épaisseur ($< 0,5\mu\text{m}$) de ces couches, les porteurs provenant du ternaire se recombinant à l'interface avec émission autour de 1,23eV. Le pic de l'InP est visible à 1,416eV, comme sur les spectres suivants.

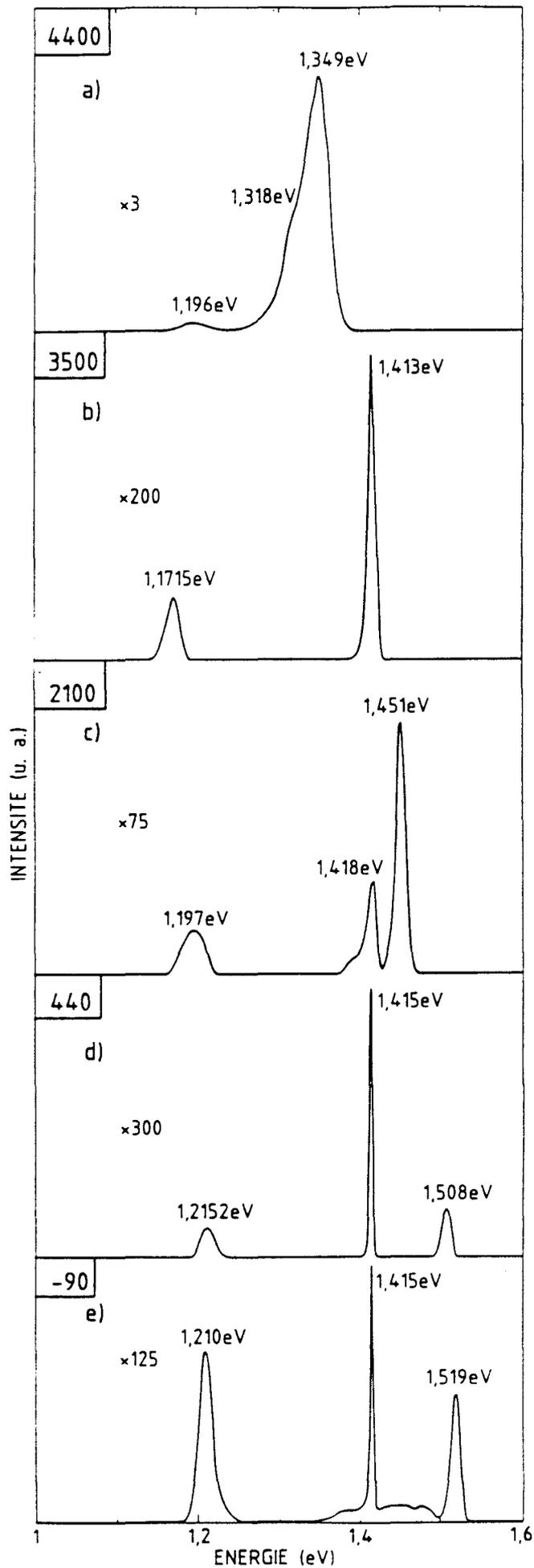
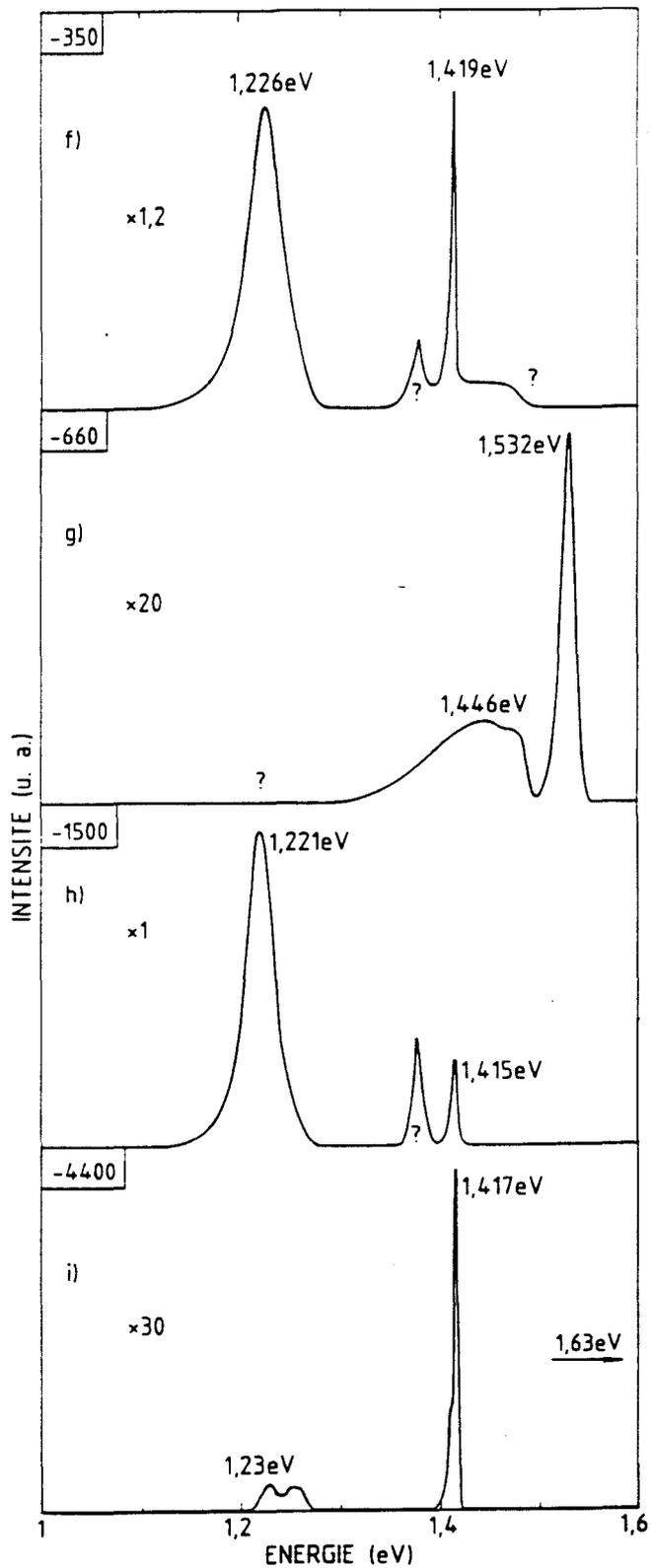


Fig 76 : Spectres de PL à basse température de couches AlInAs/InP, classées par désaccords de maille décroissants (en ppm dans le cartouche).



En g), l'absence de couche tampon InP entre le ternaire et le substrat implique, comme on l'a vu aux chapitres 3.2 et 3.3, une forte concentration de silicium résiduel à l'interface, ce qui dégrade considérablement les qualité optique de cette zone mince et détruit le gaz bidimensionnel. Il n'y a donc pas d'émission autour de 1,2eV et le signal dû au substrat est fortement élargi.

Enfin en i), l'énergie d'émission due au ternaire AlInAs, de 1.63eV, n'est pas représentée sur ce spectre.

La figure 77 présente les valeurs de l'énergie (en eV) des couches AlInAs en fonction du désaccord de maille (et de la composition). Ces valeurs sont comparées aux résultats publiés par différents auteurs, et notamment à la courbe expérimentale présentée par B. Wakefield et al [10]. Nos valeurs de E_g (et celles de [15]) sont en moyenne supérieures de 10meV à celles relevées dans la littérature (réf. [10] à [14]). Ce léger écart peut se justifier par la diversité des méthodes de mesures employées (PhotoReflectance, CathodoLuminescence spectroscopy, PhotoLuminescence spectroscopy, PhotoLuminescence Excitation spectroscopy, Absorption spectroscopy).

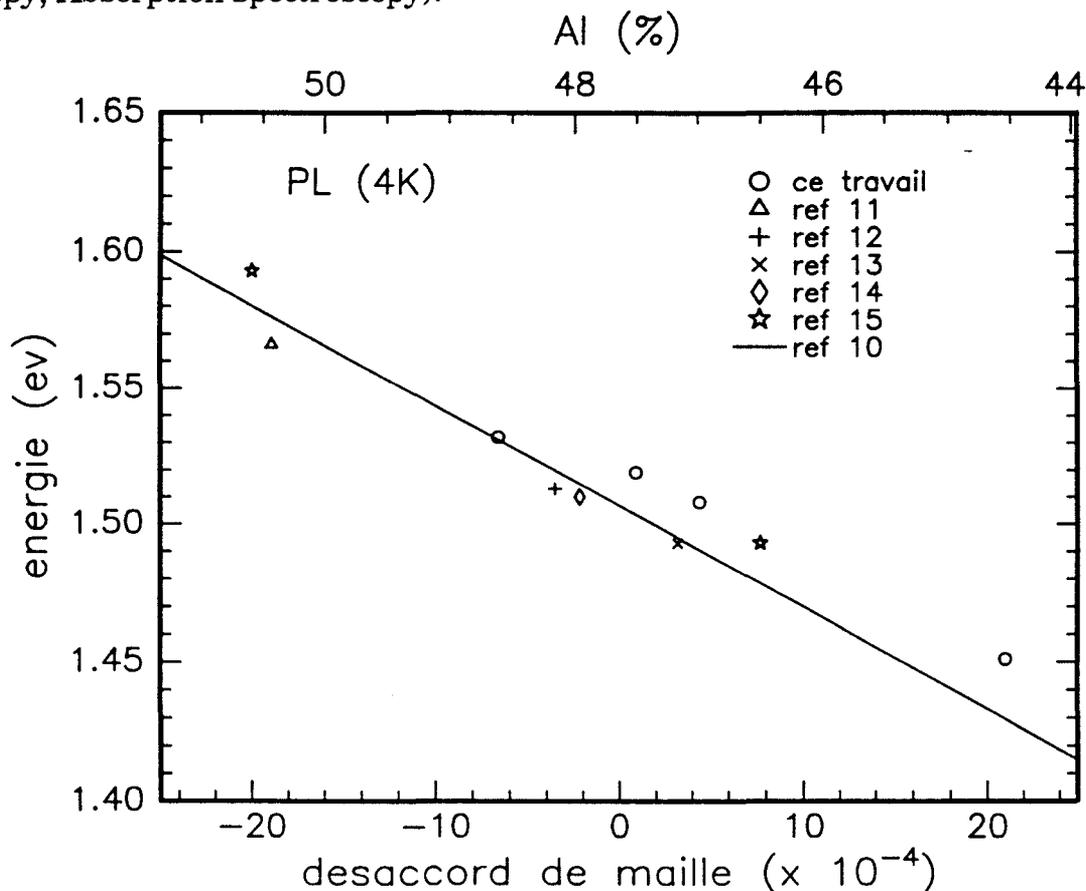


Fig 77 : Energie de bande interdite en fonction du désaccord de maille du ternaire AlInAs sur InP

Nous présentons pour la première fois une courbe expérimentale des valeurs de l'énergie (E_i) de la transition d'interface AlInAs/InP (à 10K) en fonction du désaccord de maille et de la composition du ternaire AlInAs (fig 78). Il est possible d'en extraire une relation entre E_i et $\Delta a/a$:

$$E_i = 1,213 - 9,243 \cdot \left(\frac{\Delta a}{a}\right) \quad (\text{en eV}) \quad (60)$$

ou entre E_i et le pourcentage d'aluminium x :

$$E_i = 0,914 + 0,627 \cdot x \quad (\text{en eV}) \quad (61)$$

Pour des compositions proches de l'accord de maille, l'émission du ternaire AlInAs se situe dans la gamme de longueur d'onde $-1\mu\text{m}-$, pour laquelle il existe des applications particulièrement intéressantes en optoélectronique (fibres dopées Er). P. Voisin et al ont déjà observé une **émission laser à $1\mu\text{m}$** à faible seuil dans un superréseau InP-AlInAs pompé optiquement à 2K et 77K [16]. A. N. Baranov et al ont fabriqué récemment **des lasers contenant des hétérostructures de type II** entre n-GaInSbAs et P-GaSb [17]. Ces lasers émettent autour de $1,9\mu\text{m}$ et présentent des densités de courant de seuil 3 à 5 fois plus faibles que les lasers de type I avec la même épaisseur de couche active GaInSbAs. A la vue de ces dernières réalisations, on peut supposer que le système AlInAs-InP, déjà très prometteur en microélectronique, fera l'objet d'études plus approfondies pour des applications optoélectroniques.

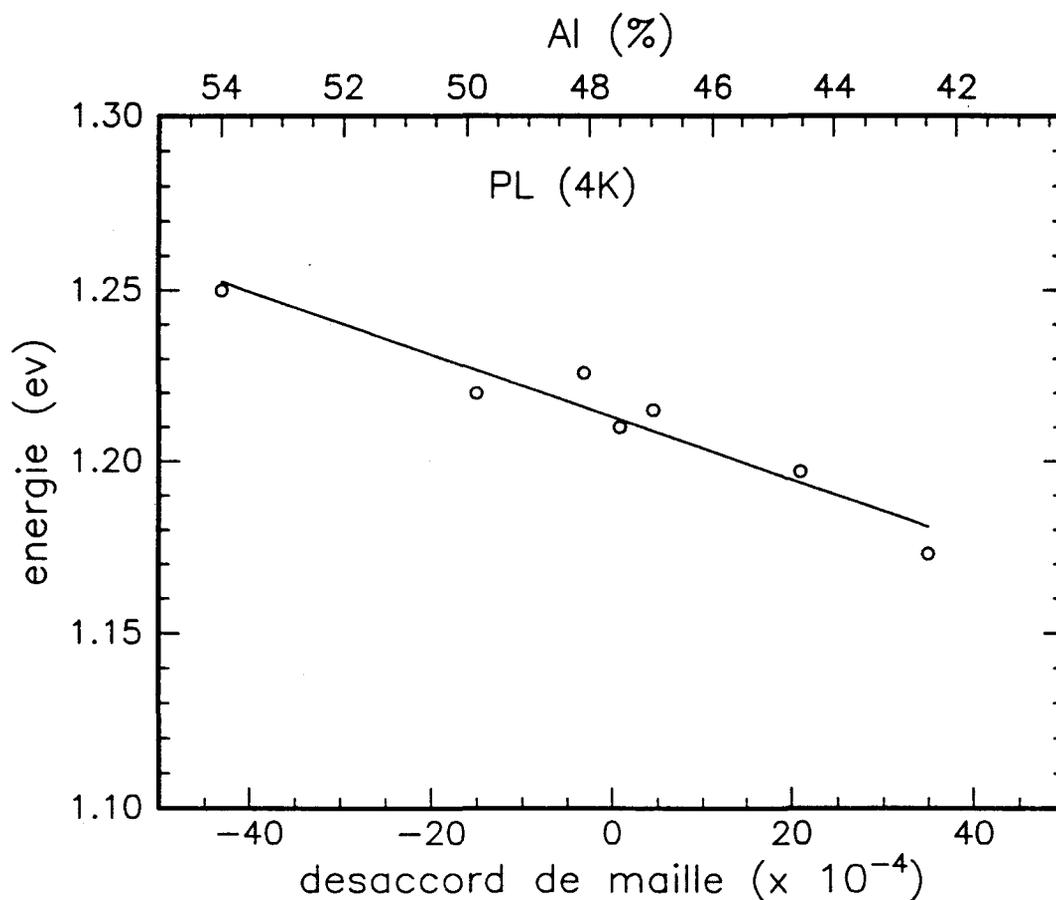


Fig 78 : Energie de transition d'interface en fonction du désaccord de maille du ternaire AlInAs/InP.

3.7 Mesures électriques sur GaInAs et AlInAs non dopés.

Le tableau suivant récapitule les valeurs de mobilité et de concentration de porteurs, mesurées par effet Hall à 300K et 77K, de deux couches ternaires GaInAs et AlInAs. Ces couches ont 1,20 μ m d'épaisseur et sont épitaxiées directement sur substrat InP semi-isolant, sans couche tampon.

Tableau III-B : mobilités et concentrations de porteurs de deux couches GaInAs et AlInAs.

Matériau :	GaInAs/InP-Si	AlInAs/InP-Si
$n_{300K} \text{cm}^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$2,12 \cdot 10^{16}$
$\mu_{300K} \text{cm}^2/\text{Vs}$	3739	1555
$n_{77K} \text{cm}^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{16}$	$1,98 \cdot 10^{16}$
$\mu_{77K} \text{cm}^2/\text{Vs}$	6880	1624

Au vu de ces résultats, on constate immédiatement que la mobilité de la couche GaInAs est très faible (et la concentration résiduelle trop élevée). Une mesure d'effet Hall à température ambiante nous donne, sur un autre échantillon, une mobilité de $6600 \text{cm}^2/\text{V.s}$ et une concentration de porteur de $1,14 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, ce qui est légèrement meilleur que les valeurs présentées dans le tableau précédent. Ceci peut s'expliquer par la présence à l'interface d'une forte concentration de silicium. La contribution de cette zone dopée (et donc conductrice) à la mesure de Hall masque les véritables valeurs de dopage résiduel et de mobilité du matériau GaInAs. Des mesures effectuées par profileur C-V électrochimique (ou "polaron") donnent, sur une couche GaInAs de $3 \mu\text{m}$ accordée sur InP, un "résiduel" de $6 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$. La zone déplétée est de $1,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ces données sont le signe d'un matériau d'une grande pureté. Les conditions de croissance optimales des couches GaInAs destinées aux mesures de Hall restent donc à déterminer (couche tampon semi-isolante, croissance à plus basse température,...).

L'alliage AlInAs possède un dopage résiduel plus élevé que celui du GaInAs. Il est donc moins perturbé par la présence d'une fine couche dopée Si à l'interface. Les résultats de caractérisation par effet Hall sont très satisfaisants. Les valeurs obtenues pour les mobilités, $1555 \text{cm}^2/\text{V.s}$ à 300K et $1624 \text{cm}^2/\text{V.s}$ à 77K sont très proches de celles rapportées par Pavlidis (1350 et $3800 \text{cm}^2/\text{V.s}$) et Aina (1900 et $2230 \text{cm}^2/\text{V.s}$) pour des structures semblables [18][19]. Ce dernier a montré que les mesures électriques des couches AlInAs diffèrent notablement en fonction de l'hétérostructure épitaxiée. La figure 79 présente ces différentes structures dont les mobilités Hall sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau III-C : les propriétés électriques des structures ii) et iii) reflètent celles des interfaces AlInAs/InP et AlInAs/GaInAs ; La structure i) permet de caractériser les propriétés électriques du matériau massif AlInAs.

Structure	Mobilité Hall (cm^2/Vs)			
	Pavlidis et al.		Aina et al.	
	300K	77K	300K	77K
i) InAlAs/Fe-InP	1350	3800	1900	2230
ii) InAlAs/InP/Fe-InP	2900	11000	4500	7300
iii) InAlAs/InGaAs/Fe-InP	7000	21000	9800	34000

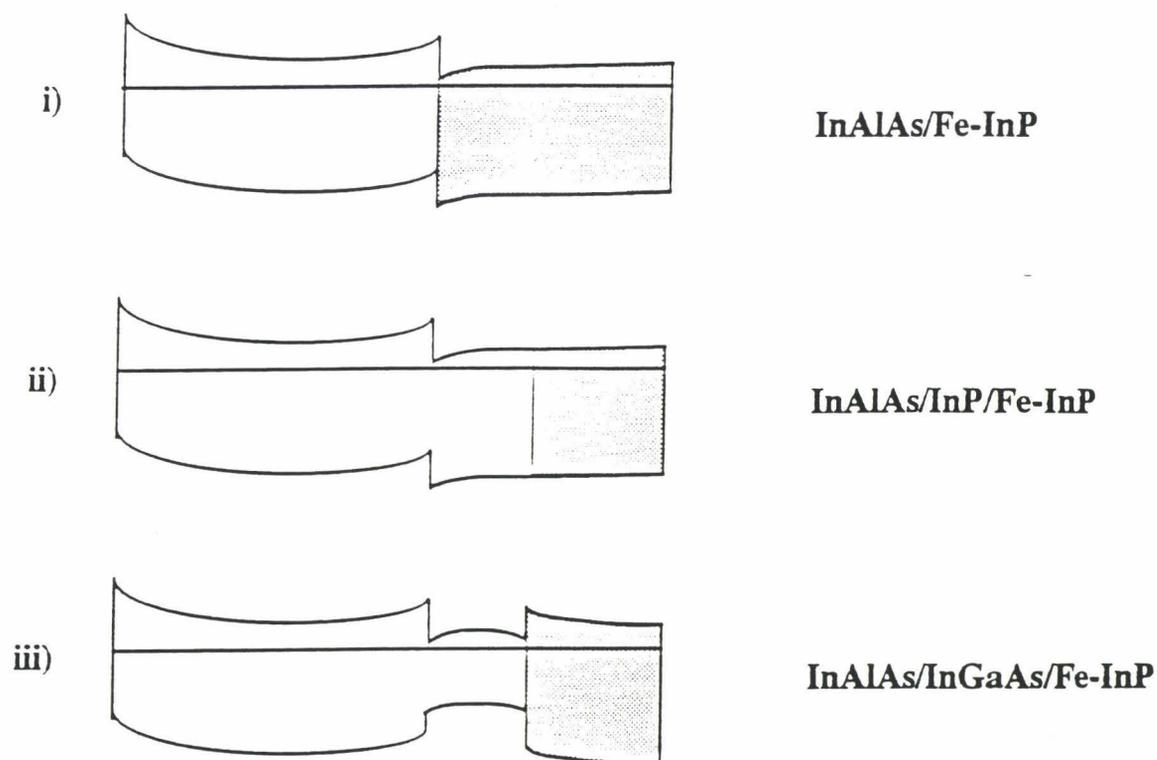


Fig 79 : Différentes structures, comportant une couche épaisse superficielle de AlInAs, sont mesurées par effet Hall.

Pour la structure ii), le gaz d'électron bidimensionnel à l'interface de type II AlInAs/InP perturbe la mesure de Hall de la couche épaisse. Les porteurs sont collectés à l'interface où augmente leur vitesse de dérive. De même pour la structure iii), la couche GaInAs constitue un puits de potentiel et capture les porteurs de la couche AlInAs. La mobilité mesurée est en effet voisine de celle de l'alliage GaInAs. La structure i) permet, en incorporant entre la couche AlInAs et le substrat InP les impuretés inévitablement présentes à l'interface (chap. 3.1 et 3.2), de neutraliser le transport bidimensionnel des électrons dans cette zone et de mesurer seulement le ternaire massif épitaxié.

