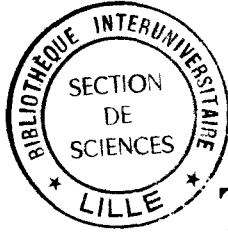


50376
1994
383

gen 2010 3586

50376
1994
383

UNIVERSITE des SCIENCES et TECHNIQUES de LILLE



THESE de DOCTORAT

présentée
pour obtenir

le TITRE de DOCTEUR en ELECTRONIQUE

par

Yvan RAFFLE

Sujet : Caractérisation in-situ de l'Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques.
Application à la croissance de miroirs de Bragg
et de résonateurs Fabry-Perot non linéaires.

date de soutenance : 5 Mai 1994

E. CONSTANT

Président

E. PELLETIER

Rapporteur

P. GIBART

Rapporteur

D. DECOSTER

Examineur

R. AZOULAY

Examinatrice

J.L. OUDAR

Examineur

(Thèse effectuée au Laboratoire de Bagnex du CNET)

RESUME :

Ce travail présente la caractérisation de l'Épitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques (EPVOM) de GaAs et GaAlAs par réflectométrie laser. Cette technique permet la mesure en temps réel de l'épaisseur épitaxiée. Quatre longueurs d'onde laser ont été utilisées : 1320 nm, 633 nm, 514 nm et 442 nm, aux quelles correspondent quatre domaines d'épaisseurs. Afin d'étalonner la mesure, la détermination dans nos conditions de croissance de l'indice optique effectif de chaque matériau a été réalisée en utilisant une méthode de caractérisation ex-situ appropriée à chaque longueur d'onde.

La composition de l'alliage GaAlAs a été mesurée in-situ, ainsi que la période de multipuits quantiques GaAs/GaAlAs. Des phénomènes transitoires de croissance ont pu être observés en temps réel. Par une précalibration in-situ des vitesses de croissance, des miroirs de Bragg à 980 nm ont été obtenus avec une reproductibilité et une précision de 1% de la longueur d'onde de Bragg. Cette même méthode appliquée à la croissance des cavités de Fabry-Perot non-linéaires a permis d'obtenir un effet bistable à des seuils de 9 mW et 1mW respectivement pour les longueurs d'onde de 980 nm et 825 nm.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Chapitre I | 1 |
| 1 Introduction | 3 |
| Chapitre II | 9 |
| 2 Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques | 11 |
| 2.1 Généralités | 11 |
| 2.1.1 les matériaux III-V | 11 |
| 2.1.2 La croissance épitaxiale | 15 |
| 2.2 Principe de la technique EPVOM | 15 |
| 2.3 Mécanismes de croissance | 16 |
| 2.4 Description du bâti | 23 |
| 2.4.1 Les gaz du bâti | 23 |
| 2.4.2 Le réacteur | 24 |
| 2.4.3 Le manifold | 26 |
| 2.4.4 Les contrôleurs de débit massiques | 26 |
| 2.4.5 Les sources organométalliques | 27 |
| 2.4.6 Le pilotage du bâti | 30 |
| 2.4.7 Les mesures de sécurité | 30 |
| 2.4.8 Les conditions de croissance | 31 |
| 2.4.9 Etapes chronologiques d'une croissance | 32 |
| 2.5 Contrôle et reproductibilité de la croissance d'une structure | 32 |
| 2.5.1 Définition de la structure | 32 |
| 2.5.2 L'épaisseur | 32 |
| 2.5.3 La composition | 33 |
| 2.5.4 Contrôle du dopage | 33 |
| 2.5.5 Contrôle de l'interface | 33 |
| 2.5.6 Uniformité d'épaisseur et de composition | 34 |
| 2.5.7 Contrôle et reproductibilité des paramètres de croissance | 36 |
| Chapitre III | 41 |
| 3 Le Fabry-Perot Non-Linéaire | 43 |
| 3.1 Le Fabry-Perot Non-Linéaire (FPNL) | 43 |
| 3.1.1 Généralités | 43 |
| 3.1.2 La non-linéarité optique des semiconducteurs | 46 |
| 3.1.3 Approche de la bistabilité dans une cavité Fabry-Perot non-linéaire | 48 |
| 3.1.4 Les Caractéristiques statiques d'un Fabry-Perot non-linéaire | 52 |