En conclusion, il semble que les conditions de croissance choisies soient plus adaptées, en termes de qualité électrique, au ternaire AlInAs que GaInAs. Pour ce dernier, la température de croissance (650°C) est en effet relativement élevée. L'observation de très faibles résiduels (mesurés par profileur électro-chimique) dans le GaInAs permet d'espérer une amélioration sensible des mobilités mesurées sur ce matériau. Une étude spécifique des propriétés électriques des matériaux crus dans le réacteur pour trois substrats de 2" permettra de répondre à cette question.

D'autre part, la maîtrise progressive de notre réacteur de croissance nous a permis d'améliorer sensiblement les propriétés physiques (cristallines en particulier) et optiques des ternaires AlInAs et GaInAs. La qualité des matériaux épitaxiés est compatible avec les exigences des dispositifs opto et microélectroniques.

3.8 Le quaternaire GaInAsP.

Notre système de croissance EPVOM est équipé des hydrures AsH₃ (arsine) et PH₃ (phosphine). Chacun de ces gaz est transporté jusqu'au manifold par deux canalisations indépendantes et connectées à celui-ci par couple AsH₃/PH₃. Il est donc théoriquement possible d'assurer des transitions rapides entre deux compositions de quaternaire $Ga_{1-x_1}In_{x_1}As_{y_1}P_{1-y_1} / Ga_{1-x_2}In_{x_2}As_{y_2}P_{1-y_2}$ différentes.

Nous avons étudié les compositions d'alliage proches de Ga_{0.25}In_{0.75}As_{0.5}P_{0.5}. Non dopé, ce quaternaire forme la couche active des lasers émettant à 1,3µm. Dopé n (500Å 2.10¹⁷cm⁻³ ou 250Å 8.10¹⁷cm⁻³), il est l'un des alliages envisageables pour le canal des transistors HFET. Pour obtenir l'accord de maille sur InP et l'énergie de transition de bande à bande souhaitée, les deux rapports centésimaux x et y relatifs aux proportions In/Ga et As/P sont contrôlés simultanément et précisément.

3.8.1 Uniformité de composition.

Les résultats des chapitres 3.5.1 et 3.6.2 ont apporté la preuve qu'il est possible d'obtenir, dans notre réacteur, d'excellentes uniformités de composition sur les matériaux ternaires GaInAs et AlInAs. L'obtention de bonnes uniformités sur le quaternaire GaInAsP est un problème beaucoup plus délicat.

Les composés organométalliques sont totalement décomposés aux températures de croissance épitaxiale. Les écarts thermiques relevés sur la surface des suscepteurs n'ont donc que très peu d'influence sur les rapports d'incorporation des éléments III. Cela signifie que les rapports Ga/In ou Al/In (et même (Al/Ga)/In pour le quaternaire AlGaInAs) sont pratiquement constants dans toute la couche épitaxiée. L'arsenic, unique élément V, occupe la moitié des sites du cristal, sans écart à la stoechiométrie possible.

Par contre, dans les conditions normales de croissance, la phosphine ne se décompose que très partiellement alors que l'arsine présente un bon rendement de craquage. La décomposition de la phosphine augmente avec la température. Le rapport As/P est donc très sensible aux gradients de température des suscepteurs. Ce dernier paramètre est déterminant pour l'uniformité de composition du quaternaire GaInAsP.

Il existe différents procédés, essentiellement liés à la configuration des suscepteurs et du système de chauffage, pour affiner l'uniformité de températures des suscepteurs. Aucune optimisation de ce paramètre n'a encore été effectué dans notre réacteur. Les résultats obtenus sont toutefois très encourageants et au vu de l'expérience acquise dans ce domaine sur d'autre bâti de croissance du laboratoire de Bagneux, il nous semble possible d'améliorer sensiblement les uniformités en composition de l'alliage GaInAsP. La figure 80 représente une cartographie PL en longueur d'onde d'une plaque InP de 2" sur laquelle ont été épitaxiés 2500Å de GaInAsP ($\lambda=1,3\mu\text{m}$). L'écart type enregistré (5,33nm) est proche des meilleurs résultats publiés (entre 2 et 3nm) pour cette longueur d'onde [20][21][22]. En effectuant une cartographie DDX sur la même plaque, il est possible de calculer les valeurs de x et y du quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ en tout point de la surface épitaxiée. Sur la figure 81, les valeurs des rapports de composition x et y sont reportés en fonction de la distance au centre (en mm). Comme nous l'attendions, le rapport In/Ga reste pratiquement constant. La variation du rapport As/P est de 3%, soit une température au bord du suscepteur de 7°C supérieure à celle du centre.

LAMDA PREVU : 1300nm
 LAMBDA MOYEN : 1293nm
 ECART TYPE : 5,33nm

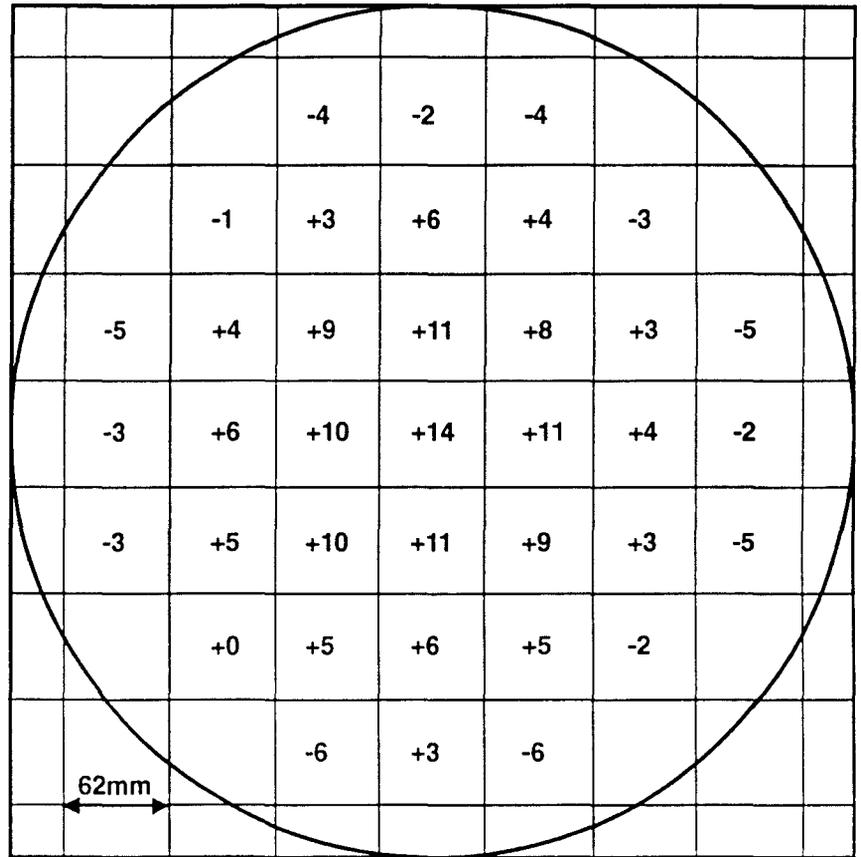


Fig 80 : Cartographie de photoluminescence d'une couche de GaInAsP épitaxiée sur un substrat de 2" d'InP.

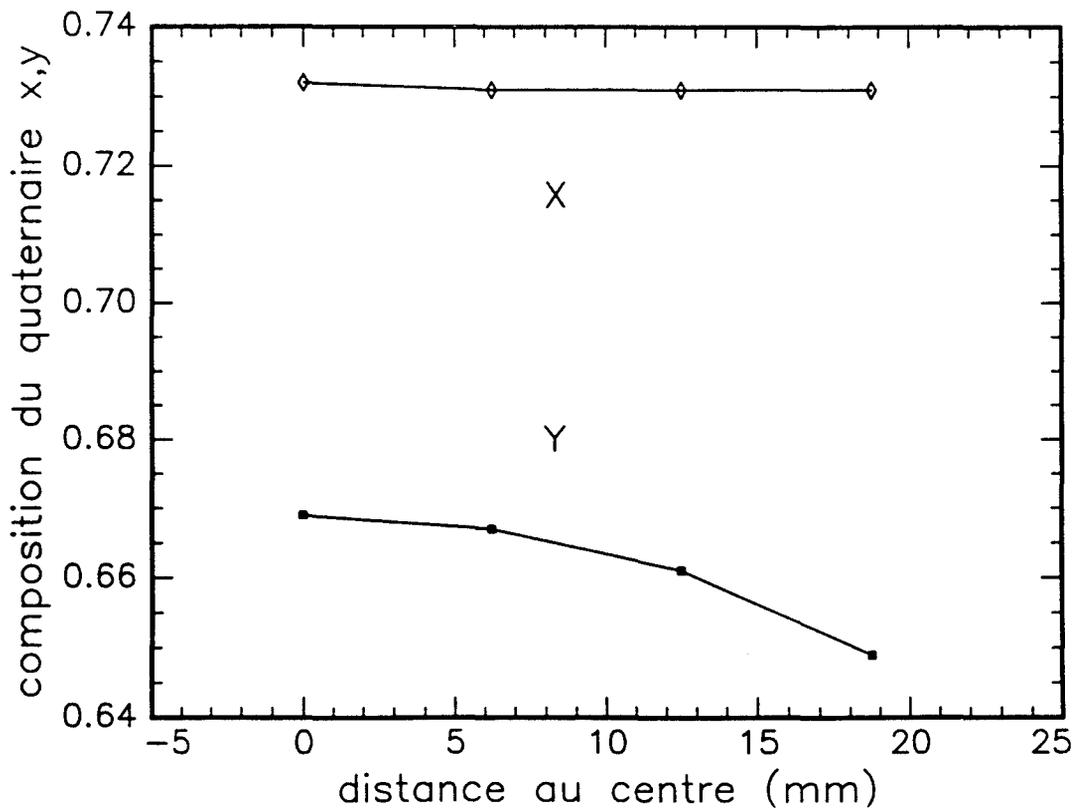


Fig 81 : Compositions en x et y d'une couche de quaternaire $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$ mesurées sur un rayons de la plaque de 2".

3.8.2 Caractérisation du quaternaire GaInAsP.

Les conditions de croissance du quaternaire $\text{Ga}_{.24}\text{In}_{.76}\text{As}_{.52}\text{P}_{.48}$ à $1,3\mu\text{m}$ à l'accord de maille sur InP sont les suivantes :

température de croissance : 650°C

débit (en cm^3/mn) de TMGa : 0,2140

TMIn : 1,1452

PH_3 : 145

AsH_3 : 10,6

Le pourcentage de TMIn dans la phase gazeuse [TMIn + TMGa] est de 84,3% alors que x vaut 76% , soit un rapport d'incorporation de 90,1% équivalent à celui obtenu dans le GaInAs. Le très faible rapport d'incorporation de la phosphine (50,4%) s'explique comme nous l'avons vu par le craquage incomplet de cet hydrure aux températures de croissance.

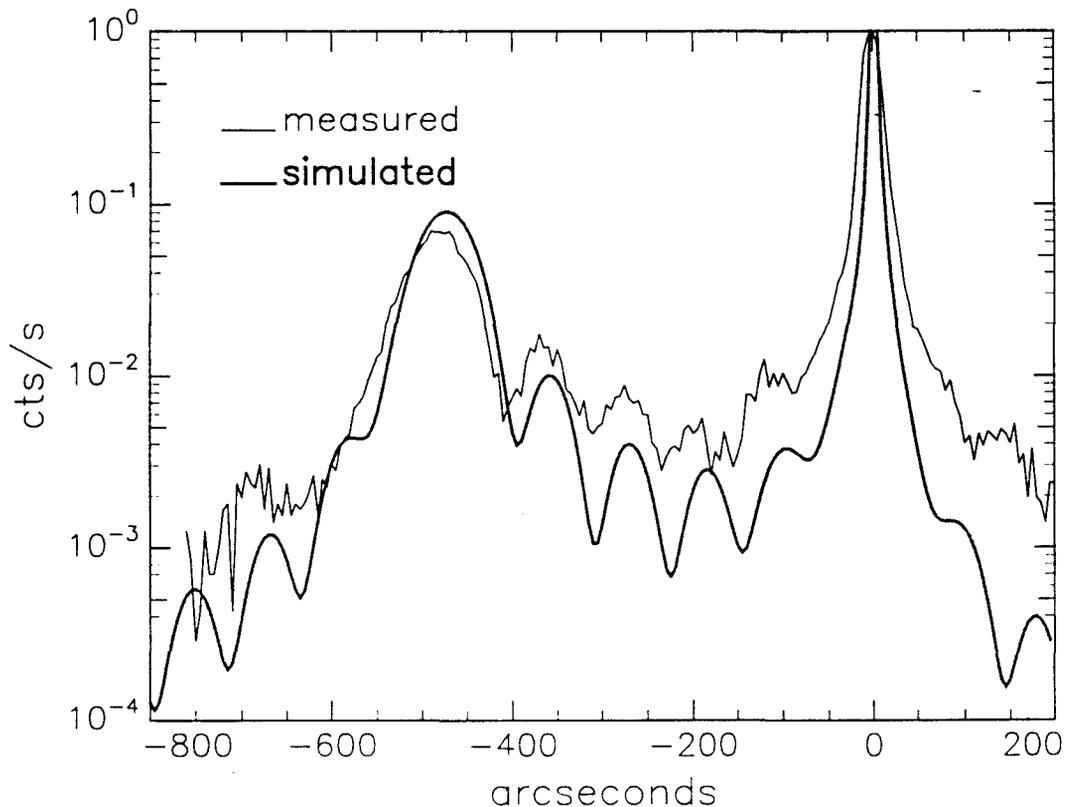


Fig 82 : Profil de double diffraction X mesuré (-) et simulé numériquement (—) d'une couche mince (250nm) de GaInAsP sur InP.

La figure 82 présente le profil DDX mesuré et simulé numériquement d'une couche mince de GaInAsP épitaxiée sur InP. Des franges d'interférence ("Pendellösung") sont nettement visibles et permettent d'affiner la simulation. Dans cet exemple, le recouvrement est optimal lorsque les valeurs de l'épaisseur et du désaccord de maille introduites dans le simulateurs correspondent exactement à celles de l'alliage (2300\AA et $3,7 \cdot 10^{-3}$). La conformité au modèle théorique nous permet de juger de la qualité cristalline du matériau et de l'absence de gradient de composition.

La largeur du pic d'émission (PL à 300K) décroît avec la puissance d'excitation du faisceau laser incident. Pour cet alliage elle diminue de 55 à 47meV lorsque la puissance est divisée par 20 (fig 83). Ces faibles largeurs à mi-hauteur, assez proches des meilleurs résultats dont nous ayons connaissance, indiquent que la couche est de bonne qualité optique.

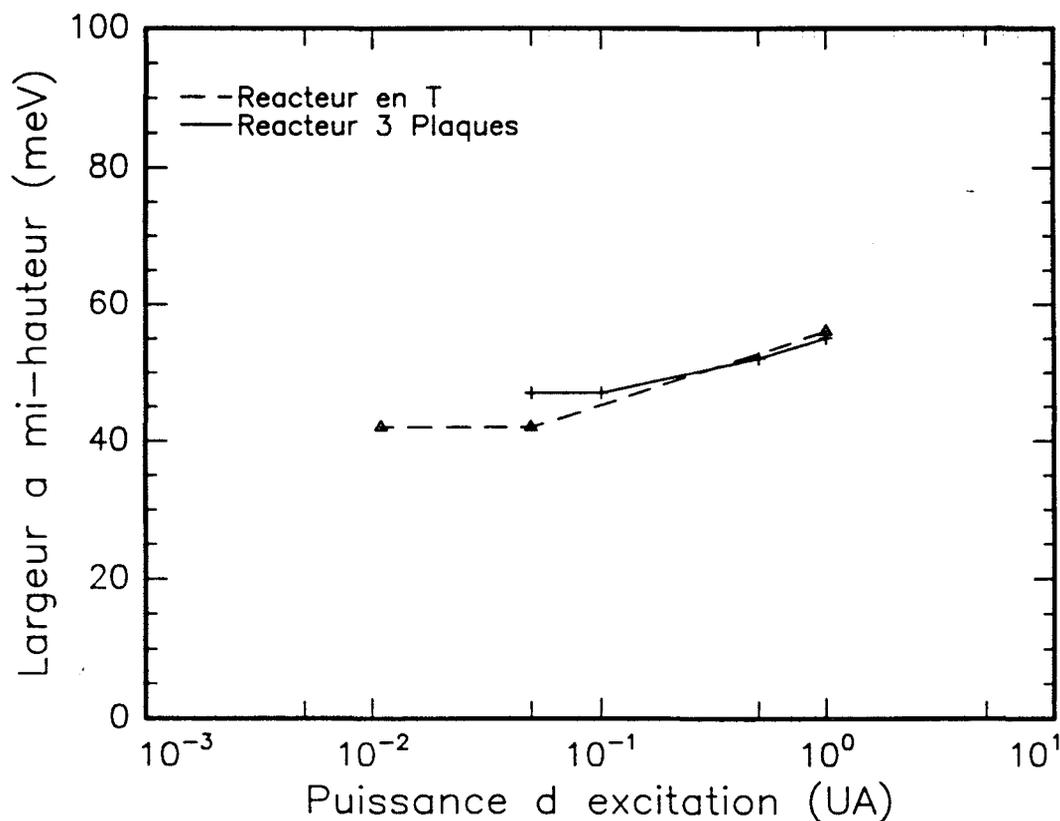


Fig 83 : Largeurs à mi-hauteur des pics de photoluminescence (PL à 300K) en fonction de la puissance du laser pour deux échantillons de GaInAsP sur InP.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir, dans notre réacteur vertical pour trois substrats de 2", un alliage quaternaire à l'accord de maille sur InP, possédant les qualités requises, en termes de pureté et d'uniformité, pour les applications micro et optoélectroniques.

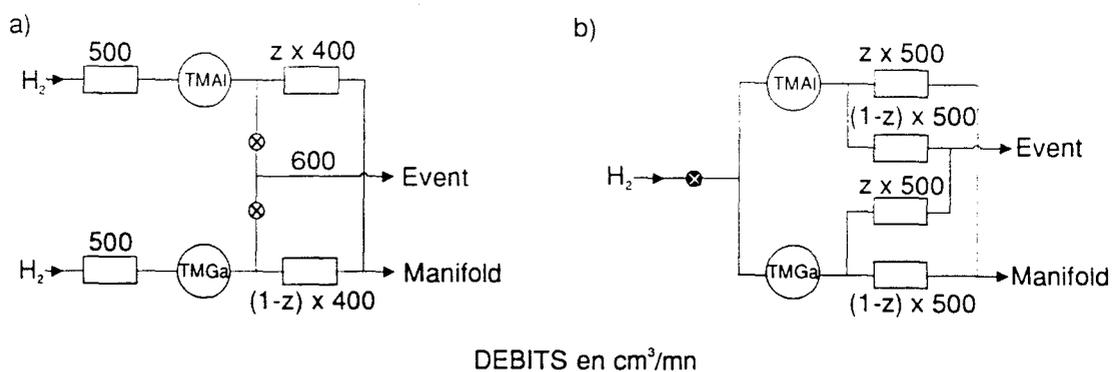
3.9 Le quaternaire AlGaInAs.

3.9.1 Adaptation du panneau de gaz et résultats.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2.2.2, l'alliage quaternaire $(Al_zGa_{(1-z)})_{0,47}In_{0,53}As$ à l'accord de maille sur InP et pour z variant de 0 à 1, prend toutes les compositions entre les deux ternaires limites GaInAs et AlInAs. Cela signifie qu'en contrôlant uniquement le rapport TMAI/TMGa dans la phase gazeuse, il sera possible de déterminer le rapport Al/Ga incorporé dans la phase solide.

Nous avons cherché à tirer le meilleur parti de ce fait remarquable, en incluant des lignes et des éléments spécifiques dans le panneau de gaz, pour les sources TMGa et TMAI. Nous avons tout d'abord testé le dispositif représenté sur la figure 84-a. Un premier débitmètre, placé en amont de chaque source, assure un débit constant de $500\text{cm}^3/\text{mn}$ d'hydrogène pur, à 100% de sa gamme de régulation. En sortie de chaque source sont connectés en parallèle un second débitmètre fonctionnant dans la même gamme que le précédent et un régulateur de pression "amont". Pour un débit quelconque mais non nul le traversant, ce régulateur (appelé déversoir) impose une pression fixe dans la source et à l'entrée du second débitmètre. Afin de toujours assurer un débit minimal dans les déversoirs, les débitmètres de sortie fonctionnent de 0 à 80%, (c'est à dire de 0 à $400\text{cm}^3/\text{mn}$). Ils sont couplés en opposition de telle sorte que le débit total soit de $400\text{cm}^3/\text{mn}$: lorsque l'un affiche 80%, l'autre affiche 0%. Quand les paramètres (températures et pressions) de croissance sont définis pour les deux ternaires limites AlInAs et GaInAs, toutes les compositions de quaternaire peuvent être épitaxiées à l'accord sur InP.

Nous avons obtenu, grâce à ce dispositif, des alliages ternaires à l'accord de maille ainsi que plusieurs compositions de quaternaires faiblement désaccordés ($<10^{-3}$). Nous avons toutefois découvert un dysfonctionnement des régulateurs de pression amont qu'il ne nous a pas été possible de corriger. La



- DEBITS en cm^3/mn
- débitmètre massique ($500\text{cm}^3/\text{mn}$ pleine échelle)
 - z pourcentage de la pleine échelle
 - source à diffusion
 - X régulateur de pression amont ("déversoir")
 - régulateur de pression aval

Fig 84 : Schéma des différentes versions des dispositifs de régulation des débits de TMAI et de TMGa.

pression n'était pas rigoureusement stable dans la source, ce qui est rédhibitoire car le débit d'organométallique est directement proportionnel à cette pression. Les déversoirs mécaniques, sensibles aux écarts thermique dans l'enceinte du laboratoire ainsi qu'à la nature du gaz qu'ils régulent, ne correspondent donc pas à nos applications.

Le système représenté sur la figure 84-b permet de s'affranchir des régulateurs de pression amont. Le régulateur de pression aval utilisé dans ce montage est d'une conception mécanique différente et, traversé par un flux d'hydrogène pur, est extrêmement stable pour cette application. Les sources d'organométalliques sont donc placées entre ce régulateur et deux débitmètres massiques en parallèles fonctionnant en opposition. Les quatre débitmètres sont pilotés simultanément de telle sorte que les pourcentages Z de TMAI et $(1-Z)$ de TMGa parviennent au manifold (et les pourcentage opposés à l'évent).

L'avantage de ce dispositif, en l'absence de pilotage informatisé des vannes et débitmètres, est de permettre à l'opérateur d'établir à tout instant les conditions de débits de n'importe quel alliage $(Al_zGa_{(1-z)})_{0,47}In_{0,53}As$. Les débits et pressions dans les sources TMAI et TMGa restant constants, la concentration d'organométallique dans l'hydrogène vecteur reste également constante. Lorsque l'on change la consigne des débitmètres, la stabilisation des débits est donc obtenue très rapidement. Ce dispositif est donc particulièrement bien adapté à la réalisation "manuelle" de structures de type GRIN-SCH (GRAded-INDEX Separate-Confinement-Heterostructure). La gradualité s'obtient en faisant varier continûment le rapport Al/Ga (c'est à dire Z) pendant la croissance du quaternaire.

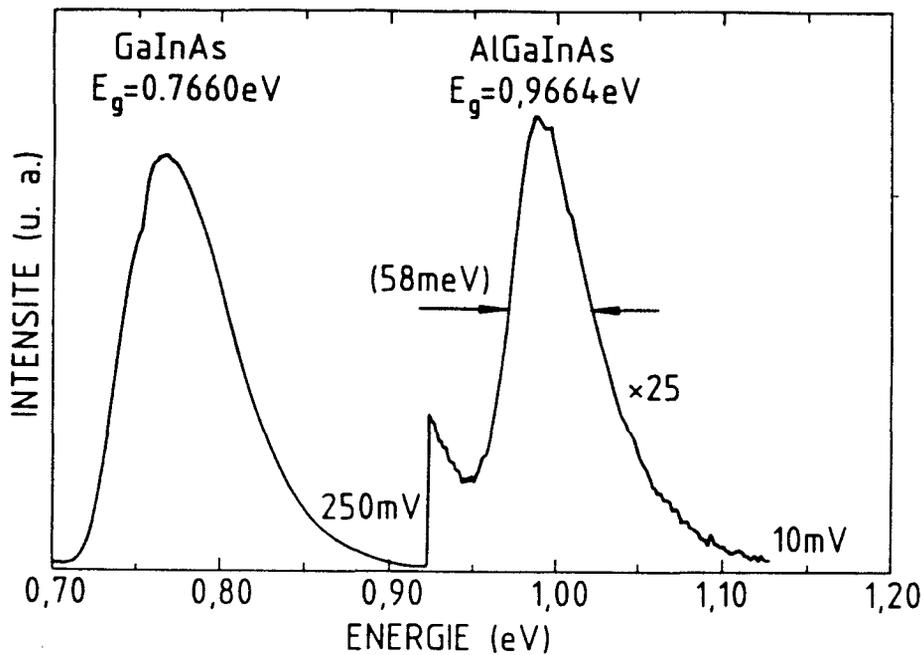


Fig 85 : Spectre de photoluminescence à 300K d'une couche de AlGaInAs/GaInAs/InP.

Seuls des travaux de calibration ont été réalisés avec ce dispositif sur l'AlGaInAs. Nous avons obtenu d'excellents matériaux ternaires GaInAs et AlInAs, dont les propriétés ont été présentées aux chapitre 3.5, 3.6 et 3.7, et des alliages quaternaires $(Al_zGa_{(1-z)})_{0,47}In_{0,53}As$ avec z égal à 11, 33 et 49%. La figure 85 présente le spectre de photoluminescence (PL à 300K) d'une couche de $1,0\mu m$ de AlGaInAs épitaxiée sur GaInAs. Les mesures de PL et de DDX donnent respectivement $\lambda = 1,254\mu m$ et $\Delta a/a = -5,3.10^{-4}$, ce qui permet de calculer la composition de l'alliage : $Al_{0,158}Ga_{0,316}In_{0,525}As$, soit $z=32,8\%$.

En conclusion, les modifications techniques apportées au panneau de gaz de notre dispositif de croissance permettent d'obtenir toutes les compositions souhaitées du quaternaire AlGaInAs accordé sur InP.

3.9.2 Etude d'hétérostructures GaInAs/AlGaInAs/AlInAs/InP.

Nous avons mené, dans le système EPVOM à réacteur horizontal (décrit antérieurement [23][24]) du CPqD-TELEBRAS (S.P. Brésil), une étude approfondie des matériaux de la famille AlGaInAs. Une série d'alliage $(Al_zGa_{(1-z)})_{0,47}In_{0,53}As$ ont été épitaxiés et caractérisés, pour z égal à 0, 4, 16, 24, 29, 39 et 48% [25].

Pour confirmer les conditions de croissance de ces alliages et tester leur qualité optique, nous avons cru en une seule épitaxie toutes ces compositions de quaternaire par couches de 1000\AA entre couches de AlInAs de 500\AA . Une couche tampon de référence de 4000\AA de GaInAs est déposée sur le substrat InP et 3000\AA de AlInAs recouvre la structure. Tous les pics d'émission de ces différentes compositions sont visibles sur le spectre (PL à 77K) de la figure 86, ainsi que le pic correspondant au ternaire GaInAs.

Les largeurs à mi-hauteur de ces pics de photoluminescence sont assez grandes, de l'ordre de 20 à 25meV. Le système EPVOM de ce laboratoire ne disposant d'aucun aménagement tel que celui décrit précédemment (chap 3.9.1), de longs arrêts de croissance (1mn) entre chaque couche ont été nécessaires afin de permettre la stabilisation des flux organométalliques. Ceci contribue à dégrader la qualité des interfaces et peut donc justifier les largeurs importantes à mi-hauteur.

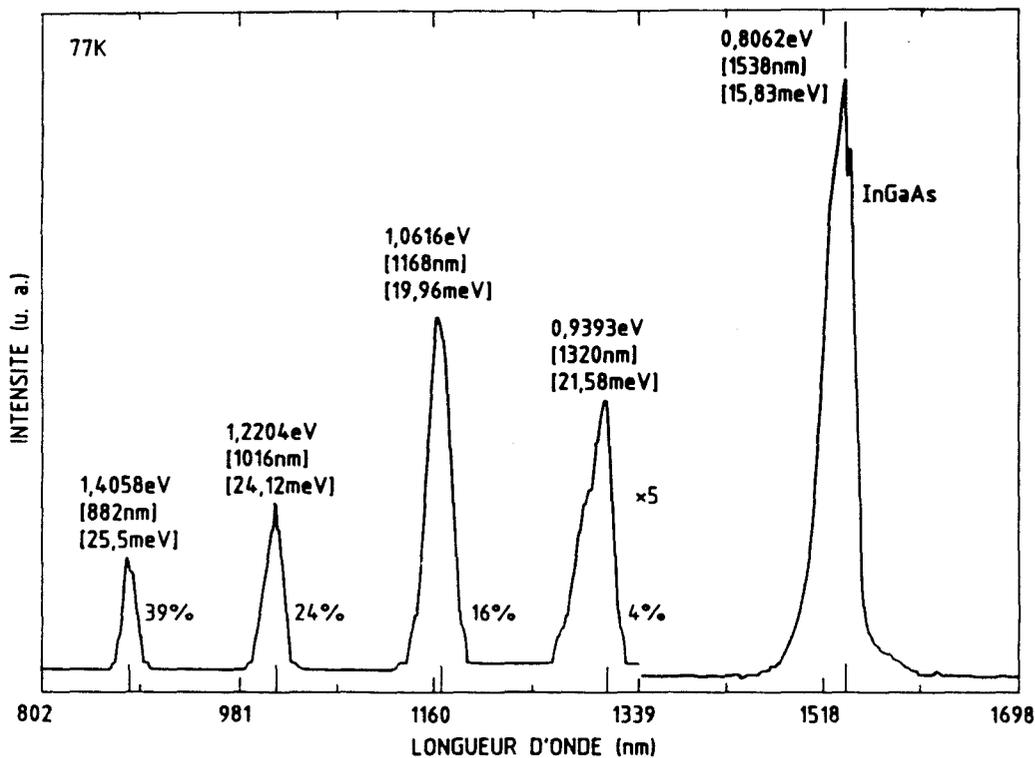


Fig 86 : Photoluminescence à 77K d'une hétérostructure multi-composition de quaternaire AlGaInAs entre barrières de AlInAs épitaxiée sur InP.

Les spectres de photoluminescence des échantillons de AlGaInAs épitaxiés sur InP ($\approx 0\% < \text{Al} < \approx 48\%$) présentent un pic d'émission du matériau massif quaternaire et entre 1,1 et 1,2eV (pour Al > 20%) un pic d'émission dû aux recombinaisons électrons-trous à l'interface AlGaInAs/InP (interface de type II). La figure 87 montre quelques spectres (PL à 77K) pour $\approx 24\% < \text{Al} < \approx 48\%$ [26]. Pour cette gamme de composition, le pic de recombinaison à l'interface est bien visible, d'une intensité PL égale ou supérieure à celle du pic AlGaInAs. Cela est tout à fait remarquable pour deux raisons : i) seul l'échantillon contenant 48% de Al (le ternaire AlInAs) est épitaxié sur une couche tampon d'InP, ce qui améliore considérablement la qualité de l'interface, les autres échantillons étant

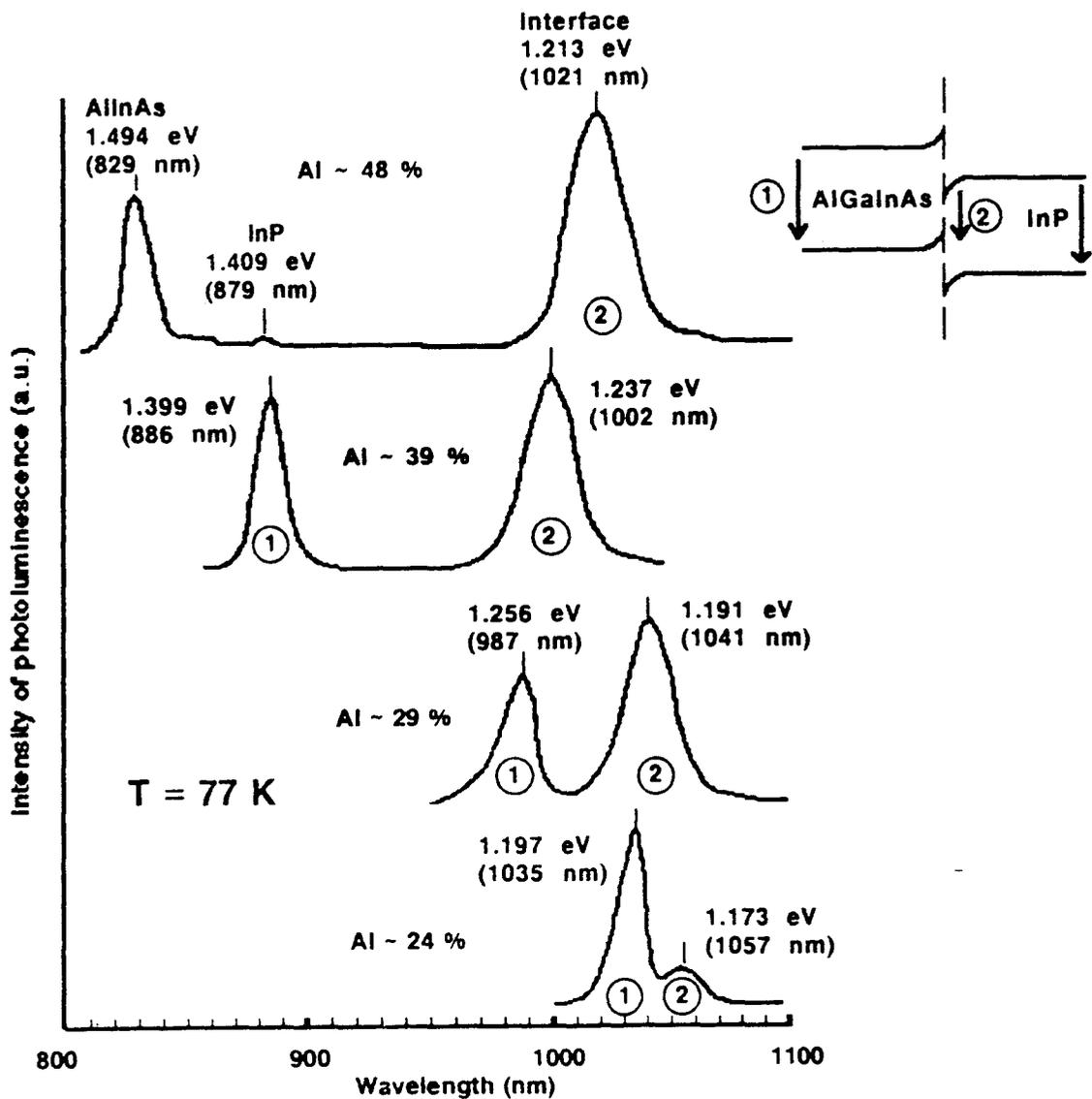


Fig 87 : Spectre de photoluminescence à 77K des interfaces et des alliages AlGaInAs pour différentes compositions en aluminium.

crus directement sur le substrat ; ii) les couches quaternaires ont une épaisseur de 1,6 μ m, ce qui favorise l'émission du matériau massif. Ceci montre que les interfaces, et donc la surface initiale du substrat, sont d'excellente qualité.

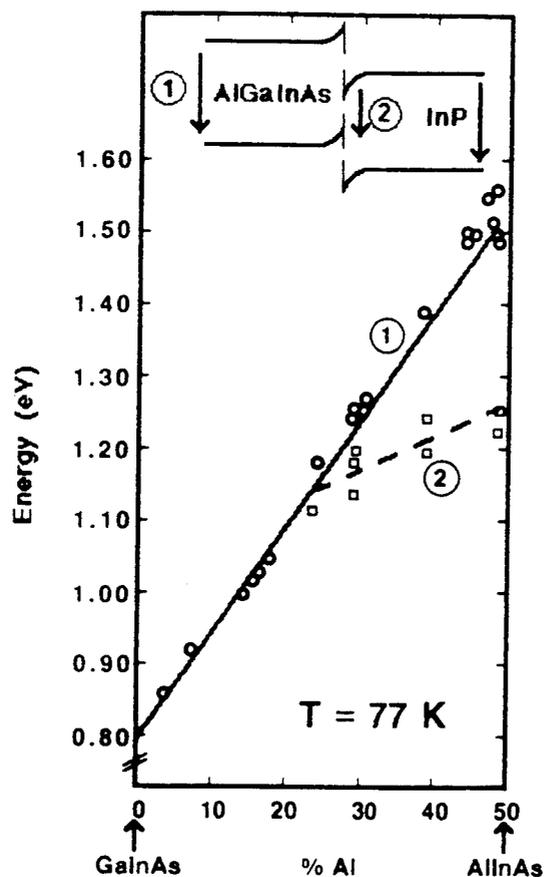


Fig 88 : Energie de bande interdite pour l'alliage AlGaInAs (1) et de transition d'interface (2) en fonction de la composition en aluminium.

La figure 88 rassemble les valeurs expérimentales des énergies de bande interdite de l'alliage quaternaire (E_a) et de l'interface (E_i) en fonction de la composition en aluminium. De ces points, on extrait la relation :

$$E_a(eV) = 0,810 + 1,45.z \quad \text{à } 77K \quad (62)$$

La ligne en pointillés sur cette figure indique la tendance pour l'émission E_i . Ces valeurs de E_i dépendent des paramètres de croissance : présence ou non d'une couche tampon, désaccord de maille et dopage résiduel. Ceci explique la dispersion des points E_i . La limite d'apparition du pic d'interface se situe autour

de 20% d'aluminium. Autour de cette valeur, nous pensons que l'alignement des bandes d'énergie n'est plus de type II et que par conséquent, les porteurs de la bande de conduction ne sont plus localisés à l'interface.

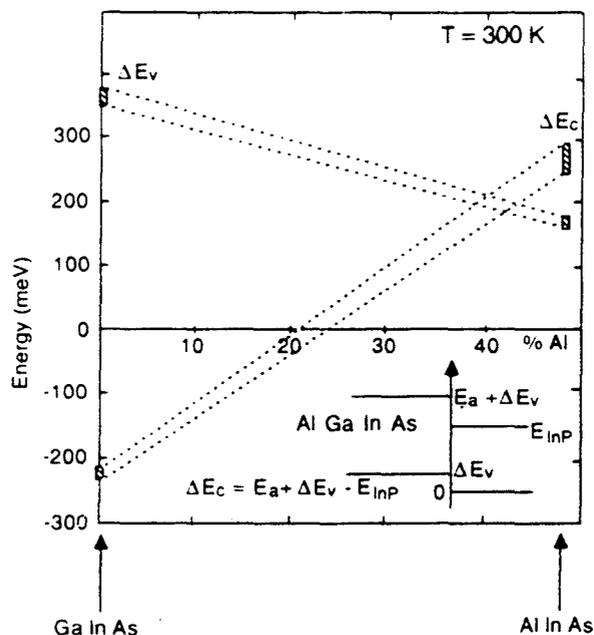


Fig 89 : Offsets de bandes de valence et de conduction pour les interfaces GaInAs/InP et AlInAs/InP. Ces valeurs sont jointes par les lignes en pointillés pour permettre une interpolation des offsets de bande du quaternaire AlGaInAs (schématisées en bas). On remarquera que $\Delta E_c = \Delta E_v$ pour $Al \approx 40\%$ et que $\Delta E_c = 0$ pour $20\% < Al < 25\%$.

Bien que la mesure des bandes "offsets" soit encore un sujet très controversé pour le système AlInAs/InP/GaInAs/AlInAs (chap. 2.8.3.2), des résultats expérimentaux et théoriques récents semblent néanmoins converger et s'accorder sur certaines valeurs [27][28][29]. Sur la figure 89 sont reportés ces offsets de bandes de conduction (ΔE_c) et de bandes de valence (ΔE_v) des deux ternaires par rapport à l'InP. Les lignes en pointillés, tracées à partir de ces extrema, fournissent quelques informations sur les résultats expérimentaux :

i) les valeurs d'énergie de transition de bande interdite de l'InP et de l'AlGaInAs sont au plus proche pour Al \approx 40% , c'est à dire pour $\Delta E_c = \Delta E_v$. On constate en effet sur la figure 87, que pour Al \approx 39% , les pics d'émission de ces deux matériaux sont superposés.

ii) la ligne des ΔE_c coupe celle des énergies nulles entre Al \approx 20% et \approx 25% , ce qui est proche de la composition de quaternaire pour laquelle l'émission d'interface n'est plus observée dans nos mesures expérimentales.

Il est clair que rien encore ne nous permet d'affirmer que les offsets de AlGaInAs/InP varient linéairement ou non en fonction de la composition en aluminium. Toutefois, et au vu de nos résultats expérimentaux, il est raisonnable de s'appuyer sur les offsets des deux ternaires limites GaInAs et AlInAs par rapport à l'InP, pour interpoler les valeurs d'offsets du quaternaire et formuler ainsi certaines explications théoriques.

La structure suivante (fig 90) s'inspire des travaux de Hiyamisu et al [30] : il s'agit de quatre puits quantiques de GaInAs de 100, 50, 30 et 15 Å entre des couches de 300Å de $(Al_{0,5}Ga_{0,5})_{0,47}In_{0,53}As$. Une couche tampon de 4000Å de GaInAs sert de référence et une couche de quaternaire de 1500Å recouvre l'ensemble .

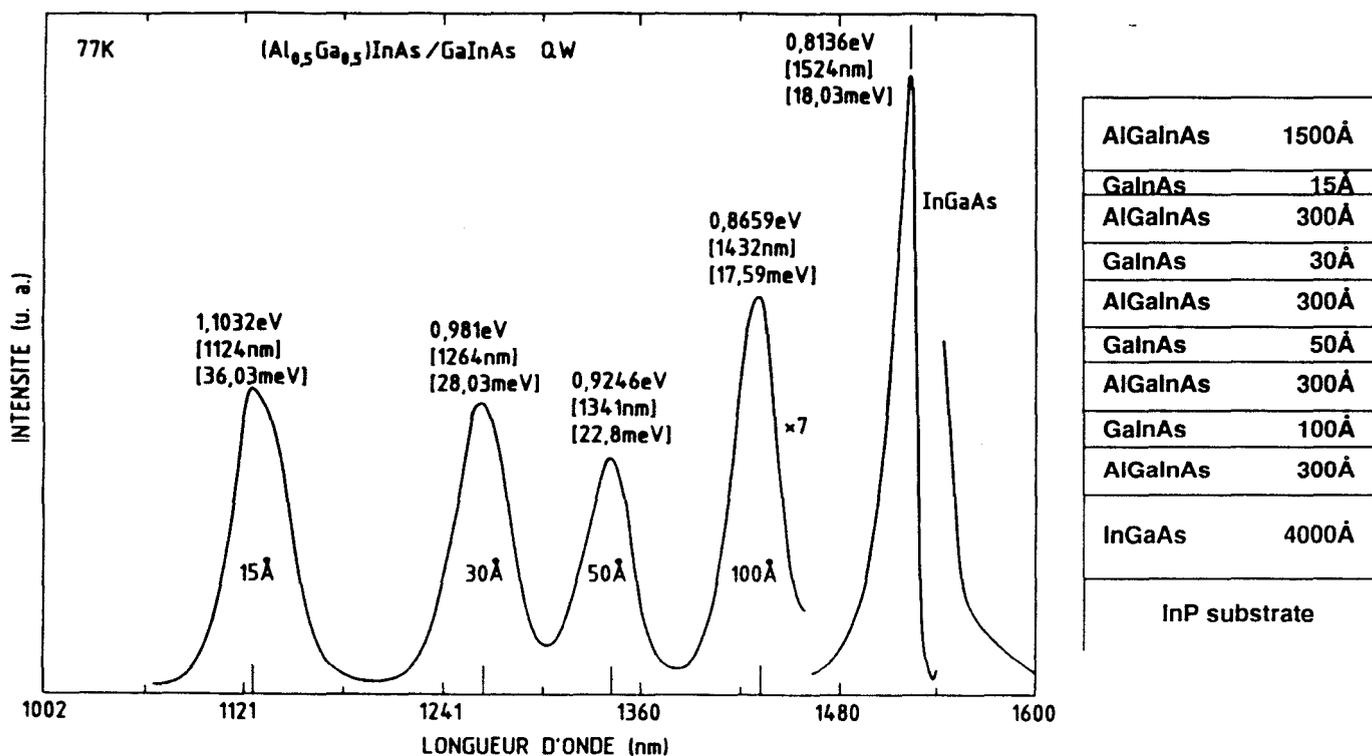


Fig 90 : Spectre de photoluminescence à 77K de puits quantiques GaInAs de 100, 50, 30 et 15Å entre des barrières de 300Å de AlGaInAs.