| | |
|--|----|
| 3.2 Optimisation de la cavité Fabry-Perot pour la réalisation de dispositifs bistables à faibles seuils | 52 |
| 3.2.1 Hypothèses | 52 |
| 3.2.2 Optimisation des réflectivité R_r , R_b | 52 |
| 3.2.3 Optimisation de αL | 53 |
| 3.2.4 Effet de la saturation de l'indice non-linéaire | 53 |
| 3.3 Description des FPNL à base de semiconducteurs | 56 |
| 3.3.1 Les miroirs | 56 |
| 3.3.2 La couche active | 58 |
| 3.3.3 Les structures étudiées | 59 |
| 3.4 Tolérance de réalisation | 62 |
| 3.5 Croissance des structures FPNL | 67 |
| 3.5.1 Les méthodes de caractérisation métallurgique des structures FPNL | 67 |
| 3.5.2 Critère d'acceptation des échantillons | 68 |
| 3.6 Conclusion | 68 |

Chapitre IV

| | |
|--|----|
| 4 La réflectométrie laser in-situ | 71 |
| 4.1 Introduction | 73 |
| 4.2 Caractérisations in-situ de la croissance épitaxiale | 73 |
| 4.2.1 Le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) | 75 |
| 4.2.2 L'ellipsométrie | 76 |
| 4.2.3 La Réflectance Anisotrope Spectroscopique (RAS) ou RDS | 77 |
| 4.2.4 L'interférométrie | 77 |
| 4.2.5 Conclusion | 78 |
| 4.3 Approche théorique du signal de réflectométrie in-situ | 79 |
| 4.3.1 Rappel : réflectivité des couches minces | 79 |
| 4.4 Réflectivité in-situ d'un échantillon pendant la croissance | 82 |
| 4.5 Cas d'une couche transparente | 84 |
| 4.6 Cas d'une couche absorbante | 85 |
| 4.7 Cas d'un empilement de couche quelconque | 87 |
| 4.8 Principe de la mesure | 88 |
| 4.8.1 Le contraste | 88 |
| 4.8.2 La périodicité | 89 |
| 4.9 Conclusion | 91 |
| 4.10 Description du dispositif expérimental | 93 |
| 4.10.1 Le montage | 95 |

| | |
|--|------------|
| 4.10.2 Problèmes liés à l'implantation d'un outil in-situ dans un réacteur EPVOM | 96 |
| 4.10.2.1 Le problème du "corps noir" | 97 |
| 4.10.2.2 Le problème de précession du suscepteur | 99 |
| 4.10.2.3 Le problème de l'obscurcissement des parois du réacteur | 99 |
| 4.10.2.4 Les autres sources de bruits | 100 |
| 4.10.3 Méthode d'exploitation du signal de réflectométrie | 101 |
| 4.10.3.1 La méthode du repérage des extrema | 101 |
| 4.10.3.2 La méthode du fit | 103 |
| 4.11 Critère d'épaisseur et choix de la longueur d'onde | 104 |
| 4.12 Etalonnage de la réflectométrie | 107 |
| 4.12.1 Principe de l'étalonnage | 107 |
| 4.12.2 Choix d'une structure d'échantillon et choix de la méthode de caractérisation ex-situ | 108 |
| 4.12.3 Cas du repérage des extrema | 108 |
| 4.12.4 Précision sur mesure de l'indice | 108 |
| 4.13 Calibration à 1.32 μm | 111 |
| 4.14 Calibration aux longueurs d'onde visible | 112 |
| 4.15 Exemple de la calibration de l'indice d'AlAs et de GaAs à 514 nm | 116 |
| 4.16 Indices effectifs et gamme de mesure d'épaisseur in-situ | 118 |
| 4.17 Précision de la mesure d'épaisseur réflectométrie | 119 |
| 4.18 Conclusion | 120 |
| | |
| Chapitre V | 123 |
| 5 Application de la réflectométrie à la croissance EPVOM | 125 |
| 5.1 Etude de la croissance par réflectométrie laser | 125 |
| 5.1.1 Diagnostic de la croissance | 125 |
| 5.1.2 Influence des paramètres de croissance | 129 |
| 5.1.2.1 La température de croissance | 129 |
| 5.1.2.2 Débit d'hydrogène dans le bulleur de TMG (H ₂ /TMG) | 131 |
| 5.1.2.3 La vitesse de rotation du suscepteur ω | 131 |
| 5.2 Caractérisation des matériaux pendant la croissance | 133 |
| 5.2.1 Mesure de la composition de Ga _{1-x} Al _x As | 133 |
| 5.2.2 Caractérisation du début de la croissance d'une couche | 136 |
| 5.2.3 Mesure de la période de multipuits quantiques | 142 |
| 5.3 Croissance d'un transistor à effet de champs | 146 |