Comme pour la structure comprenant plusieurs compositions de quaternaire entre des couches d'AlInAs (fig 86), des arrêts de croissance ont été nécessaires pour permettre la modification et la stabilisation des différents flux. La vitesse de croissance étant de l'ordre de $5\text{\AA}/\text{s}$, les temps de croissance de chaque puits quantique sont très petits en regard des interruptions de une minutes. Ceci contribue à dégrader les interfaces. L'adjonction de sources organométalliques supplémentaires s'avère nécessaire pour ce bâti EPVOM.

En conclusion, le quaternaire AlGaInAs/InP offre une gamme d'émission en longueur d'onde de $0,86$ à $1,65\mu\text{m}$, supérieure à celle du quaternaire GaInAsP. Toutes sortes d'hétérostructures entre matériaux ternaires et quaternaires de cette famille sont aisément réalisables, l'élément V (As) étant unique et commun à tous ces alliages. De plus, on notera la configuration remarquable des interfaces (AlGa)InAs/InP, qui sont à l'origine d'une émission intense autour de $1,0\mu\text{m}$ de longueur d'onde.

3.10 Conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre les croissances et caractérisations d'alliages de haute qualité de la famille Al-Ga-In-As épitaxiés sur GaAs et InP. La conception et la réalisation du réacteur pour trois substrats de 2" dans sa version actuelle [2] ainsi que les modifications apportées au panneau de gaz - afin que le système de croissance complet remplisse le cahier des charges de notre laboratoire - ont permis l'obtention de ces résultats. Les matériaux massifs épitaxiés, ainsi que les interfaces entre ceux-ci, présentent les qualités physiques, électriques et optiques nécessaires à la réalisation de dispositifs opto et microélectroniques.

- REFERENCES -

1. R. Azoulay et al, J. of Crystal Growth, 77 (1986), pp546-552.
2. A. Affonso Jr, "Conception et mise en œuvre d'un réacteur d'épitaxie OMVPE pour la croissance très uniforme sur plusieurs substrats de grande dimension", CNET-Bagneux, déc 1992.
3. D. Robein, mémoire Ingénieur CNAM, soutenu le 24 juin 1992.
4. P.M. Frijlink, J. of Crystal Growth, 93 (1988), pp207-215.
5. G. B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice, Academic Press, INC, 1989.
6. C. Giannini et al, Appl. Phys. Lett., 62 (2), 11 jan 1993, p149.
7. H. Kroemer, IEEE Electron. Devies Letters, EDL-4, 1983, p20.
8. R. Bhat et al, J. of Crystal Growth, 108 (1991), p441.
9. L. Aina and M. Mattingly, Appl. Phys. Letters, 51 (1987), p1637.
10. B. Wakefield et al, Appl. Phys. Lett., 44 (3), 1 feb 1984, p341.
11. D. Oertel et al, Appl. Phys. Lett., 55 (2), 10 july 1989, p140.
12. D. Bimberg et al, J. Appl. Phys., 65 (7), 1 april 1989, p2688.
13. J. Böher et al, J. of Crystal Growth, 107 (1991), pp555-560.
14. Mark S. Hybertsen, Appl. Phys. Lett., 58 (16), 22 april 1991, p1759.
15. E Lugagne-Delpon et al, Semicon. Sci. Technol., 7 (1992), pp524-528.
16. E. Lugagne-Delpon et al, Appl. Phys. Lett., 60 (25), 22 juin 1992, p3087.
17. A.N. Baranov et al, Superlattices and microstructures, vol 8, n°4, 1990, p375.
18. D. Pavlidis, communication interne.
19. L. Aina et al, J of Crystal Growth, 93 (1988), p911.
20. A. Mircea et al, Prog. Crystal Growth and Charact., 19 (1989), pp39-49.
21. N. Puetz et al, 1st Int. Conf. Epitaxial Crystal Growth, Budapest, April 1-7, 1990 (unpublished).
22. A. Ougazzaden et al, Materials Science and Engineering, B9 (1991), pp69-76.
23. P. Ossart, M. J. S. P. Brasil, L. P. Cardoso, J. D. Ganière, L. Horiuchi, J. Décobert, M. A. Sacilotti, Jap. J. of Appl. Phys., 30 5A, 1991, L783.
24. M. Sacilotti, L. Horiuchi and J. Décobert, M. J. Brasil and L. P. Cardoso, P. Ossart, J. D. Ganière, J. Appl. Phys., 71 (1), 1 jan 1992, p179.
25. J. Décobert et al, XIII Encontro nacional de fisica da materia condensada, Caxambu, maio 1990.
26. M. A. Sacilotti, P. Motisuke, L. Cardoso, J. Décobert and B. Waldman, J. of Crystal Growth, 124 (1992), pp589-595.
27. M. Quillec, SPIE Intern. Conf., Aachen, October 1990.
28. J. Waldrop et al, J. Vacuum Sci. Technol., B8 (1990), p768.
29. M. Hybersten, J. Vacuum Sci. Technol., B8 (1990), p773 ; Appl. Phys. Lett., 58 (1991), p1759.
30. Hiyamisu et al, J. of Crystal Growth, 81 (1987), p349.

CHAPITRE IV

LE DOPAGE FER ET SILICIUM

4 LE DOPAGE FER ET SILICIUM.	- 165 -
4.1 Introduction.	- 165 -
4.2 Croissance de l'InP semi-isolant (SI).	- 165 -
4.2.1 Introduction.	- 165 -
4.2.2 Résultats expérimentaux.	- 168 -
4.3 Croissance de matériaux de type n.	- 170 -
4.3.1 Introduction.	- 170 -
4.3.2 Premiers essais du TriPhénylSilane et du DiPhénylSilane.	- 171 -
4.3.3 Mesures des tensions de vapeur du DPSi.	- 173 -
4.3.4 Dopage de l'InP, du GaInAs et du GaInAsP.	- 175 -

4 LE DOPAGE FER ET SILICIUM.

4.1 Introduction.

L'objet de ce chapitre est l'étude du dopage des couches épitaxiales. Dans une première partie, nous présenterons quelques résultats préliminaires sur la croissance d'InP semi-isolant, grâce à l'utilisation d'un précurseur organométallique du fer : le fer dicyclopentadiényle (DCpFe), encore appelé ferrocène. Ensuite, nous étudierons le dopage de type n, en employant de nouveaux précurseurs organométalliques à base de silicium : le triphénylsilane (TPSi) et le diphénylsilane (DPSi).

4.2 Croissance de l'InP semi-isolant (SI).

4.2.1 Introduction.

Les applications des matériaux SI sont multiples. Dans la technologie silicium, l'isolation des composants entre eux sur une même plaque est très importante. Les oxydes ou nitrures de silicium sont couramment utilisés, mais ces composés sont différents du substrat semiconducteur.

L'un des avantages des matériaux III-V sur le silicium est de disposer d'une bande interdite directe (ce qui permet de les utiliser comme source de lumière), bande de largeur suffisante pour que le matériau puisse être rendu semi-isolant à température ordinaire (le niveau de Fermi est suffisamment éloigné des bandes de conduction et de valence). L'utilisation d'un composé III-V SI offre le double

avantage d'une isolation efficace et d'une compatibilité cristalline totale avec le substrat et les autres couches de la structure. Ceci permet par exemple, l'intégration de différents composants isolés entre eux par une couche SI ou la réalisation de couches bloquantes du courant pour les diodes laser, de part et d'autre du ruban actif [1].

La résistivité de l'alliage semiconducteur est inversement proportionnelle au nombre de porteurs :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu_n + pe\mu_p} \quad (63)$$

n et p sont les nombres d'électrons et de trous respectivement, μ_n et μ_p leurs mobilités et e la charge de l'électron (σ est la conductivité).

Le produit $n.p$ étant fixé par les propriétés intrinsèques du matériau (indépendamment du dopage), il faut pour minimiser σ , minimiser également la somme de n et p (puisque μ_n et μ_p sont typiquement du même ordre de grandeur). Cela est possible en piégeant un certain nombre de porteurs par un centre profond possédant un niveau proche du milieu de la bande interdite. Si, comme pour l'InP, le matériau est de type n , c'est à dire résiduellement dopé par des donneurs, le centre profond devra être un accepteur.

L'application que nous nous sommes proposé d'étudier ici, est la réalisation de couches tampons InP fortement résistives, de bonne qualité cristalline. Il existe des substrats semi-isolants : lors du tirage du lingot, des impuretés sont introduites en quantité contrôlée par le fabricant afin de compenser l'activité électrique des autres impuretés "naturellement" présentes. Un substrat ou une couche peuvent être rendus SI également par implantation ionique de l'impureté adéquate. Enfin l'épitaxie permet la croissance de matériau SI in situ, donc sans qu'il y ait besoin d'une étape technologique supplémentaire.

L'accepteur profond le plus utilisé dans l'InP est le fer. Incorporable en grande quantité (sans problème jusque 10^{17}cm^{-3}), il permet d'atteindre une résistivité plus élevée ($>10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) que d'autres éléments comme le chrome ou le cobalt pour lesquels la résistivité ne dépasse pas $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [2][3]. La solubilité limite du fer à la température de recuit est nettement plus élevée que celle du chrome en particulier [4]. Les travaux déjà menés au laboratoire de Bagneux sur le fer dicyclopentadienyle ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) ou ferrocène et la similitude des équipe-

ments et des diffuseurs utilisées, nous ont incité à employer ce précurseur organométallique comme source de fer pour notre étude. Non seulement les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec le ferrocène [1], mais cet organométallique présente des propriétés physico-chimiques bien adaptées à l'EPVOM. Il est solide à température ambiante, très faiblement toxique [5], possède une faible tension de vapeur de $4,7 \cdot 10^{-4}$ Torr à 0°C et surtout reste stable jusqu'à 450°C . Cette dernière particularité permet d'amener la molécule $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ intacte au dessus du substrat où elle est décomposée.

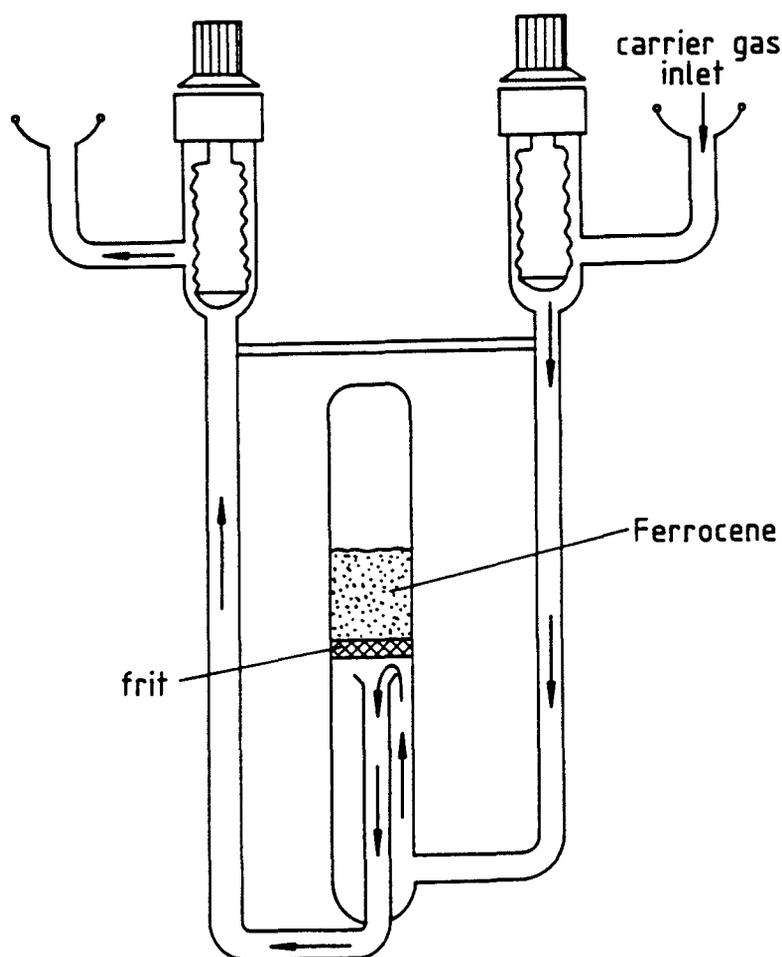


Fig 91 : schéma du diffuseur contenant le CpFe.

La source à diffusion présente une nouvelle fois dans cette application sa supériorité par rapport aux sublimateurs classiques (annexe A). Avec ces derniers, le ferrocène étant utilisé sous forme de poudre, le contrôle du débit d'organométallique serait problématique. La particularité du diffuseur utilisé est, comme l'illustre la figure 91, de posséder un réservoir au dessus du fritté. Ceci facilite le remplissage de la source et surtout impose un contact permanent de l'organométallique avec la surface du fritté, ce qui évite l'apparition éventuelle d'un gradient de vapeur de ferrocène entre la surface du solide et la paroi du fritté.

4.2.2 Résultats expérimentaux.

Le contrôle des débits de ferrocène est, comme pour les autres sources organométalliques, extrêmement simple. L'unique paramètre à établir est la température du bain thermostaté dans laquelle est placé le diffuseur. L'incorporation du fer, mesurée en atomes/cm³, est représentée sur la figure 92 (mesure SIMS) en fonction du débit de ferrocène en mol/s. Tous les autres paramètres (débits de TMI_n et de PH₃, débit d'hydrogène vecteur, température de croissance) sont maintenus constants. La relation $[Fe]=f([CpFe])$ est de la forme $\log[Fe]=1.\log[CpFe]+K$: donc $[Fe]=k.[CpFe]$. La concentration de fer est proportionnelle au débit de ferrocène, ce qui confirme le bon contrôle de ce débit. A titre de comparaison, les valeurs de mesures SIMS de la référence [1] ont été reportées également sur cette figure. Ces valeurs sont légèrement plus élevées car le débit de phosphine et la vitesse de croissance reportées pour ces épitaxies sont plus faibles que pour les nôtres. D'après cet auteur, la concentration de fer diminue avec la température de croissance et lorsque l'on augmente le débit de PH₃ ou la vitesse de croissance. Sur ce dernier point, la concentration diminue de moitié lorsque la vitesse de croissance augmente de 1,4 à 3,2 μm/h (=inversement proportionnelle). Dans notre réacteur, sur une autre gamme de vitesse de croissance (0,8 à 1,2 μm/h), nous n'observons aucune variation de la concentration de fer. Il est vrai que cette gamme est plus restreinte, donc moins significative. Toutefois il est possible d'envisager un mécanisme d'incorporation du fer indépendant de la pression partielle de TMI_n pour de faibles vitesses de croissance (les espèces diffusent et se décomposent rapidement dans la phase gazeuse), puis, pour des vitesses plus élevées, une incorporation correspondant au modèle de transport limité par la diffusion du dopant vers la surface du substrat [6][7]. Les profils SIMS (fig 93) présentent les concentrations de fer dans

quatre couches InP crues avec différentes vitesses de croissance (0,80 ; 0,88 ; 1,05 ; 1,20 $\mu\text{m/h}$) et séparées par des couches InP non dopées. L'augmentation d'épaisseur des couches InP vers la surface est nettement visible. Aucune variation des niveaux de fer n'est observable dans l'InP dopé.

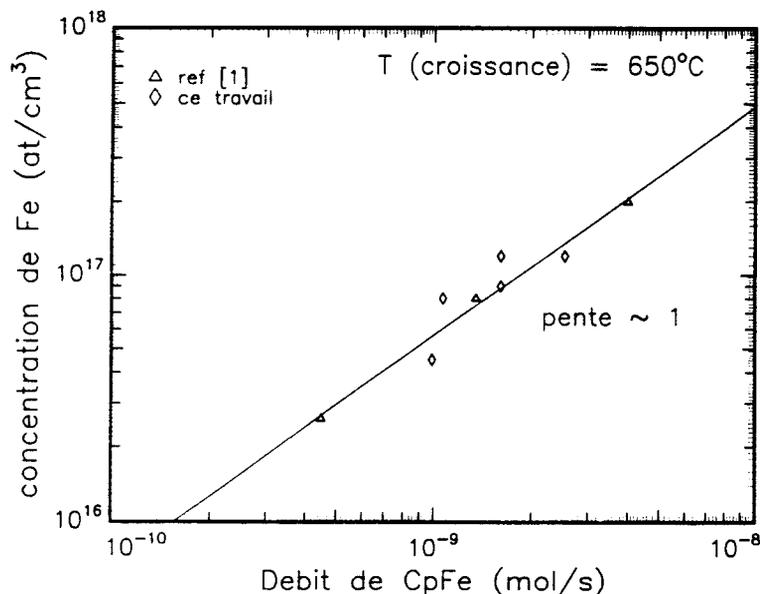


Fig 92 : concentration du fer mesurée par SIMS en fonction du débit de CpFe. La droite est tracée à partir des valeurs de la référence [1], dont nos mesures sont très proches.

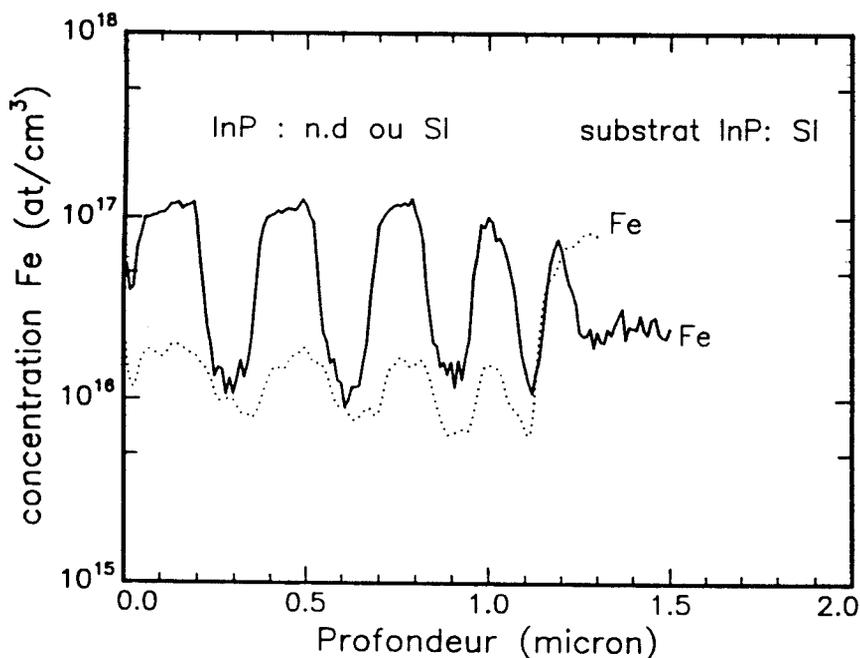


Fig 93 : profils SIMS de deux échantillons comprenant des couches InP dopées fer pour différentes vitesses de croissances, séparées par des couches InP non dopées. Aucune variation notable de la concentration de fer n'est observée.

En conclusion, cette étude nous a permis de tester la nouvelle source organométallique de ferrocène installée sur notre système de croissance. Le contrôle du débit s'effectue sans difficulté majeure et permet d'incorporer de façon stable et reproductible une concentration de fer déterminée dans le matériau binaire InP.

4.3 Croissance de matériaux de type n.

4.3.1 Introduction.

Le dopage de type n des matériaux lors de la croissance épitaxiale, s'obtient par incorporation d'impuretés dans les sites du cristal semiconducteurs III-V où ces éléments sont donneurs, c'est à dire susceptible de fournir un électron libre. La liste de ces éléments s'obtient en consultant le tableau de Mendeleev. Les éléments IV (Si, Ge et Sn) incorporés en site III et les éléments VI (S, Se et Te) incorporés en site V possèdent tous un électron non engagé dans une liaison du cristal et sont donc donneurs pour le composé III-V.

Le silicium possède un coefficient de diffusion [8] et une tension de vapeur [9] très faibles dans la phase solide. De plus, les précurseurs du silicium utilisés ne semblent pas présenter d'effet mémoire dans les réacteurs d'épitaxie EPVOM. Ces particularités sont extrêmement favorables à l'utilisation de cet élément, car elles permettent la réalisation de dopages précis et constants dans une couche semiconductrice, et surtout de retrouver un faible niveau résiduel dans la couche suivante, dès que le flux de dopant est commuté de la chambre de croissance vers la ligne évent.

Le composé à base de silicium le plus communément utilisé est un hydrure : le disilane Si_2H_6 . Ce gaz présente une plus grande réactivité et une plus faible sensibilité aux écarts de température que le silane SiH_4 employé antérieurement. Ceci conduit à de meilleurs rendements et uniformités de dopage.

Toutefois, l'emploi de ces composés sous forme de gaz à haute pression dilué dans H_2 ou Ar n'est pas sans inconvénient. La présence dans un laboratoire d'un cylindre pressurisé contenant de l'hydrogène présente certains risques que l'on écarte en lui préférant l'argon. Le disilane, bien que faiblement toxique aux concentrations utilisées, doit être manipulé avec toutes les précautions nécessaires. Enfin, l'étanchéité des lignes affectées à cet hydrure est ici absolument

fondamentale. Le stockage prolongé du disilane (plusieurs années) dans les canalisations et la forte réactivité de ce dopant avec l'oxygène de l'air occasionnent, à la moindre fuite si minime soit elle, la génération de particules de silice. Celles-ci peuvent perturber certains équipements du système (fermeture complète d'une vanne, régulation d'un détendeur ou d'un débitmètre,...) et, par voie de conséquence, entraîner d'autres complications.

C'est pourquoi nous avons expérimenté de nouveaux précurseurs du silicium, organométalliques, non toxiques, stables en présence de l'oxygène de l'air, solide et liquide (respectivement) à température ambiante et donc d'un usage très simple : le triphénylsilane (TPSi) et le diphénylsilane (DPSi).

4.3.2 Premiers essais du TriPhénylSilane et du DiPhénylSilane.

Les données physico-chimiques, directement exploitables pour l'épitaxieur, concernant ces composés sont quasi inexistantes. Le laboratoire de synthèse et de purification des organométalliques du site de Bagneux (annexe A) est équipé également pour la mesure des tensions de vapeur de ces composés en fonction de la température. Toutefois, afin de ne pas mesurer inutilement un précurseur inadapté par ailleurs à nos conditions d'utilisation, nous avons expérimentés directement le TPSi et le DPSi pour le dopage du GaAs.