| | |
|---|-----|
| 5.4 Croissance de réflecteurs de Bragg | 148 |
| 5.4.1 Choix de la longueur d'onde d'observation | 150 |
| 5.4.2 Contrôle in-situ de la croissance de réflecteurs de Bragg | 153 |
| 5.5 Méthode de la calibration in-situ de la vitesse de croissance | 153 |
| 5.6 Méthode du contrôle de couches quart-d'onde | 156 |
| 5.7 Contrôle et mesure de cavités Fabry-Pérot Non-Linéaires (FPNL) | 159 |
| 5.8 Contrôle en temps réel de l'épaisseur géométrique | 162 |
| | |
| Chapitre VI | 165 |
| Conclusion | 159 |

Chapitre I

INTRODUCTION

1 Introduction

Dans le domaine informatique, où la technologie *silicium* règne sans partage, l'évolution de la puissance des ordinateurs se fait au rythme d'une intégration de plus en plus poussée. Une alternative pour augmenter la puissance de calcul consiste à reconsidérer le traitement séquentiel de l'information au profit d'un traitement en parallèle. Ce dernier autorisant plusieurs opérations logiques simultanées, permet d'envisager un gain de temps de calcul considérable.

La photonique (ou optronique) est une des approches du traitement en parallèle. Elle envisage le traitement du signal par voie optique. Le vecteur de l'information n'est plus l'électron mais le photon. En raison des propriétés physiques du photon et des propriétés de la lumière en général, la photonique est bien adaptée au traitement en parallèle. Son application n'est pas limitée à l'informatique, elle présente aussi un grand intérêt pour les télécommunications utilisant la fibre optique. En effet, le traitement "tout-optique" permettrait de s'affranchir des conversions du signal optique en signal électrique qui limitent actuellement le débit d'information de la fibre.

La filière technologique pressentie pour ces composants est celle des matériaux semi-conducteurs III-V, déjà développée pour la fabrication des composants optoélectroniques (laser, modulateur, guide d'onde, photodétecteur...). Ces dix dernières années ont été marquées par l'apparition d'une nouvelle gamme de composants destinés au traitement optique en parallèle. Ces composants se distinguent des dispositifs optoélectroniques "classiques", dans la mesure où la lumière ne se propage plus parallèlement au plan de la surface mais perpendiculairement. La structure de ces composants est dite aussi "verticale".

Malgré un retard considérable sur la technologie électronique, la photonique n'est plus reléguée au rang des projets futuristes :

- en 1984 [1], ATT BELL présentait un prototype de processeur optique, le S-SEED (Symetric Self Electronic Effect Device). Ce composant est déjà intégré dans l'architecture d'un ordinateur par la firme Optic Company Corporation qui commercialise actuellement la deuxième version de cet "ordinateur optique", le DOC-2 (Digital Optic Computer) dont la fréquence d'horloge est de 100 Mhz[2].

Le composant photonique développé au laboratoire du Centre National d'Etude des Télécommunications est le résonateur Fabry-Perot Non-Linéaire (FPNL). Ce dispositif à seuil utilise les propriétés optiques non-linéaires des semiconducteurs III-V.

Pour certaines conditions d'utilisation le FPNL présente un comportement bistable. La caractéristique entrée/sortie du FPNL possède alors deux états logiques qui permettent d'envisager la réalisation de commutateur, et de mémoires digitales optiques. En changeant les conditions d'utilisation, le FPNL peut servir également d'amplificateur du signal optique.

Dans la mesure où son domaine d'application pour le traitement du signal optique est comparable à celui du transistor pour le signal électrique, le FPNL peut être considéré comme un "transistor optique".

En vue du traitement en parallèle des signaux optiques, les résonateurs sont utilisés sous forme de matrice de "pixels".

L'étude des FPNL au laboratoire est axée principalement sur l'optimisation du composant, suivant deux directions :

- premièrement la diminution du seuil de commutation, en optimisant les structures d'une part et en approfondissant l'étude des mécanismes non-linéaires d'autre part.
- deuxièmement l'optimisation de la technologie de fabrication qui inclut l'étape de pixellisation mais aussi la croissance épitaxiale des structures

Les résonateurs FPNL sont des structures monolithiques à base de semiconducteurs épitaxiés sur substrat GaAs. La croissance des structures peut être obtenue à l'aide de deux techniques d'épitaxie, l'Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM) et l'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM).