Dans les conditions normales de croissance, le TPSi maintenu à température ambiante n'a fourni aucune incorporation de Si mesurable par SIMS dans le GaAs. La limite de détection de la méthode employée ($\approx 10^{14}$ at/cm³) suffit pour conclure à l'inadéquation du TPSi pour le dopage de type n entre 10^{17} et 10^{19} at/cm³, car la modification des paramètres (température et pression) de la source de dopant n'est pas suffisante pour augmenter le débit de 3 à 5 décades. Le DPSi (Pb₂SiH₂), par contre, a permis de doper le GaAs entre 3 et $9 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³ pour différentes températures de croissance. Ces valeurs sont reportées sur la figure 94 comparées aux concentration de Si obtenues à partir du silane et du disilane dans le GaAs. La linéarité des courbes exprimant le logarithme de la concentration en fonction de l'inverse de la température de croissance laisse envisager une loi d'activation classique du type :

$$c = c_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R.T(K)}\right)} \quad (64)$$

où c_0 est la concentration lorsque $T \rightarrow \infty$, E_a l'énergie d'activation (en kcal/mol) et $R = 1.987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

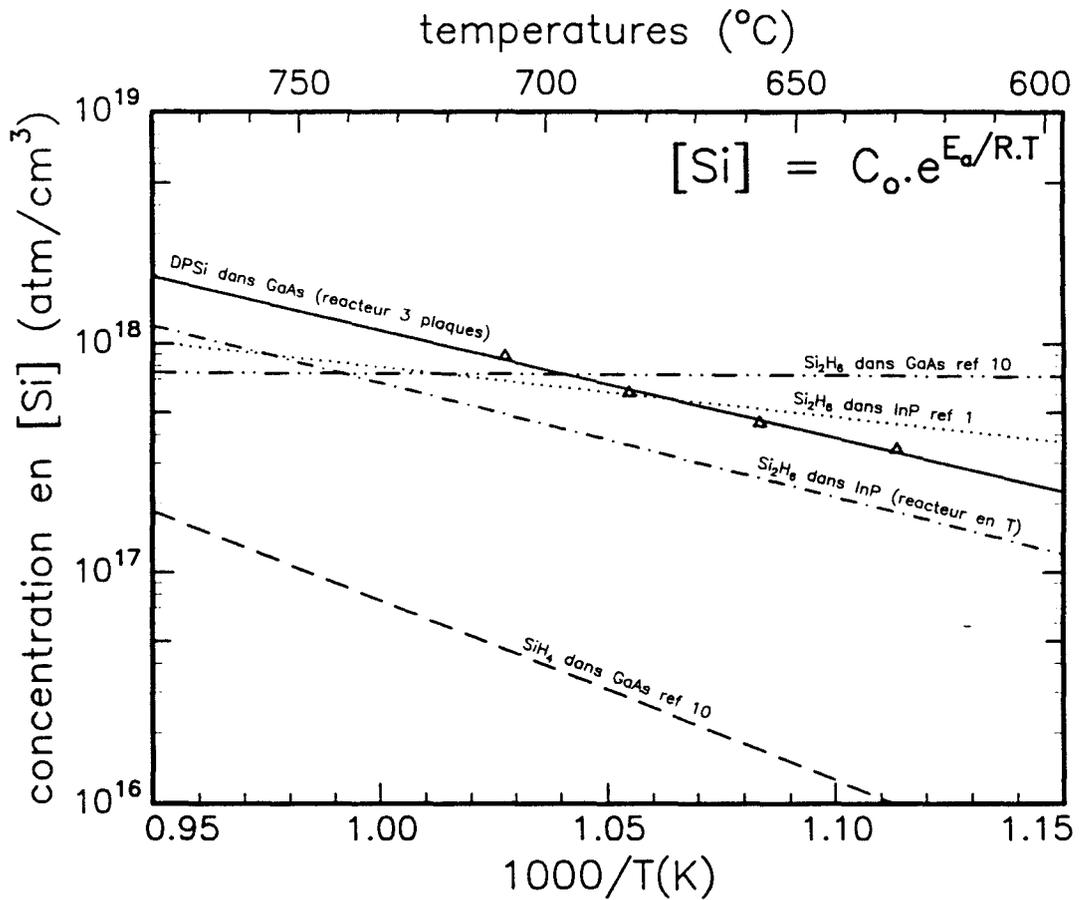


Fig 94 : concentration de Si dans GaAs et InP pour différents précurseurs (organométalliques ou hydrures) du silicium.

Le DPSi est nettement moins sensible aux variations de température que le SiH_4 , sans égaler toutefois le Si_2H_6 , pratiquement insensible à ce paramètre dans le cas de la croissance de GaAs d'après Kuech et al [10]. Avec le DPSi, une augmentation de 5°C de la température de croissance (variation moyenne sur

le suscepteur) induit une variation de 7% du niveau de dopage, ce qui reste faible pour une concentration. A titre de comparaison, les niveaux de dopage Si dans l'InP obtenus avec le Si_2H_6 en fonction de la température sont indiqués également sur cette figure. Les énergies d'activation sont proches de celle du DPSi pour la croissance du GaAs. Ces résultats encourageants justifient la mesure précise des tensions de vapeurs de ce dopant, afin de pouvoir établir précisément les débits de DPSi en fonction des différents paramètres d'utilisation : température, pression et coefficient de diffusion du fritté de la source à diffusion.

4.3.3 Mesures des tensions de vapeur du DPSi.

Nous avons effectué ces mesures au moyen d'un manomètre capacitif à affichage digital (Baratron MKS). La gamme est de 100mbar et le manomètre est chauffant (100°C) de façon à éviter la condensation dans l'appareil. La cellule contenant le DPSi est placée dans un bain thermostaté et la mesure de la température est faite à proximité de celle-ci. Les points expérimentaux sont reportés sur la figure 95 en échelle semi-logarithmique.

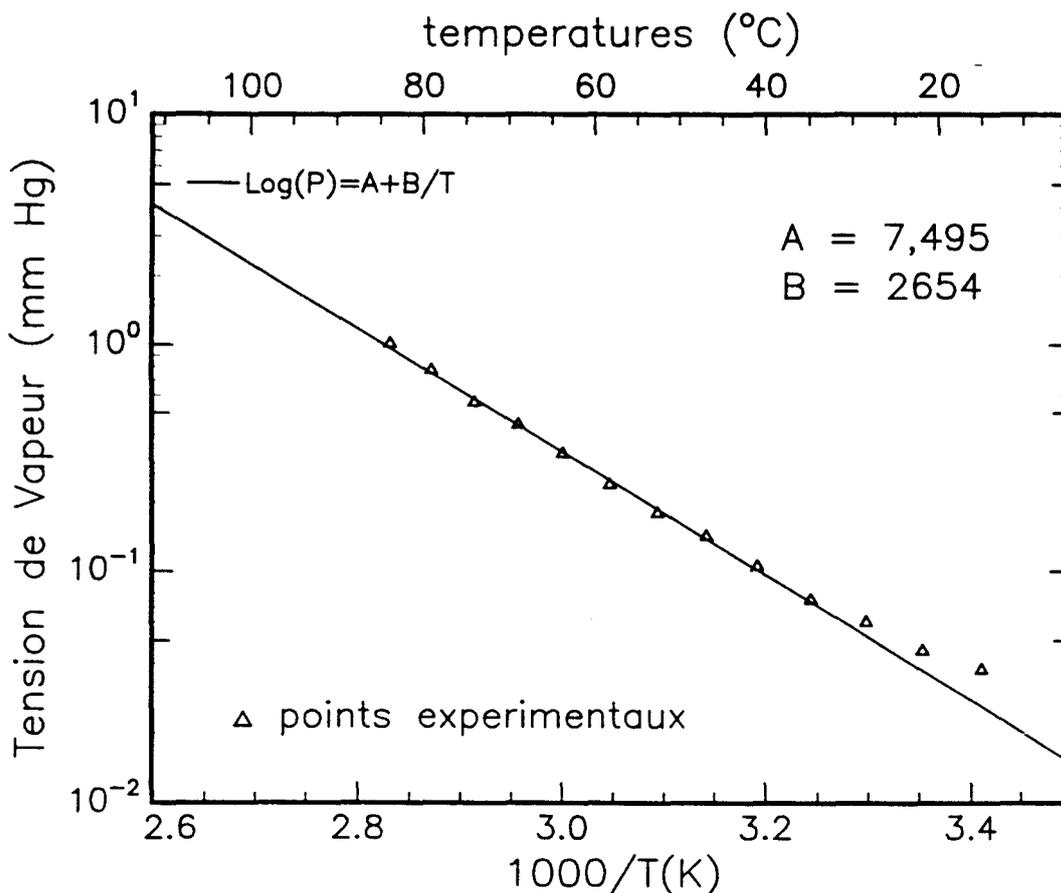


Fig 95 : mesure des tensions de vapeur du diphénylsilane (DPSi) en fonction de la température. L'extraction des coefficients A et B permet de calculer les débits (en mol/s) d'organométalique sortant de la source à diffusion.

La relation entre la tension de vapeur et la température du composé organométallique s'exprime selon la formule de Clapeyron :

$$\text{Log}_{10} P_{(\text{en mmHg})} = A - \frac{B}{T_{(\text{en K})}} \quad (65)$$

Les constantes A et B calculées à partir de ces mesures sont :

$$A = 2654 \qquad B = 7,495$$

La mesure de densité du DPSi donne une valeur très proche de celle de l'eau : $d = 1,0$. La masse molaire (M_m) du DPSi est de 184,312g. Ces données sont suffisantes pour établir le débit q de diphénylsilane sortant d'une source à diffusion en fonction de la température T et de la pression P dans la source (annexe A). La relation est la suivante :

$$q_{\text{mol.s}^{-1}} = C^{te} \cdot P\sqrt{T} e^{\frac{-2,3B}{T}} \quad (66)$$

où la constante est déterminée en fonction de A, M_m et certains paramètres liés au gaz vecteur et à la géométrie de la source (annexe A). La figure 96 représente le débit de DPSi (en nmol/s) en fonction de la température (en °C) du bain thermostaté dans lequel est placée le diffuseur.

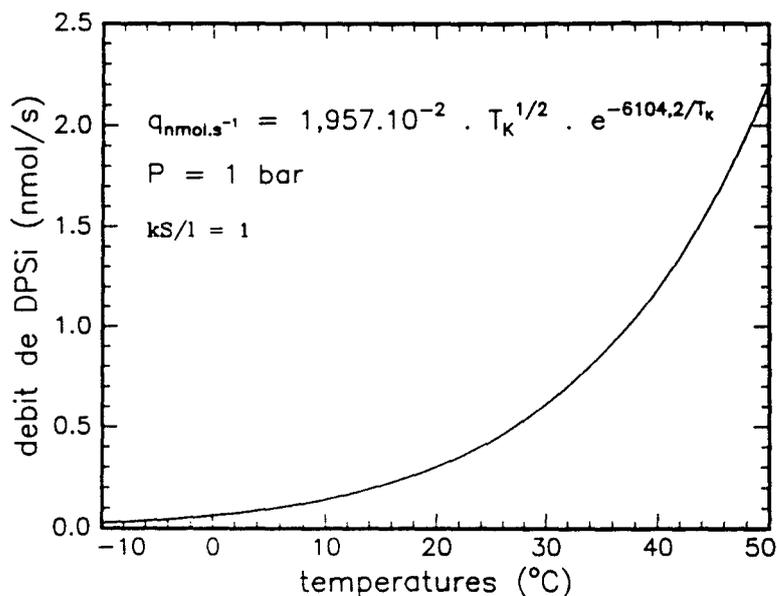


Fig 96 : débit de diphénylsilane en fonction de la température de la source à diffusion.

4.3.4 Dopage de l'InP, du GaInAs et du GaInAsP.

Sur la figure 97 sont reportées les mesures SIMS de concentration du silicium ([Si]) dans l'InP, le GaInAs et le GaInAsP, en fonction du débit de DPSi sur les débits d'éléments III ($[DPSi] / ([TMIn] + [TMGa])$).

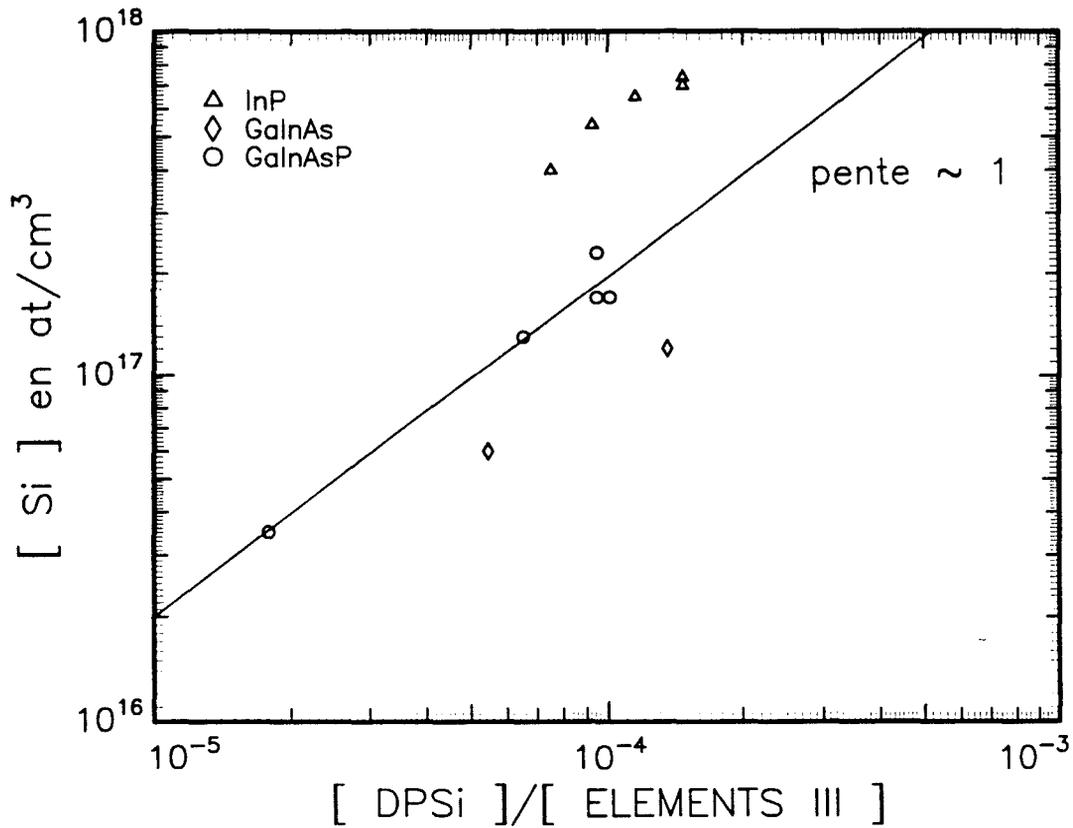


Fig 97 : concentration en silicium dans l'InP, le GaInAs et le GaInAsP en fonction du débit de diphénylsilane sur le débit d'éléments III ([TMIn] ou [TMIn]+[TMGa]).

La concentration [Si] est inversement proportionnelle au débit d'éléments III, c'est à dire à la vitesse de croissance.

Dans le tableau suivant, nous comparons les rendements de dopage Si dans l'InP pour le DPSi avec les résultats de la référence [1] pour le Si₂H₆ et le SiH₄. Les rendements du DPSi et du Si₂H₆ sont du même ordre, tous deux au moins trois fois plus grands que dans le cas du silane comme source de dopant, ce qui confirme que le DPSi est un bon candidat pour le dopage Si.

Tableau IV-A : rendements du DPSi, du Si₂H₆ et du SiH₄ pour le dopage Si de l'InP.

source de dopant	DPSi	DPSi	Si ₂ H ₆	SiH ₄
débit (mol/s)	0,64.10 ⁻¹⁰	2,68.10 ⁻¹⁰	2,78.10 ⁻¹⁰	11,2..10 ⁻¹⁰
rapport atomique Si/In dans la phase gazeuse	1,25.10 ⁻⁴	5,24.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻³	3,3.10 ⁻⁴
[Si] dans la phase solide (cm ⁻³)	4,0.10 ¹⁷	1,4.10 ¹⁸	5,2.10 ¹⁸	3,0.10 ¹⁸
rapport atomique Si/In dans la phase solide	2,02.10 ⁻⁵	7,07.10 ⁻⁵	2,65.10 ⁻⁴	1,53.10 ⁻⁴
rendement de dopage (%)	16	14	16	4,6

Nous présentons sur la figure 98 les variations du dopage silicium dans l'InP en fonction du rapport molaire Si/In. Le débit de DPSi est maintenu constant. Le même échantillon a été mesuré par SIMS, puis par profileur C-V électrochimique, avant et après un recuit à 400°C pendant 10 mn.

Le désaccord entre les valeurs SIMS et C-V indique que les atomes de silicium ne sont pas tous électriquement actifs. Ce phénomène peut s'expliquer par incorporation d'une partie des atomes Si en site interstitiel. Après recuit, certains de ces atomes migrent en site III où ils sont donneurs. D'autres atomes de silicium peuvent être fixés en site V. Ces hypothèses ne suffisent pourtant pas à appréhender complètement tous les aspects du problème. En effet, quelque soit la molécule dont il est issu, le silicium atomique incorporé dans le cristal présente rigoureusement les mêmes propriétés physiques. Il est possible d'envisager une compensation du Si par l'hydrogène atomique (ou par le carbone, mais celui-ci n'a pas été détecté en SIMS). Ce cas n'est évidemment pas favorable et contribue à dégrader les propriétés électriques du matériau dopé.

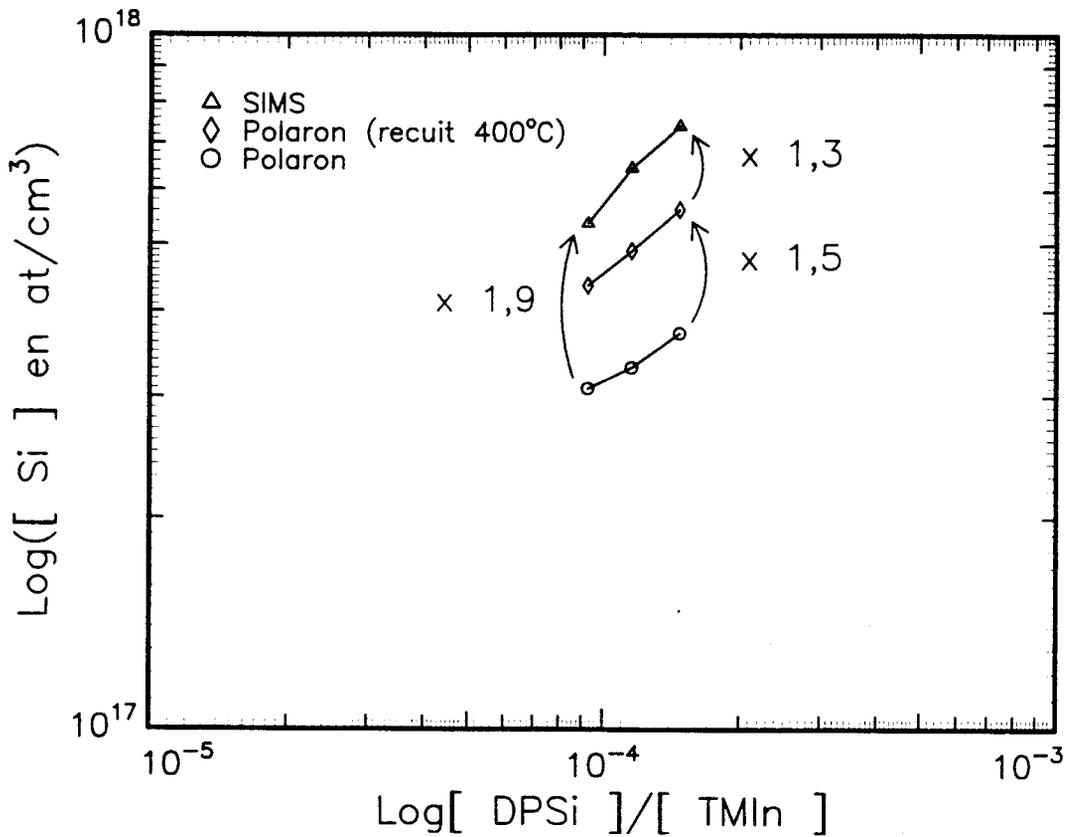


Fig 98 : concentrations chimiques du Si dans l'InP en fonction du débit de DPSi/InP mesurées par SIMS et profileur C-V électrochimique avant et après recuit à 400°C pendant 10mn.

En conclusion, nous avons démontré que le dopage silicium des semi-conducteurs III-V est possible par le DPSi, un nouveau précurseur organométallique. Ce composé offre, en termes de simplicité et sécurité d'utilisation, une alternative intéressante à l'emploi des hydrures comme le Si_2H_6 . Toutefois, certaines questions restent posées sur la qualité de l'incorporation du silicium. Beaucoup d'autres composés organométalliques du silicium existent. Certains, s'ils se pyrolysent plus facilement que le DPSi, pourraient concilier les avantages respectifs du DPSi et du disilane.

- REFERENCES -

1. Didier Robein, mémoire Ingénieur C.N.A.M., le 24 juin 1992.
2. J.A.Long et al, J. of Crystal Growth, 69 (1984), p10.
3. J. D. Oberstar et al, J. Electrochem. Soc., 128, 8 (1981), p1814.
4. B. Deveaud, L'écho des Recherches, n°122, 1985, p25.
5. Organométallic Compounds of Iron, Edited by G. R. Knox, London, Chapman and Hall (1985).
6. M. Razeghi and J.P. Duchemin, J of Crystal Growth, 64 (1983), p76.
7. G.B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Academic Press (1989),chap 3.
8. H. Hono et al, J. of Crystal Growth, 68 (1984), p15.
9. Y. Kawamura and H. Asai, Appl. Phys. Lett., 43 (1983), p780.
10. T. F. Kuech et al, Appl. Phys. Lett., 44 (10), 15 mai 1984, pp986-988.