Ce travail est consacré à l'étude de la croissance des structures FPNL par la technique EPVOM. L'épitaxie des résonateurs se distingue de l'épitaxie des structures "classiques" par une précision sur les épaisseurs sans précédent. La faible tolérance sur les épaisseurs est un trait caractéristique de la croissance des structures verticales. Car pour ces dernières les propriétés optiques du composant ne dépendent pas seulement de la composition des couches mais elles sont aussi conditionnées par l'épaisseur de celles-ci.

La faible tolérance qui en résulte, pose le problème du contrôle et de la reproductibilité de la croissance de FPNL.

Afin de résoudre ce problème nous avons développé un outil in-situ de la croissance

EPVOM permettant de mesurer, voire de contrôler, en temps réel l'épaisseur des couches épitaxiées. Cette technique in-situ dont le principe repose sur la mesure interférométrique est la réflectométrie laser in-situ. La caractérisation de la croissance de GaAs et des alliages GaAlAs a été faite en utilisant différentes longueurs d'onde laser, 1.32 μm , 0.633 μm , 514 μm et 0.442 μm .

Le chapitre II est consacré à une description sommaire de la technique de croissance EPVOM. L'accent est mis en particulier sur les divers paramètres qui agissent sur la vitesse de croissance. Après la description du bâti de croissance, la dernière partie du chapitre présente ses performances dans le cadre du contrôle et de la reproductibilité de la croissance d'une structure.

Le chapitre III est consacré aux Fabry-Perot Non-linéaires pour la bistabilité.

Nous présentons premièrement l'effet bistable dans les résonateurs Fabry Perot Non Linéaires, ainsi que les critères d'optimisation d'une cavité bistable à faible seuil. Après la description des différentes structures étudiées au laboratoire, nous abordons les différentes tolérances optiques et géométriques d'une cavité bistable.

La dernière partie du chapitre décrit les moyens mis en oeuvre pour l'étape de croissance des structures. Finalement nous mettons en évidence le problème du contrôle et de la reproductibilité de la croissance de ces structures.

Le chapitre IV décrit la réflectométrie laser appliquée à la croissance. Après avoir rappelé les principales méthodes d'investigation in-situ de la croissance épitaxiale, nous abordons ensuite le principe de la mesure in-situ par réflectométrie.

Nous décrivons ensuite le montage optique de réflectométrie ainsi que les problèmes liés à son implantation dans le bâti de croissance.

La deuxième partie est consacrée à la mise en place d'une mesure précise et absolue des épaisseurs :

- en décrivant les méthodes d'exploitation du signal optique.
- en définissant pour chaque matériau et chaque longueur d'onde la gamme d'épaisseurs mesurables par réflectométrie.
- en mesurant un indice de réfraction effectif pour chaque matériau à chaque longueur d'onde laser. Cet indice, qui sert à étalonner la réflectométrie, est obtenue en comparant la mesure in-situ avec la mesure de techniques de caractérisation ex-situ adéquates.

Dans la dernière partie du chapitre nous donnons les résultats expérimentaux de la mesure de l'indice effectif des matériaux pour quatre longueurs d'onde laser : 1.32 μm , 0.633 μm , 0.514 μm et 0.442 μm .

Le chapitre V est entièrement consacré aux résultats expérimentaux et décrit différentes applications de la réflectométrie à la croissance EPVOM.

Dans la première partie, nous montrons que la réflectométrie à 1.32 μm est un outil dont la souplesse d'utilisation permet le diagnostic de la croissance au quotidien.

La méthode in-situ apparaît aussi comme un moyen de caractérisation de la croissance, et nous a permis de mesurer la composition, d'observer en temps réel les transitoires de croissance et de mesurer la période de multipuits quantiques.

La suite du chapitre présente des applications orientées vers la croissance de composants.

Nous avons pu ainsi améliorer les caractéristiques de transistor MESFET GaAs/InP. En calibrant la vitesse de croissance par la réflectométrie à 514 nm, nous avons obtenu un contrôle et une reproductibilité de 1% de la longueur d'onde de Bragg de miroirs centrés à 980nm.

Dans le cadre du contrôle optique de couches quart d'onde, la croissance d'un miroir centré autour de 1.3 μm a été pilotée par le signal de réflectométrie à 1.32 μm , la commutation des couches se faisant "en manuel".