CHAPITRE V

REALISATION DE HFET

5 REALISATION DE HFET.	- 183 -
5.1 Introduction.	- 183 -
5.2 Epitaxie des HFET.	- 187 -
5.2.1 Matériaux de la structure HFET.	- 187 -
5.2.2 Super-réseau (AlInAs/GaInAs x 2).	- 188 -
5.3 Technologie des HFET.	- 191 -
5.4 Caractérisation des transistors.	- 193 -
5.4.1 Analyse physique	- 193 -
5.4.2 Analyse électrique.	- 194 -

5 REALISATION DE HFET.

5.1 Introduction.

En marge du matériau silicium, dominant presque toute la microélectronique actuelle, les semiconducteurs III-V font l'objet de recherches intensives dans les domaines des hyperfréquences et de l'optoélectronique.

Les transistors à effet de champ en GaAs sont largement utilisés en hyperfréquence. Les propriétés de transport électronique de cet alliage ainsi que la possibilité de disposer de substrats semi-isolants réduisant les capacités parasites se prêtent bien à ces applications [1]. Parmi tous les choix possibles de dispositifs, il ressort deux grandes familles de transistors : bipolaires à hétérojonction (TBH) et à effet de champ (FET). Les premiers présentent les meilleures caractéristiques pour des débits élevés (typiquement au delà de 2Gbit/s) alors que les seconds semblent plutôt s'imposer pour les débits modérés [2]. Ces données ne sont valables que pour les transistors en GaAs pour lesquels les technologies des TBH et des MESFET bénéficient d'une certaine maturité à l'heure actuelle.

Le développement des composants pouvant répondre aux besoins des applications hyperfréquences mais également à celles des télécommunications optiques doit beaucoup à la possibilité de faire croître sur **InP** toute une gamme de matériaux (Al)GaInAs(P) dont l'énergie de bande interdite varie entre 0,75eV ($\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$) et 1,45eV ($\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$). Cette famille de matériaux intervient aussi bien dans la réalisation du transistor d'amplification que dans le photorécepteur, d'où la possibilité d'**intégrer** sur un même substrat des fonctions optiques (détection, émission) et électroniques (transistor d'amplification ou de commande : transistors à effet de champ).

Le transistor à effet de champ est un dispositif unipolaire : un seul type de porteur, l'électron, véhicule le courant. Le courant circule entre deux électrodes nommées drain (D) et source (S). Il est contrôlé par l'intermédiaire d'une électrode de commande électrostatique, la grille (G). Pour son application en opto et en microélectronique, il est nécessaire d'opérer un compromis dans l'optimisation de ses caractéristiques principales, à savoir la transconductance (g_m), la capacité de grille (C_{gs}), le courant de fuite de grille (I_g), et la tension de seuil (V_t) [3].

- La transconductance g_m est donnée par la relation :

$$g_m = \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_{GS}} \quad (67)$$

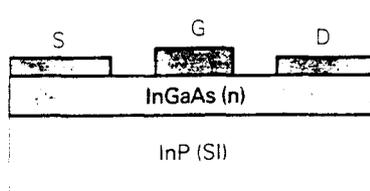
elle traduit l'efficacité de la commande de grille et on la souhaite maximale.

- La capacité de la grille C_{gs} conditionne la rapidité de fonctionnement du transistor : plus elle est faible, plus le temps nécessaire à polariser la grille est petit.
- Le courant de fuite de grille I_g doit être le plus faible possible, en particulier en photodétection où il conditionne l'obtention d'une bonne sensibilité du système récepteur.
- La tension de seuil V_t est la tension appliquée sur la grille pour annuler le courant I_{DS} dans le cas d'un transistor à désertion ou pour engendrer un courant dans le cas d'un transistor à accumulation.

La microélectronique sur phosphure d'indium n'a pas encore atteint le degré de maturité de celle sur GaAs (sans même vouloir comparer à celle sur Si). Ceci explique en partie la multiplicité des structures développées. Pour l'heure, toutes ces solutions restent en compétition et suscitent de nombreux travaux : transistors à effet de champ à jonction (JFET) [4], à grille Schottky (MESFET), à grille isolée (MISFET) [5], à modulation de dopage (MODFET ou HEMT, TEGFET) [6], à hétérojonction (HFET) [7] (fig 99).

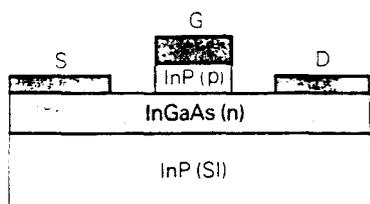
Ces deux derniers sont des dispositifs à accumulation de porteurs exploitant la forte discontinuité des niveaux d'énergie AlInAs/GaInAs.

Pour les HEMT, un abaissement de la bande de conduction, lié au **dopage de la couche AlInAs**, provoque une accumulation d'électrons dans **la couche GaInAs non dopée** (donc exempte d'impuretés limitant leur mobilité).



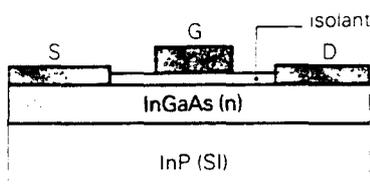
Transistor à effet de champ à jonction

La commande du canal par une jonction p-n permet d'obtenir des composants présentant de très bonnes caractéristiques de fonctionnement. Afin de faciliter la délimitation de la grille, une hétérojonction est le plus souvent utilisée, permettant par gravure sélective d'attaquer le matériau constituant la grille de commande (ici en InP) sans attaquer le canal. La structure représentée ci-contre est sujette à des instabilités dues à la passivation délicate de la jonction.



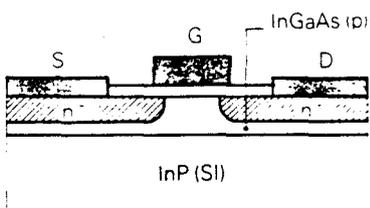
Transistor à effet de champ à grille Schottky

Contrairement au cas du GaAs, la hauteur de barrière entre un métal déposé sur le semiconducteur et celui-ci est trop faible (0,2 eV) pour présenter un effet redresseur suffisant permettant le contrôle du canal. L'insertion d'une fine couche d'isolant ou d'un matériau semiconducteur à grande bande interdite, entre l'électrode métallique et InGaAs augmente artificiellement la hauteur de barrière. Cette approche fait actuellement l'objet de nombreuses investigations.



Transistor à effet de champ à grille isolée

Ce dispositif a l'avantage de présenter un très faible courant de grille. Des transistors à désertion (figure du haut) ou à inversion ont été réalisés, présentant généralement des transconductances légèrement inférieures à celles des autres structures. Toutefois, ce composant apparaît comme particulièrement intéressant grâce à son excellente isolation de grille, sa dynamique d'entrée et une dérive du courant drain inférieure semble-t-il à ce qui est observé sur les transistors à effet de champ à grille isolée en InP.



Transistor à effet de champ à gaz d'électrons bidimensionnel

A l'instar de son homologue GaAlAs/GaAs le transistor à effet de champ AlInAs/InGaAs ou InP/InGaAs est l'objet de nombreuses études visant à définir la structure la plus performante. Dans ce dispositif, le canal conducteur est situé dans InGaAs; plus précisément, les électrons s'accablent dans le puits qui se forme à l'hétérojonction au niveau des bandes de conduction.

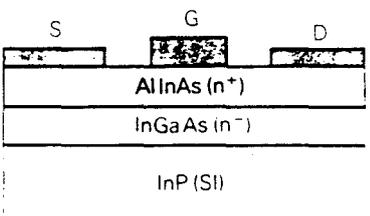


Fig 99 : Différentes structures de transistors à effet de champ sur GaInAs.

Les performances atteintes avec ce dispositif sont parmi les meilleures (une transconductance de 1080mS/mm et une fréquence de transition de 175GHz avec une longueur de grille de 0,1µm [8]) et offrent des débits de transmission plus élevés que pour les HFET.

Sous la dénomination HFET (Transistor à Effet de Champ à Hétérojonction), on regroupe les transistors dans lesquels un matériau semiconducteur à grand gap (en général **AlInAs**) **non dopé** sert de barrière entre l'électrode de grille et **le canal dopé**. Dans ces structures fonctionnant essentiellement en désertion, l'utilisation d'une barrière non dopée doit permettre de réduire les courants de fuite de la grille et les capacités par rapport à la structure HEMT. Ceci convient tout particulièrement à la préamplification faible bruit dans la photoréception intégrée [9]. Par ailleurs, la plus faible capacité de grille des HFET doit permettre d'atteindre des fréquences de coupure élevées. C'est cette structure que nous nous proposons d'étudier ici.

Nous avons épitaxié dans notre réacteur une structure HFET (fig 100) complète, constituée d'un canal GaInAs dopé n entre deux barrières AlInAs non dopées. Une couche tampon InP non dopée isole le dispositif du substrat SI et une fine couche de GaInAs fortement dopée n⁺ recouvre la structure pour la réalisation des contacts ohmiques. Les étapes de la croissance de la structure complète sont décrites au chapitre 1.4 . Deux variantes de cette structure HFET ont été épitaxiées également : l'une avec un canal InP n et l'autre avec une très fine couche AlAs dans la barrière AlInAs supérieure.

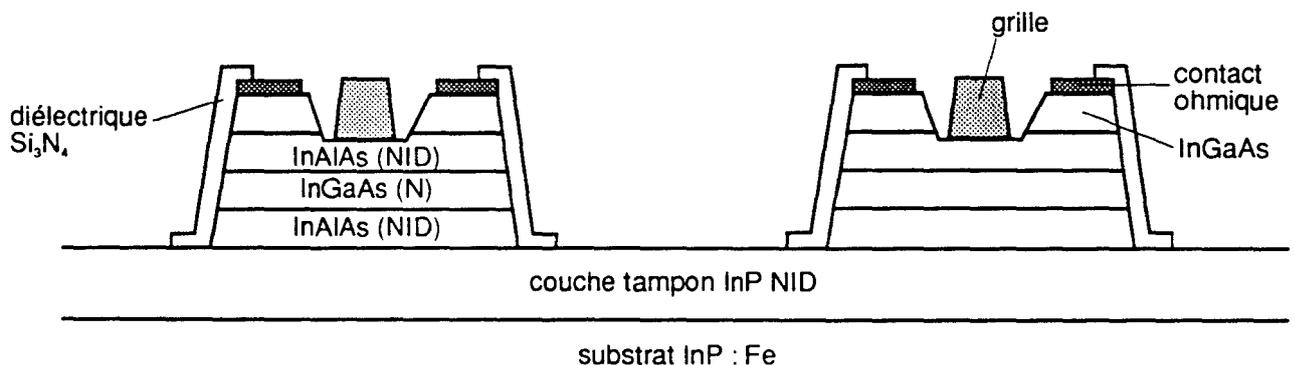


Fig 100 : Schéma du transistor HFET.

Contrairement au système AlGaAs/GaAs qui bénéficie d'un bon accord de maille quelque soit la composition du ternaire AlGaAs, le système $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ exige une composition particulière ($x=0,48$ et $y=0,47$). Toute variation autour de ces compositions induit un désaccord de maille préjudiciable au bon fonctionnement des dispositifs. De même, les épaisseurs des différentes couches de la structure doivent être ajustées précisément car elle conditionnent les caractéristiques électriques du HFET.

5.2 Epitaxie des HFET.

5.2.1 Matériaux de la structure HFET.

Les transistors HFET que nous souhaitons réaliser sont constitués des couches suivantes, du substrat InP SI vers la surface (fig 100) :

- **couche tampon InP** : cette couche non dopée de 3500\AA est de meilleure qualité cristalline que le substrat, ce qui permet de diminuer le nombre de défauts dans la structure. Elle doit avoir un faible niveau intrinsèque pour éviter un fort courant de fuite et assurer l'isolement des différents composants.
- **couche tampon (et barrière) AlInAs** : cette couche non dopée (300\AA), de la même manière que la couche InP, sert à l'isolement des composants. Matériau à grand gap, elle est indispensable pour le bon confinement des porteurs dans le canal et agit comme barrière pour les électrons. Ceci se traduit par une diminution de la conductance de sortie.
- **canal GaInAs** : c'est dans cette couche (400\AA) que s'effectue le transport des électrons du canal du transistor. Il est nécessaire d'ajuster le niveau de dopage en fonction du courant souhaité. Dans nos structures, la concentration visée de Si est de $3.10^{17}\text{at.cm}^{-3}$. Le choix du dopage influence également la tension de claquage et le courant de fuite I_g .

En remplaçant le matériau du canal par un autre alliage à plus grand gap - par exemple GaInAsP ou AlGaInAs - il est possible de diminuer les effets d'ionisation par impact et d'obtenir des composants à faible courant de fuite. Un canal InP doit fournir le même type d'amélioration, mais les fréquences de coupure d'un tel dispositif risquent d'être relativement faibles, en raison de la faible mobilité de l'InP.

- **barrière AlInAs** : de part et d'autre du GaInAs, les couches AlInAs (non dopées) assurent le confinement des porteurs dans le canal. Le contact de grille est assuré sur la couche AlInAs (250Å) par une métallisation Schottky. Cette "couche Schottky" doit avoir un niveau résiduel faible pour permettre la réalisation de grilles à faible courant de fuite I_g . Une variante consiste à inclure dans la couche AlInAs, une fine couche (35Å) binaire AlAs à très grand gap ($E_g^r=3,018\text{eV}$ et $E_g^x=2,168\text{eV}$) afin d'améliorer, grâce à un offset de bande de valence supérieur, le confinement des trous dans le canal.
- **couche GaInAs en surface** : la présence d'une couche "protectrice" ne contenant pas l'élément Al évite la formation d'oxyde de surface, ce qui simplifie les étapes technologiques. Cette couche GaInAs (100Å) fortement dopée assure une faible résistance d'accès au canal du transistor. D'autre part, le GaInAs est un matériau sur lequel on sait réaliser des contacts ohmiques de bonne qualité. Le niveau de dopage atteint pour cette couche est de $2.10^{18}\text{at.cm}^{-3}$.

Nous avons épitaxié et caractérisé des monocouches et des hétérostructures de chacun des alliages nécessaires à la réalisation d'un HFET. L'étude des alliages non intentionnellement dopés a révélé de faibles résiduels (10^{15}cm^{-3}) dans le GaInAs et des mobilités acceptables ($1550\text{cm}^2/\text{Vs}$ à 300K) dans l'AlInAs (§ 3.7) avec toutefois un résiduel un peu élevé (2.10^{16}cm^{-3}). L'utilisation du DPSi comme source de dopant de type n nous a permis d'atteindre des niveaux de 3.10^{17} et $2.10^{18}\text{at/cm}^{-3}$ dans le GaInAs, nécessaires pour le dopage du canal et de la couche de contact respectivement (§ 4.3.4). Ces résultats nous ont semblé du niveau requis pour envisager la croissance complète de la structure. Juste avant cela, afin d'étalonner simultanément compositions et vitesse de croissance des ternaires AlInAs et GaInAs, nous avons épitaxié puis caractérisé en DDX un double super-réseau AlInAs/GaInAs.

5.2.2 Super-réseau (AlInAs/GaInAs x 2).

La croissance suivante nous permet de s'assurer de la qualité cristalline des matériaux, de contrôler la raideur des interfaces entre chaque couche et de fixer les paramètres de croissance des deux alliages ternaires AlInAs et GaInAs utilisés dans la structure HFET.

Un super-réseau (SR) est une structure où alternent périodiquement deux couches minces semiconductrices différentes. La croissance d'un double super-réseau des alliages AlInAs et GaInAs permet de déterminer la composition de ces ternaires et leur vitesse de croissance v_A et v_G respectives. Cette structure est composée de 30 périodes de AlInAs/GaInAs dont les temps de croissance respectifs des deux ternaires sont $t_{A_1}=10s$ et $t_{G_1}=20s$, puis de 30 autres périodes du même couple d'alliage dont les temps sont $t_{A_2}=20s$ et $t_{G_2}=16s$. La structure et le profil DDX correspondant sont représentés sur la figure 101.

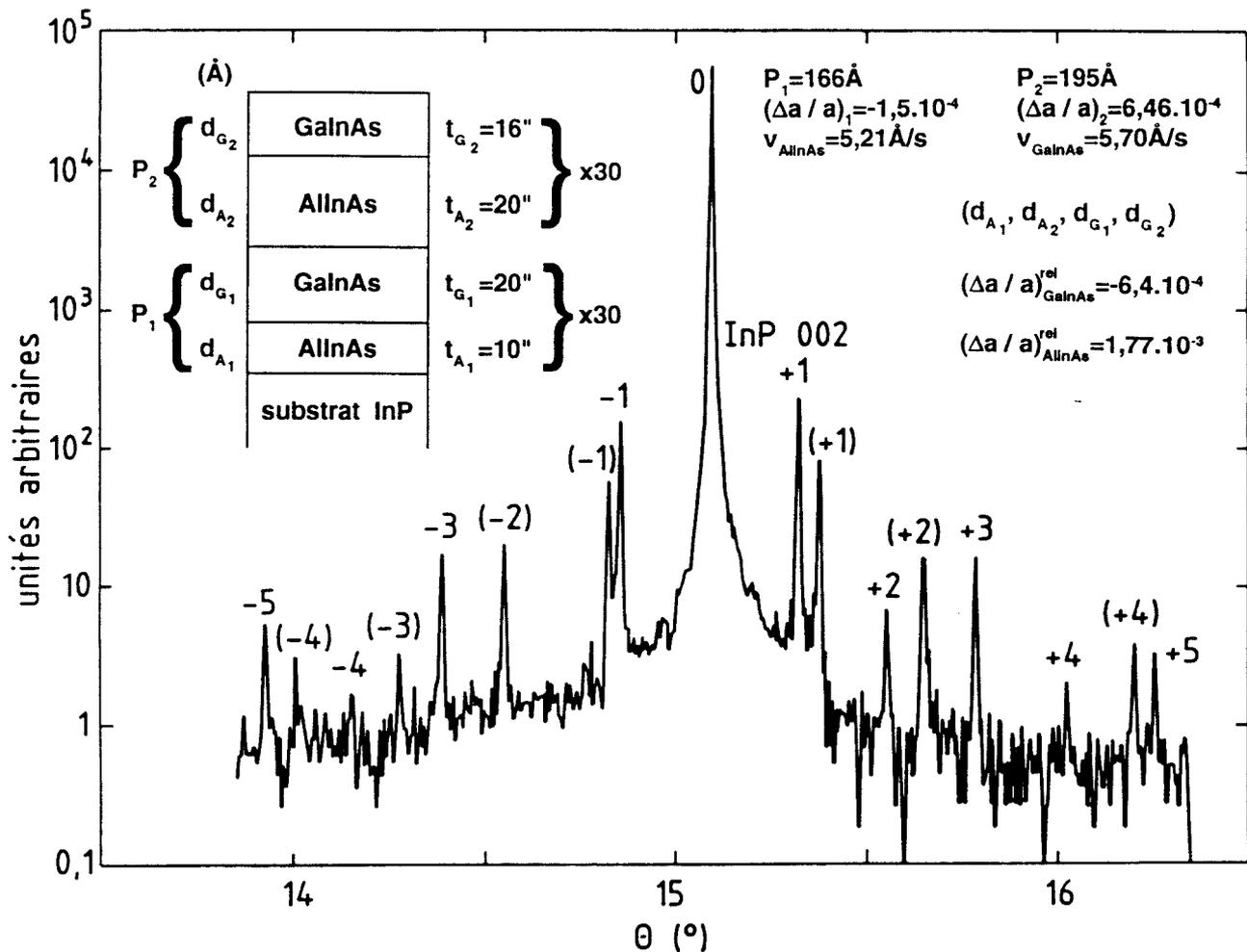


Fig 101 : Courbe de diffraction X d'un double super-réseau AlInAs/GaInAs, de périodes 166 et 195Å. Les deux systèmes de satellites sont visibles de part et d'autre du pic central (InP et ordres zéro).

Le spectre de diffraction X est composé d'un pic central - où sont confondus le pic de l'InP et les pics d'ordre 0 représentatifs du désaccord de maille moyen de chaque SR - et des pics satellites d'ordre supérieur. Les périodes P1 et P2 des deux SR sont déterminés par la relation de Bragg :

$$2P \cdot \sin \theta_n = n \cdot \lambda \quad (68)$$

où $\lambda = 1,540597 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de diffraction.

En choisissant deux ordres distincts éloignés de telle sorte que l'on augmente la précision de la mesure, la période est définie selon l'expression suivante :

$$P = \frac{(n - m) \cdot \lambda}{2 \cdot (\sin \theta_n - \sin \theta_m)} \quad (69)$$

La période s'exprime également en fonction des vitesses et temps de croissance (définis sur cette même figure) :

$$P = v_G \cdot t_G + v_A \cdot t_A \quad (70)$$

Les vitesses de croissance sont alors obtenues avec les formules suivantes :

$$v_A = \frac{P_2 \cdot t_{G1} - P_1 \cdot t_{G2}}{t_{A2} \cdot t_{G1} - t_{A1} \cdot t_{G2}} \quad v_G = \frac{P_1 \cdot t_{A2} - P_2 \cdot t_{A1}}{t_{A2} \cdot t_{G1} - t_{A1} \cdot t_{G2}} \quad (71)$$

La dérivée de l'expression de Bragg établit une relation entre le désaccord de maille moyen d'un SR sur InP et l'écart angulaire $\Delta\theta$ entre le pic de l'InP (à θ_B) et le pic d'ordre zéro du SR (à θ_0) :

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)^0 = -\frac{\Delta\theta}{\tan \theta_B} = -\frac{\theta_0 - \theta_B}{\tan \theta_B} = -\frac{\text{Arcsin} \left(\sin \theta_n - \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot P} \right) - \theta_B}{\tan \theta_B} \quad (72)$$

Ce désaccord de maille s'exprime également en fonction des désaccords des alliages AlInAs et GaInAs suivant la formule :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^0 = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_G \cdot \frac{d_G}{P} + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_A \cdot \frac{d_A}{P} \quad (73)$$

Les désaccords de maille des deux ternaires sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_G = \frac{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_1^0 \cdot d_{A2} \cdot P_1 - \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_2^0 \cdot d_{A1} \cdot P_2}{d_{G1} \cdot d_{A2} - d_{G2} \cdot d_{A1}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_A = \frac{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_2^0 \cdot d_{G1} \cdot P_2 - \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_1^0 \cdot d_{G2} \cdot P_1}{d_{G1} \cdot d_{A2} - d_{G2} \cdot d_{A1}} \quad (74)$$

Les périodes obtenues pour les SR inférieures et supérieures sont de 166 et 195Å respectivement. Les désaccords de maille $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_A$ et $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_G$ sont faibles mais peuvent encore être diminués. Grâce à ce type d'expérience, il nous a été possible, en corrigeant les débits des composés organométalliques, d'ajuster précisément les compositions et vitesses de croissance.

5.3 Technologie des HFET.

La technologie utilisée pour la réalisation du dispositif HFET est la suivante :

- **définition des mésas** : a) enduction de résine photosensible, insolation (à travers un masque approprié) et développement de cette résine pour découvrir le matériau à attaquer ; b) attaque des couches jusqu'à la couche tampon InP (attaque sélective par $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$) dans les zones non protégées ; c) délaquage de la résine de protection.

Les motifs obtenus sont des rectangles de $150 \times 100 \mu\text{m}$. A ce stade, des mesures d'épaisseurs et de résistance carré sont possibles.

- **réalisation des contacts ohmiques de source et de drain** : a) enduction et définition de résine avec "profil en casquette" ; b) métallisation ; c) "lift-off".
- **isolation du flanc du méso** : cette isolation s'avère absolument nécessaire pour éviter les courants de fuite entre le canal GaInAs (qui débouche sur le flanc du méso) et la métallisation de grille lors de la descente du méso. Cet isolant, ici le nitrure de silicium Si_3N_4 , doit donc être déposé avant la grille. Les étapes sont les suivantes : a) dépôt de l'isolant et enduction de la résine ; b) définition de la résine et gravure de l'isolant ; c) délaquage.

- **grille du transistor** : une lithographie similaire à la première permet la gravure des couches de protection et de GaInAs, puis le dépôt de la grille de $1,5 \times 150 \mu\text{m}$.

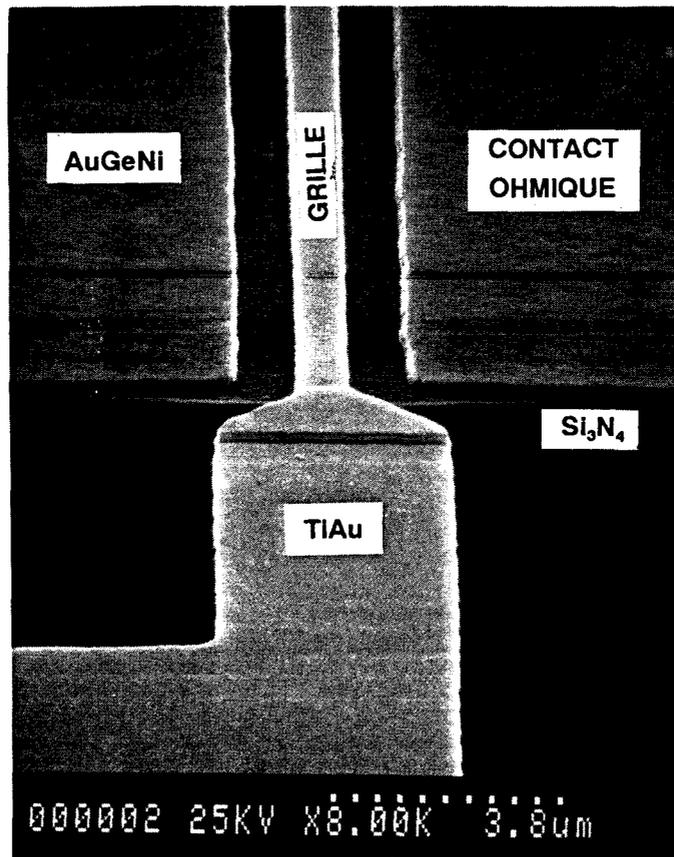


Fig 102 : Photographie (MEB) d'une partie du dispositif HFET. La couche GaInAs du canal qui débouche sur le flanc du méssa est séparée de la métallisation de grille par l'isolant Si_3N_4 .

Enfin, la réalisation des plots de métallisation permet la caractérisation des transistors. La figure 102 illustre le dispositif après dépôt de la grille.

5.4 Caractérisation des transistors.

5.4.1 Analyse physique

Sur le profil SIMS (fig 103) de l'une des structure HFET réalisée, les différentes couches sont bien visibles, y compris la fine couche (35Å) de AlAs. La "descente" assez lente et la "montée" rapide du niveau de concentration des éléments Al et Ga s'explique par un effet mémoire de la méthode de caractérisation. Par contre, les extrémités des parties planes de la courbe (où la concentration est constante) ne sont pas identiques. A l'introduction dans la chambre de croissance, une espèce réactive semble s'incorporer rapidement et de façon stable dans le matériau. Lorsqu'elle est commutée vers l'évent, cette espèce est plus longue à évacuer, ce que semble confirmer la partie non abrupte de la courbe.

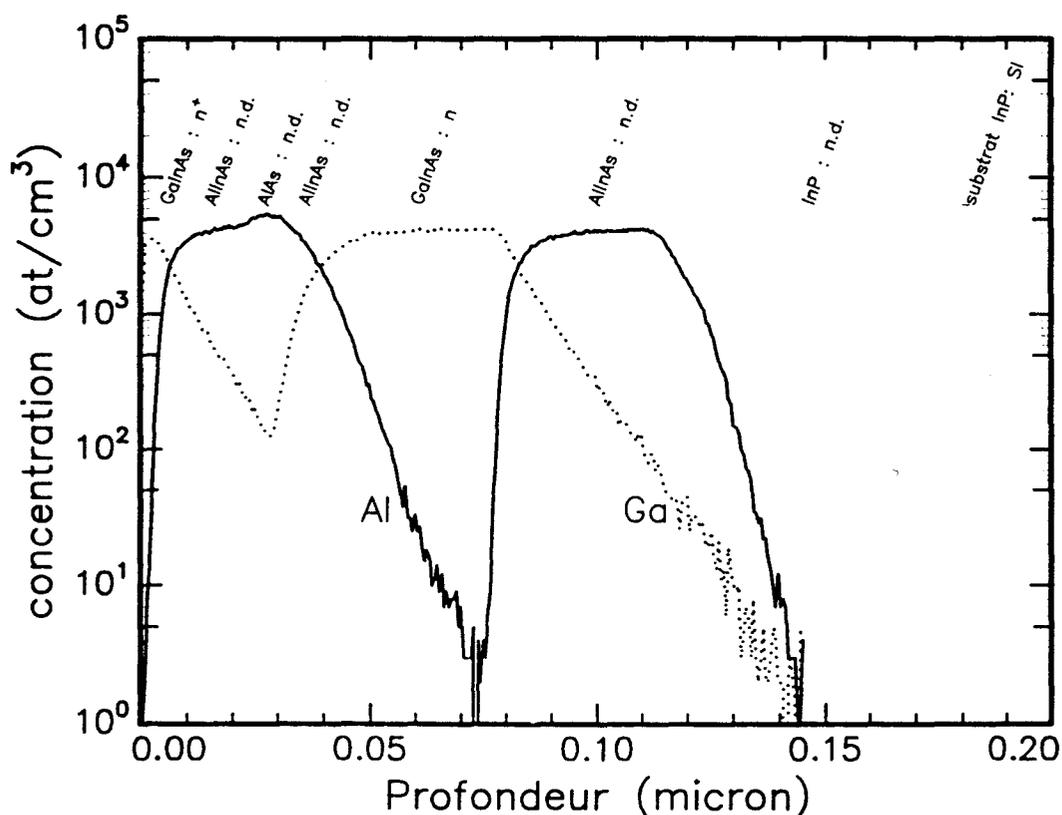


Fig 103 : Profil SIMS de la structure HFET avec introduction d'une fine couche (35Å) AlAs dans la barrière supérieure AlInAs.

5.4.2 Analyse électrique.

Les caractéristiques statiques $I_{DS}=f(V_{DS})$ illustrant le comportement de ces HFET sont données sur la figure 104-a (dispositif n°2). Ces courbes ne présentent pas les profils plats attendus pour la tension V_{DS} (d'où une absence de pincement du canal). Ceci s'explique par une très forte contribution de la couche tampon au courant I_{DS} total. Cela signifie que la couche InP non dopée n'est pas assez résistive. Des mesures de courant entre deux dispositifs voisins (fig 100) ont confirmé l'existence de courants de fuite par la couche tampon, courants qui disparaissent lorsque l'on grave cette couche jusqu'au substrat, entre les deux structures. Par contre, cette couche ne peut être enlevée sous le dispositif. La présence d'une forte concentration de silicium à l'interface (chap 3.3) contribue à établir un courant de fuite entre source et drain, quelle que soit la tension appliquée à la grille. L'application à cette structure du dopage fer dans l'InP de la couche tampon permettra précisément d'obtenir sur le substrat un matériau InP semi-isolant.

Les caractéristiques $g_m=f(V_{GS})$ mesurées sur trois dispositifs HFET canal GaInAs/ barrière AlInAs permettent d'établir les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

HFET n° :	1	2	3
g_m (en mS/mm)	345	220	135
V_t (en V) ≈	-1,50	-1,25	-2,50

Ces valeurs de transconductance sont correctes, en dépit des courants de fuite observées dans les dispositifs.

Pour le dispositif n°2 (fig 104-b), la transconductance maximum avoisine 220mS/mm pour $V_{GS} = -0,7V$ (V_{DS} constant égal à 1,4V). Les tensions utiles de V_{GS} pour la commande du transistor sont comprises entre -1,2 et -0,8V. Dans ce transistor à désertion (normalement passant), la tension de seuil est négative proche de -1,25V.

Les caractéristiques $I_{GS}=f(V_{GS})$ sont présentées figure 104-c. Les courants de fuite de grille sont relativement élevés. Ceci peut s'expliquer par un dopage résiduel élevé de la couche AlInAs sans doute accru en raison du dopage silicium des couches GaInAs adjacentes. Une analyse plus poussée des caractéristiques

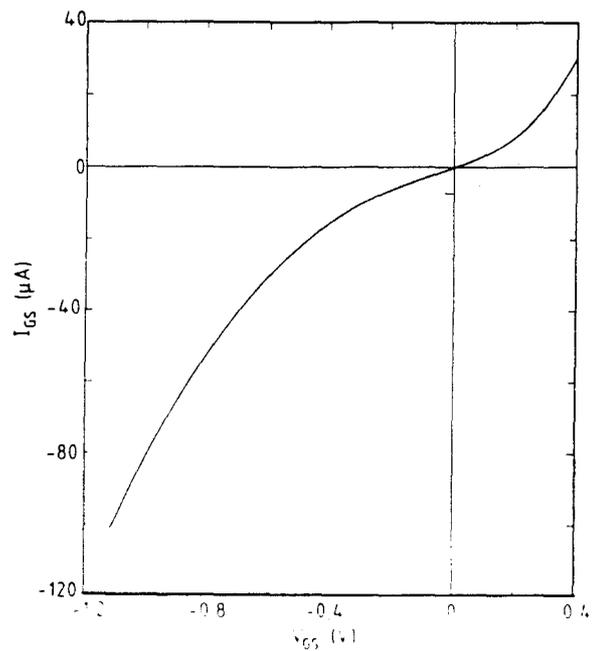
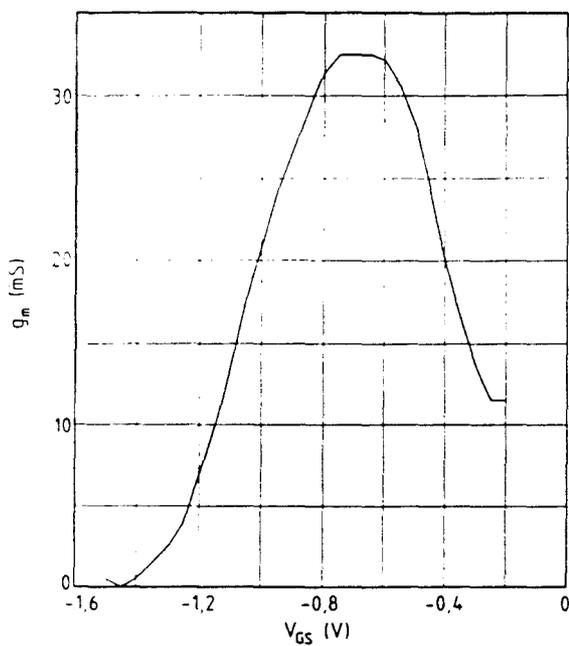
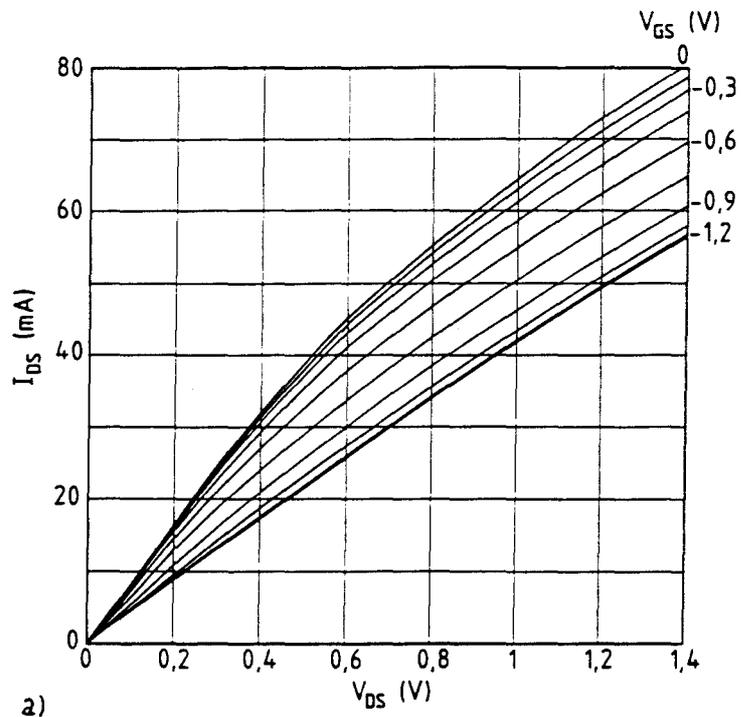


Fig 104 : a) Caractéristiques $I_{DS}=f(V_{DS})$ pour différentes tensions de V_{GS} (pas de 0,15V entre -1,2 et 0,0V) pour un transistor de grille $1,5 \times 150 \mu\text{m}^2$; b) la transconductance $g_m = 220 \text{mS/mm}$ à $V_{GS} = -0,7\text{V}$ ($V_{DS} = 1,4\text{V}$); c) courant de grille en polarisation directe et inverse.

de ces transistors est encore prématurée à ce stade. Il est avant tout nécessaire d'épitaxier de nouvelles structures afin de limiter la partie non commandée du courant I_{DS} .

Conclusion : les résultats obtenus sont très prometteurs, compte tenu du fait que les dispositifs épitaxiés sont les premiers réalisés dans notre réacteur. De nombreuses optimisations restent à étudier, aussi bien sur les conditions de croissance que sur la configuration et la nature des couches semiconductrices du HFET. En particulier, l'introduction d'une couche tampon InP semi-isolante devrait permettre de limiter les courants de fuite par l'interface.

- REFERENCES -

1. A. Scavennec, J. de Physique, colloque C4, sup. au n°9, 49 (1988), p115.
2. J.C. Renaud, thèse de Docteur Ingénieur, INSA-Lyon, le 26 mai 1989.
3. Giraudet Louis, Thèse de Doctorat en Science, Université Paris-Sud (Orsay), le 14 janv 1988.
4. L. Giraudet et al, SPIE vol. 1582, Int. Opto. for Communication and Processing, (1991) p145.
5. G. Post et al, 4th Int. Conf. on InP and Related Compounds, Newport R.I., 1992, paper TUE2.
6. Geok-ing NG, D. Pavlidis et al, IEEE Trans. on Elect. Dev., 36 (10), oct 1989, p2249.
7. K. Naït-Zerrad et al, Conférence InP, Paris, avril 1993.
8. U.K. Mishra et al, IEEE Electron Device Letters, 9 (12), 1988, p647.
9. Saliou FAYE, Doctorat de l'Université de Paris 7, le 15 juin 1990.

11
12
13

CONCLUSION

CONCLUSION

L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques est devenue une méthode essentielle dans le cadre du développement industriel des techniques de croissance de matériaux pour l'opto et la microélectronique. A l'effort de recherche sur les composants s'associe un besoin sans cesse accru de couches épitaxiales de très bonne qualité. La liste des compositions possibles pour ces alliages s'allonge ainsi que les propriétés optiques, électriques et physiques nécessaires à la réalisation des nouveaux dispositifs. Si on signalait il y a trente ans l'effet laser dans une jonction p-n de GaAs, ne parle-t-on pas aujourd'hui d'étudier le quinquénaire AlGaInAsP ?

Le sujet de ce travail était l'optimisation d'un bâti EPVOM et de son réacteur 3x2" pour la réalisation de couches épitaxiales binaires (GaAs et InP), ternaires (GaAlAs, AlInAs et GaInAs) et quaternaires (GaInAsP et AlGaInAs) de qualité composant. Les spécificités de l'étude par rapport à l'expérience du laboratoire de Bagneux ont été d'une part l'introduction de l'aluminium dans des matériaux à l'accord sur InP, d'autre part et surtout l'utilisation d'une chambre de croissance et d'un suscepteur de taille beaucoup plus grande que celle des substrats semi-conducteurs. Nous avons développé notre savoir-faire dans la croissance de ces alliages en cherchant à comprendre et maîtriser les paramètres en jeu. La caractérisation systématique des échantillons en diffraction de rayons X, photoluminescence et sonde ionique nous a permis de contrôler la pureté de ces matériaux. Des problèmes de variations de composition et de morphologie, liés à la présence de dépôts parasites dans la chambre de croissance, ont ainsi pu être identifiés et résolus.

Diverses hétérostructures (super-réseaux GaAlAs/GaAs et AlInAs/GaInAs, puits quantiques GaInAs/AlGaInAs) ont été réalisées de manière à étudier de façon approfondie les propriétés cristallines et optiques des couches semiconductrices ainsi que celle des interfaces. Des phénomènes de recombinaison radiative électron/trou aux interfaces de type II Al(Ga)InAs/InP - signe de la qualité de celles-ci - ont été observés par l'intermédiaire d'une émission intense autour de 1,2eV en photoluminescence.

L'uniformité en épaisseur et en composition des différentes couches a fait l'objet d'une attention particulière. Des modifications de la configuration du réacteur ont contribué à améliorer ces uniformités et à augmenter le rendement de dépôt. La variation en épaisseur d'une couche AlInAs mesurée sur chaque plaque est de $\approx 2\%$ et la variation totale calculée pour les trois plaques est de $\approx 3,5\%$. Une variation moyenne du désaccord de maille de seulement 60ppm (pour un désaccord moyen de 270ppm relevé sur une plaque 2") a été enregistrée sur une couche de $3\mu\text{m}$ de GaInAs. Une réduction du gradient de température sur les porte-substrats permettra de diminuer également la variation de composition du quaternaire GaInAsP.

Parallèlement, des mesures électriques (effet Hall et profileur C-V électrochimique) nous ont permis de mettre en évidence des taux d'impuretés résiduelles très faibles dans le GaInAs. Les mesures de mobilité dans ce matériau sont perturbées par la présence de silicium à l'interface avec l'InP, ce qui n'est pas le cas de l'AlInAs dont le dopage résiduel est plus élevé.

Nous avons choisi des précurseurs organométalliques pour le dopage des couches semi-isolantes et de types n : le ferrocène pour les couches InP dopées fer et le diphenylsilane pour les couches InP, GaInAs et GaInAsP dopées Si. Les analyses par sonde ionique (SIMS) et par profileur C-V électrochimique (Polaron) nous ont permis d'étalonner précisément les paramètres d'utilisation de ces dopants.

La validité des options choisies pour amener le dispositif expérimental (et en particulier le réacteur 3x2") au niveau requis par le cahier des charges s'est trouvé confirmée par la réalisation de transistors à effet de champ à hétérojonction (HFET). Les caractéristiques I/V de ces composants ne présentent pas les profils plats attendus, en raison des courants de fuite importants mesurés à l'interface InP/substrat. Des transconductances voisines de 200mS/mm ont toutefois été enregistrées. C'est un bon résultat, comparé à l'état de l'art, surtout si l'on considère

que ces dispositifs sont les premiers épitaxiés dans notre réacteur. Le dépôt d'une couche InP semi-isolante sur le substrat devrait permettre, en limitant les fuites par l'interface, d'améliorer les caractéristiques électriques des transistors.

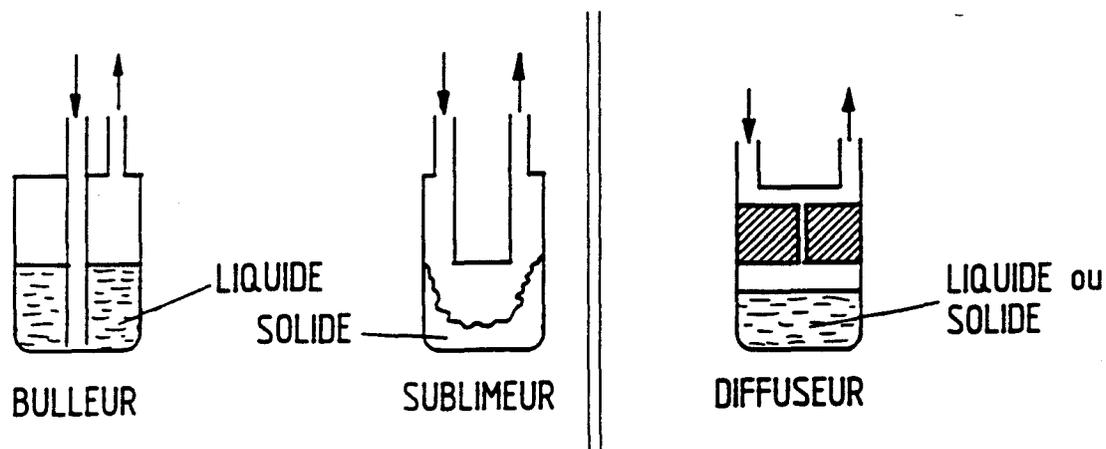
Nous avons ainsi montré la faisabilité, dans notre réacteur multi-plaques pour trois substrats de deux pouces de diamètre, de l'épitaxie d'hétérostructures complexes à base des éléments Al, Ga, In, As et P. Il est permis d'espérer que nous pourrions obtenir bientôt, grâce à cet équipement performant, toutes sortes de nouveaux composants opto et microélectroniques.

ANNEXE A

LES ORGANOMETALLIQUES

(extrait de "Etude du dopage fer dans l'InP par EPVOM : contribution à l'amélioration des caractéristiques de structures lasers rapides." D. ROBEIN, 1992, CNET.)

Les composés organométalliques (OM) utilisés en MOVPE sont liquides ou solides à la température ambiante. La majorité de ces précurseurs est achetée à l'extérieur, à l'exception du triméthylindium synthétisé au CNET Bagnoux. Comme pour les hydrures, la plus grande pureté des produits de base est recherchée. Maintenant, chaque fournisseur a développé des méthodes de purification de plus en plus élaborées et offre des organométalliques de plus en plus purs. Notre équipe de chimistes a parallèlement mis au point ses propres méthodes de purification : la distillation et la fusion de zone. Tous les précurseurs, que leur origine soit interne ou externe, suivent cette étape.



Représentation schématique des cellules d'organométalliques utilisées en EPVOM

1 - Bulleurs et sublimeurs

De manière générale, les organométalliques sont conditionnés dans des cellules appelées bulleurs ou sublimeurs, suivant l'état physique de l'OM dans les conditions normales d'utilisation (figure ci dessus). Le principe des bulleurs repose sur le barbotage d'un gaz vecteur (généralement l'hydrogène) qui se sature dans l'organométallique liquide, et entraîne avec lui le composé sous forme gazeuse. Dans le cas du sublimateur, le gaz porteur vient se charger en espèce active en léchant l'organométallique solide. Dans ces deux cas, le débit q d'organométallique entraîné est fonction de trois paramètres :

- le débit de gaz vecteur : Q
- la pression totale dans la cellule : P
- la tension de vapeur de l'organométallique : $P_{sat}(T)$ qui dépend de la température de la cellule

et peut s'exprimer par :

$$q = Q \frac{P_{sat}(T)}{P} \quad (1.)$$

Comme l'homogénéité de la composition des matériaux épitaxiés dépend d'une maîtrise parfaite des débits d'organométalliques, il est nécessaire de pouvoir contrôler ces différents paramètres, et plus particulièrement le débit de gaz vecteur. Ce dernier est, en général, régulé par un débitmètre massique et peut être très faible (quelques cm^3/mn) dans le cas d'organométalliques possédant une tension de vapeur élevée. La sensibilité et la précision de ces appareils deviennent des facteurs limitatifs. En effet, les variations de température ambiante et l'incertitude d'un débitmètre peuvent provoquer des variations du débit jusqu'à 1 % de la pleine échelle de régulation. Prenons comme exemple le cas d'une source à sublimation de TMI. L'incertitude sur le débit d'organométallique est d'après (1) :

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta P_{sat}}{P_{sat}} \quad (2.)$$

Nous négligeons l'incertitude sur la mesure de la pression totale dans la cellule, les régulateurs de pression étant des appareils de très grande précision.

La tension de vapeur extraite de la formule de Clapeyron :

$$\log_{10} P = a - \frac{b}{T} \quad (3.)$$

(avec P en mm Hg, et T en Kelvin)

dépend uniquement de la température, a et b étant des constantes déterminées expérimentalement. Pour le TMI_n solide, $a = 9,437$ et $b = 2601$. Pour une variation de $0,1^\circ\text{C}$ de température de régulation d'un bain thermostaté dont la consigne est 70°C , nous avons une variation de la tension de vapeur de :

$$P_{sat}(70,0^\circ\text{C}) = 71,43 \text{ mm Hg}$$

$$\text{soit } \frac{\Delta P_{sat}}{P_{sat}} \sim 0,5\%$$

$$P_{sat}(70,1^\circ\text{C}) = 71,80 \text{ mm Hg}$$

Supposons que le débitmètre de gaz vecteur sur cette ligne régule dans une gamme $0-100 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et que nous travaillons à un débit de $75 \text{ cm}^3/\text{mn}$. La variation de débit est donc de $1 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (1% de la pleine échelle de régulation) et l'incertitude sur la valeur de Q de 1,3 %. L'erreur sur le débit d'organométallique, en utilisant le sublimateur est, d'après (2)

$$\frac{\Delta q}{q} \sim 5 \cdot 10^{-3} + 1,3 \cdot 10^{-2} \sim 1,8\%$$

Le débitmètre massique est donc le facteur le plus important de variation: l'opérateur devra opérer le plus possible dans la partie supérieure de la gamme afin de minimiser la variation totale.

Un autre facteur inhérent à ce type de source contribue à renforcer les problèmes de reproductibilité : la variation, au fur et à mesure de son exploitation, de la surface de contact entre le gaz d'entraînement et l'organométallique, par une baisse du niveau du liquide dans la source, ou la variation de la surface du solide.

Enfin, si la température de la source est supérieure à la température ambiante, le gaz saturé en OM peut se condenser en un point froid du circuit et causer des dépôts. On obtient ainsi des sources secondaires et parasites. On remédie à cet inconvénient en diluant le gaz dès sa sortie du bulleur et en chauffant les lignes jusqu'au réacteur.

2 - Les diffuseurs

Pour répondre à ces problèmes, un nouveau type de cellule a été mis au point dans notre laboratoire ¹. Le principe de fonctionnement de cet évaporateur est basé sur la diffusion de l'organométallique vers le gaz vecteur au travers d'un fritté.

a) Calcul du débit d'organométallique

Le débit d'organométallique est déterminé par un modèle de diffusion d'un gaz A dans un gaz B à travers une paroi poreuse. Le schéma de la figure suivante représente la variation de concentration d'un gaz A à travers un fritté d'épaisseur l .

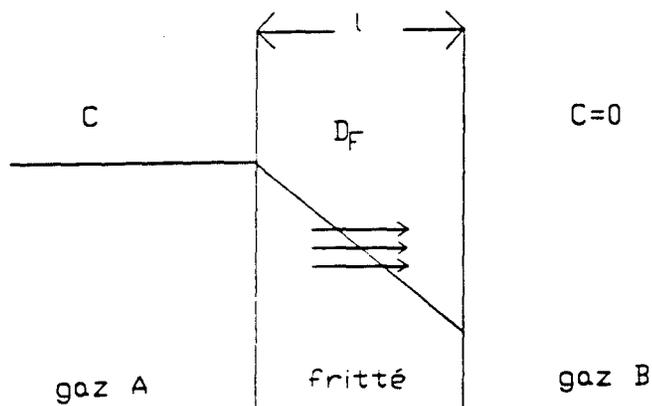


Schéma descriptif de la variation de la concentration d'un gaz à travers un fritté dans une source à diffusion

Le flux d'organométallique à travers la paroi s'exprime par la première loi de Fick :

$$\phi = -D_F \frac{\delta C}{\delta x} \quad (4.)$$

où ϕ est exprimé en mol.cm^{-2} , D_F est le coefficient de diffusion dans le gaz à travers le fritté en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, C la concentration d'organométallique en mol.cm^{-3} , x représente l'épaisseur en cm.

1 R.Mellet, French Patent 84-12788, Aug. 14, 1984

A l'équilibre, $\frac{\delta C}{\delta x} = 0$ en tout point du fritté. On en déduit que $\frac{\delta C}{\delta x} = \text{constante}$ dans la seconde loi de Fick ($D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} = \frac{\delta C}{\delta t}$).

Le coefficient de diffusion dans les pores du fritté peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion de l'OM dans le gaz vecteur, à une constante k près, soit

$$D_F = k.D_G \quad (5.)$$

Le débit d'organométallique q s'exprime en fonction du flux par

$$q = \phi.S \quad (6.)$$

où S est l'aire du fritté en cm^2 et, d'après (4),

$$\phi = D_F \frac{C}{l} \quad (7.)$$

Des équations (5), (6) et (7), nous déduisons le débit d'OM, q :

$$q = k \frac{S}{l} D_G.C \quad (8.)$$

Le coefficient de diffusion D_G s'inspire de la proposition de Gilliland² :

$$D_G = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (9.)$$

avec P la pression (en atm.), T la température en Kelvin, V_i les volumes des gaz considérés en cm^3 avec $V_i = \frac{M_i}{\rho_i}$ (ρ_i : masse spécifique en g.cm^{-3}).

La concentration C est égale au nombre de moles par unité de volume :

² Gilliland, Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 681

$$C = \frac{n_{mole}}{V} \quad (10.)$$

D'après la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$, et pour une mole, la constante R dans notre système d'unités est $R = 82 \text{ cal/K.mol}$ (P en atm., V en cm^3 et $T = 273 \text{ K}$).

D'où l'expression de la concentration, en mol/cm^3 :

$$C = \frac{P_{sat}}{82.T} \quad (11.)$$

La pression partielle d'OM, exprimée en atm., est extraite de la formule de Clapeyron, soit :

$$P_{sat} = \frac{1}{760} e^{2,3A} \cdot e^{\frac{-2,3B}{T}} \quad (12.)$$

La forme finale du débit d'organométallique entraîné à l'aide d'un diffuseur s'exprime, tenant compte des relations (8), (9), (11), (12) par l'équation :

$$q_{mol.s^{-1}} = \frac{kS}{l} \cdot \frac{0,0043}{82} \cdot \frac{\sqrt{1/M_A + 1/M_B}}{P \cdot \left[\left(\frac{M_A}{P_A} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_B}{P_B} \right)^{1/3} \right]^2} \cdot T^{1/2} \cdot \frac{1}{760} \cdot e^{2,3A} \cdot e^{\frac{-2,3B}{T}} \quad (13.)$$

ou encore plus simplement :

$$q = \frac{kS}{l} D(P, T) \cdot P_{sat}(T) \quad (14.)$$

Le facteur kS/l n'est lié qu'à la géométrie de la cellule, c'est-à-dire à la taille du fritté (surface S et épaisseur l) au travers duquel se fait la diffusion, à sa nature et à sa porosité. Ce coefficient est déterminé expérimentalement.

b) Avantages du diffuseur

D'après l'équation (14), le débit d'organométallique ne dépend plus que de deux paramètres : la température et la pression totale dans la cellule. Le débit de gaz vecteur n'a plus aucune influence, il suffit qu'il soit assez élevé afin d'éviter la saturation en organométallique au point le plus froid des lignes. Le contrôle de la température et de la pression peut se faire de manière plus précise que celle d'un débit, ce qui accroît considérablement l'efficacité de ce type d'évaporation.

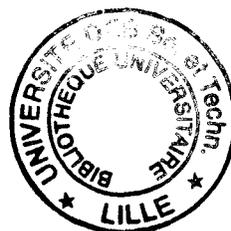
La température du précurseur est contrôlée par l'intermédiaire d'un bain thermostaté dans lequel baigne la source. Nous avons ainsi une précision de l'ordre de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ qui nous permet un contrôle précis et rigoureux du débit d'éléments III. Si l'on néglige l'erreur sur la pression totale dans la cellule, comme dans le cas du sublimateur, l'incertitude sur le débit d'organométallique entraîné par une source à diffusion n'est liée qu'aux erreurs sur la température et donc sur la valeur du coefficient de diffusion et sur la valeur de la pression de vapeur d'OM. Elle peut être chiffrée à environ 0,3%, ce qui est bien inférieur à l'incertitude d'un sublimateur et illustre l'avantage de l'utilisation d'un diffuseur en termes de reproductibilité.

La cellule peut être fabriquée en pyrex ou en acier inoxydable. Dans le premier cas, sa réalisation est simple et rapide, et permet un contrôle visuel du niveau. Au-dessus de la source est placé un système de vannes permettant, soit le balayage de l'évaporateur par le gaz vecteur, soit de court-circuiter la cellule en conservant un débit de gaz propre dans les lignes jusqu'au réacteur. Ce type de source à diffusion a été utilisé avec succès et son efficacité avec le TMI n'a été démontrée par A. Mircea et al.³.

3 A.Mircea, R.Mellet, B.Rose, D.Robein, H.Thibierge, G.Leroux, P.Dasté, S.Godefroy, P.Os-sart and A.M.Pougnet, J. Electron. Mater. 15 (1986) 205

- TABLE DES MATIERES -

Remerciements	- 5 -
Sommaire	- 9 -
INTRODUCTION	- 11 -
1 TECHNIQUE DE CROISSANCE ET DESCRIPTION DU BATI D'EPITAXIE	- 17 -
1.1 L'épitaxie	- 17 -
1.2 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques.	- 22 -
1.3 Dispositif expérimental.	- 25 -
1.3.1 Introduction.	- 25 -
1.3.2 Le réacteur.	- 25 -
1.3.2.1 Le réacteur vertical pour trois substrats de deux pouces.	- 26 -
1.3.2.2 Systèmes d'introduction des échantillons.	- 29 -
1.3.3 Le panneau de gaz.	- 33 -
1.3.4 Dispositifs en sortie de réacteur.	- 39 -
1.3.4.1 Le filtre.	- 39 -
1.3.4.2 La pompe - équilibrage et compensation.	- 39 -
1.3.4.3 Traitement des gaz.	- 43 -
1.4 Etapes chronologiques d'une croissance épitaxiale.	- 44 -
2 LA FAMILLE QUATERNAIRE AlGaInAs.	- 51 -
2.1 La structure cristalline.	- 51 -
2.2 Le domaine de composition de l'alliage.	- 52 -
2.2.1 Epitaxie sur GaAs.	- 54 -
2.2.2 Epitaxie sur InP.	- 54 -
2.3 Paramètre de maille de AlGaInAs.	- 56 -
2.3.1 Paramètre et désaccord à température ambiante.	- 56 -
2.3.2 Paramètre et désaccord à 900K.	- 57 -
2.4 Mesure du désaccord dans le cas élastique.	- 58 -
2.4.1 Désaccord de maille contraint.	- 58 -
2.4.2 Désaccord de maille relaxé.	- 59 -
2.5 Structure de bande	- 61 -
2.6 Energie de bande interdite.	- 63 -
2.6.1 $E_g = f(x,y)$	- 63 -
2.6.2 $E_g = f(x,y,\Delta a/a)$.	- 68 -
2.6.3 $E_g = f(T)$.	- 71 -
2.7 Méthode de variation de la composition.	- 72 -
2.8 Propriétés de AlGaInAs.	- 76 -
2.8.1 Propriétés électriques.	- 76 -
2.8.2 Propriétés optiques.	- 79 -
2.8.3 Comparaison entre les composés AlGaInAs et GaInAsP.	- 82 -
2.8.3.1 Barrières Schottky.	- 84 -
2.8.3.2 Discontinuité des niveaux d'énergie.	- 85 -
2.9 Interfaces de type I et de type II.	- 89 -
2.10 Dispositifs opto et microélectroniques à base de (AlGaInAs).	- 91 -
2.10.1 Lasers.	- 91 -
2.10.2 Modulateurs.	- 93 -
2.10.3 Guides d'onde et photodétecteurs.	- 93 -
2.10.4 Transistors.	- 94 -
2.11 Conclusion.	- 96 -



3	ETUDE EXPERIMENTALE	- 103 -
3.1	Introduction	- 103 -
3.2	Le phosphure d'indium (InP).	- 105 -
3.3	L'arséniure de gallium (GaAs).	- 107 -
3.4	Le ternaire GaAlAs.	- 110 -
3.4.1	Couches massives de GaAlAs.	- 110 -
3.4.2	Superréseaux GaAlAs\GaAs.	- 114 -
3.5	Le ternaire GaInAs.	- 118 -
3.5.1	Morphologie et uniformité du GaInAs sur InP.	- 118 -
3.5.2	Rapports d'incorporation et rendement de croissance.	- 121 -
3.5.3	Variation de la composition pendant la croissance du ternaire.	- 124 -
3.6	Le ternaire AlInAs.	- 128 -
3.6.1	Morphologie du ternaire AlInAs sur InP.	- 130 -
3.6.2	Uniformité en épaisseur et en composition du ternaire AlInAs.	- 133 -
3.6.3	Etude en photoluminescence du ternaire AlInAs.	- 138 -
3.7	Mesures électriques sur GaInAs et AlInAs non dopés.	- 143 -
3.8	Le quaternaire GaInAsP.	- 146 -
3.8.1	Uniformité de composition.	- 147 -
3.8.2	Caractérisation du quaternaire GaInAsP.	- 149 -
3.9	Le quaternaire AlGaInAs.	- 151 -
3.9.1	Adaptation du panneau de gaz et résultats.	- 151 -
3.9.2	Etude d'hétérostructures GaInAs/AlGaInAs/AlInAs/InP.	- 154 -
3.10	Conclusion.	- 160 -
4	LE DOPAGE FER ET SILICIUM.	- 165 -
4.1	Introduction.	- 165 -
4.2	Croissance de l'InP semi-isolant (SI).	- 165 -
4.2.1	Introduction.	- 165 -
4.2.2	Résultats expérimentaux.	- 168 -
4.3	Croissance de matériaux de type n.	- 170 -
4.3.1	Introduction.	- 170 -
4.3.2	Premiers essais du TriPhénylSilane et du DiPhénylSilane.	- 171 -
4.3.3	Mesures des tensions de vapeur du DPSi.	- 173 -
4.3.4	Dopage de l'InP, du GaInAs et du GaInAsP.	- 175 -
5	REALISATION DE HFET.	- 183 -
5.1	Introduction.	- 183 -
5.2	Epitaxie des HFET.	- 187 -
5.2.1	Matériaux de la structure HFET.	- 187 -
5.2.2	Super-réseau (AlInAs/GaInAs x 2).	- 188 -
5.3	Technologie des HFET.	- 191 -
5.4	Caractérisation des transistors.	- 193 -
5.4.1	Analyse physique	- 193 -
5.4.2	Analyse électrique.	- 194 -
	CONCLUSION	- 199 -
	ANNEXE A	- 205 -

PUBLICATIONS

A. Mircéa, A. Ougazzaden, J. Décobert, R. Azoulay, "Very uniform epitaxy", Abstract submitted for the 2nd European Workshop on MOVPE. University of St-Andrews, Scotland, 19-22 June 1988.

M. S. Loural, M. T. Furtado, A. C. Lamas, L. K. Horiuchi, J. Décobert and M. A. Sacilotti, "effects of interface abruptness and Al composition in the barriers on the optical properties of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells structures.", Conference on superlattices, quantum wells and MBE Technologie, Universidade de Brasilia, Brasil.

J. Décobert, L. K. Horiuchi, M. A. Sacilotti, M.S. Loural, A. C. Lamas and M. T. Furtado, "MOVPE reactor with flow mixer for sharp GaAs/GaAlAs interfaces with uniform layer thicknesses.", 1st International Conference on Epitaxial Crystal Growth, Avril 1990, Budapest, Hungary.

J. Décobert, L. Horiuchi, M. A. Sacilotti, M. S. Loural (CPqD-Telebras), J. M. Sasaki, L. P. Cardoso (LPD-Unicamp), "Crescimento de camada (Al_xGa_{1-x})_{0.47}In_{0.53}As (0 < x < 1) sobre InP pela tecnica MOCVD.", XIII encontro nacional de fisica da materia condensada, Caxambu, Maio 1990.

C.B.P. Montes, P. Motisuke, J. Décobert, L. Horiuchi, M.A. Sacilotti, "Type I - type II heterostructure transition in AlGaInAs/InP interface.", 5th Brazilian School Semiconductor Physics, jan 28 - feb 8 1991, São Paulo, Brazil.

P. Ossart, M. J. S. P. Brasil, L. P. Cardoso, J. D. Ganière, L. Horiuchi, J. Décobert, M. Sacilotti, "Effect of Metal-Organic Composition Fluctuation on the AP-MOVPE Growth of GaAlAs/GaAs and GaInAs/InP Structures.", **Japanese J. Appl. Phys.**, 30, 5A, 1991, L783.

M. A. Sacilotti, L. K. Horiuchi, J. Décobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart, J. D. Ganière, "Growth and characterisation of GaAlAs/GaAs and GaInAs/InP structures: the effect of pulse metalorganic flow.", **J. Appl. Phys.**, 71 (1) 1 jan 1992.

M. A. Sacilotti, F. Motisuke, Y. Monteil, P. Abraham, F. Iikawa, C. Montes, M. Furtado, L. Horiuchi, R. Landers, J. Morais, L. Cardoso, J. Décobert and B. Waldman, "Growth and characterization of Type II / Type I AlGaInAs/InP interfaces.", **J. of Crystal Growth**, 124 (1992), pp589-595.

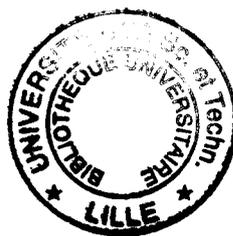
PRESENTATIONS ORALES

J. Décobert, L. K. Horiuchi, A. Machado, M. S. Loural, A. Lamas, M. Furtado, J. C. M. Brandao, M. Sacilotti, "Otimização de um sistema MOCVD para crescimento de semicondutores com interfaces abruptas", X-CBRAVIC, Julho 1989 et article pour "Revista Brasileira sobre a Vacuo", 1990.

ABSTRACT

This work presents a study of the AlGaInAs/InP compounds grown by **MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy**. The optimisation of the epitaxial system is necessary to fulfill the specifications of opto and microelectronic device realisation. The introduction of aluminium and the use of a large growth chamber explain the difficulties which were encountered. Various heterostructures which include layers of binary, ternary and quaternary compounds are grown in our vertical reactor on simultaneously 3x 2 inch wafers. Thickness and composition uniformities, as well as cristalline, electrical and optical qualities are compatible with device technology. We obtain semi-insulating and n type materials by doping respectively with organometallic iron and silicon precursors. HFET structures have transconductances of 200mS/mm.

subject : Contribution to the study of (Al)GaInAs(P)/InP materials grown by **MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy** for opto and microelectronic devices in a multi-wafers experimental reactor.



RESUME

Ce travail présente une étude des matériaux de la famille AlGaInAs crus par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques. Une optimisation du dispositif expérimental s'est avérée nécessaire pour remplir le difficile cahier des charges lié à la réalisation des composants opto et microélectroniques à base de ces alliages. L'introduction de l'élément aluminium et la mise en œuvre d'une chambre de croissance volumineuse sont à l'origine des difficultés majeures rencontrées. Différentes hétérostructures à base de composés binaires, ternaires et quaternaires ont été épitaxiées dans ce réacteur vertical sur simultanément trois substrats de deux pouces de diamètre. Les uniformités en épaisseur et en composition, ainsi que les qualités cristallines, électriques et optiques de ces alliages sont du niveau requis pour la fabrication des dispositifs. Une étude des dopages fer et silicium à partir de précurseurs organométalliques nous a permis de maîtriser les conditions d'obtention de matériaux respectivement semi-isolants et de type n. Les structures HFET épitaxiées possèdent des transconductances voisines de 200mS/mm.

Mots clés :

EPVOM

réacteur industriel

semiconducteur

AlGaInAs

transistor à effet de champ à hétérojonction