La technique in-situ a été appliquée aussi au contrôle et à la mesure des couches actives des résonateurs Fabry-Perot Non-linéaires.

1. D.A.B.Miller, D.S. Chemla, and T.C.Damen, Appl.Phys.Lett.45, p.13, 1984.
2. Voyage au coeur de la lumière, Science et Vie, mars 1994, p.76.



Chapitre II

L'Épitaxie en Phase Vapeur aux Organométalliques

Table des matières

| | |
|--|----------|
| Chapitre II | 9 |
| 2 Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques | |
| 2.1 Généralités | 11 |
| 2.1.1 les matériaux III-V | 11 |
| 2.1.2 La croissance épitaxiale | 15 |
| 2.2 Principe de la technique EPVOM | 15 |
| 2.3 Mécanismes de croissance | 16 |
| 2.4 Description du bâti | 23 |
| 2.4.1 Les gaz du bâti | 23 |
| 2.4.2 Le réacteur | 24 |
| 2.4.3 Le manifold | 26 |
| 2.4.4 Les contrôleurs de débit massiques | 26 |
| 2.4.5 Les sources organométalliques | 27 |
| 2.4.6 Le pilotage du bâti | 30 |
| 2.4.7 Les mesures de sécurité | 30 |
| 2.4.8 Les conditions de croissance | 31 |
| 2.4.9 Etapes chronologiques d'une croissance | 32 |
| 2.5 Contrôle et reproductibilité de la croissance d'une structure | 32 |
| 2.5.1 Définition de la structure | 32 |
| 2.5.2 L'épaisseur | 32 |
| 2.5.3 La composition | 33 |
| 2.5.4 Contrôle du dopage | 33 |
| 2.5.5 Contrôle de l'interface | 33 |
| 2.5.6 Uniformité d'épaisseur et de composition | 34 |
| 2.5.7 Contrôle et reproductibilité des paramètres de croissance | 36 |

2 Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques

2.1 Généralités

2.1.1 les matériaux III-V

Les matériaux III-V comme leur nom le suggère sont formés d'atomes de la colonne III et V du tableau de classification périodique. Les matériaux III-V sont des cristaux covalents de structure zinc-blende (fig.2.1). Ils sont exploités avant tout pour leurs propriétés semi-conductrices.

Le développement des matériaux III-V est lié à l'apparition des communications par fibres optiques. Beaucoup d'alliages III-V ayant une transition de bande interdite directe (ou gap direct) (fig2.2), cette propriété est exploitée pour la fabrication de composants optoélectroniques (lasers semiconducteurs, modulateurs optiques, et photodétecteurs..)

La structure de ces composants est, d'un point vue métallurgique, un empilement de couches de différents alliages III-V sur un monocristal III-V, le substrat. La performance de ces dispositifs est très sensible aux défauts d'empilement cristallins, comme les dislocations. Pour éviter l'apparition de dislocations, il faut que les alliages de l'empilement aient tous le même paramètre de maille cristalline. Ce paramètre de maille est imposé par **le substrat**. Les couches sont alors, à l'**accord de maille** (ou dites "accordées"). Les seuls substrats disponibles actuellement sont des binaires, les plus répandus étant les substrats de GaAs et d'InP. Il existe donc deux grandes familles d'alliages III-V, les **alliages accordés sur InP**, et les **alliages accordés sur GaAs**.

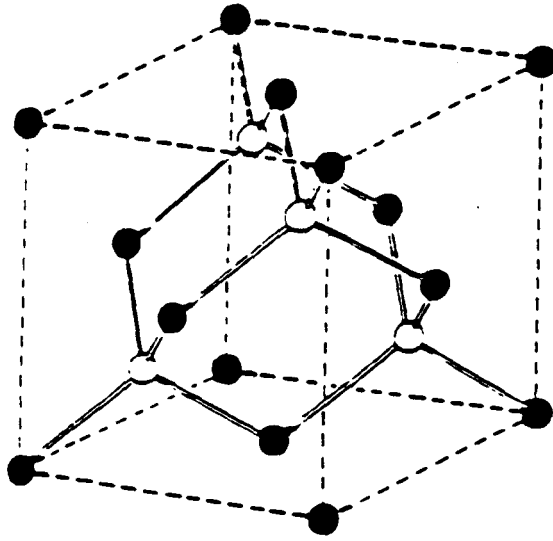


Fig.2.1 : Structure zinc-blende, constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées

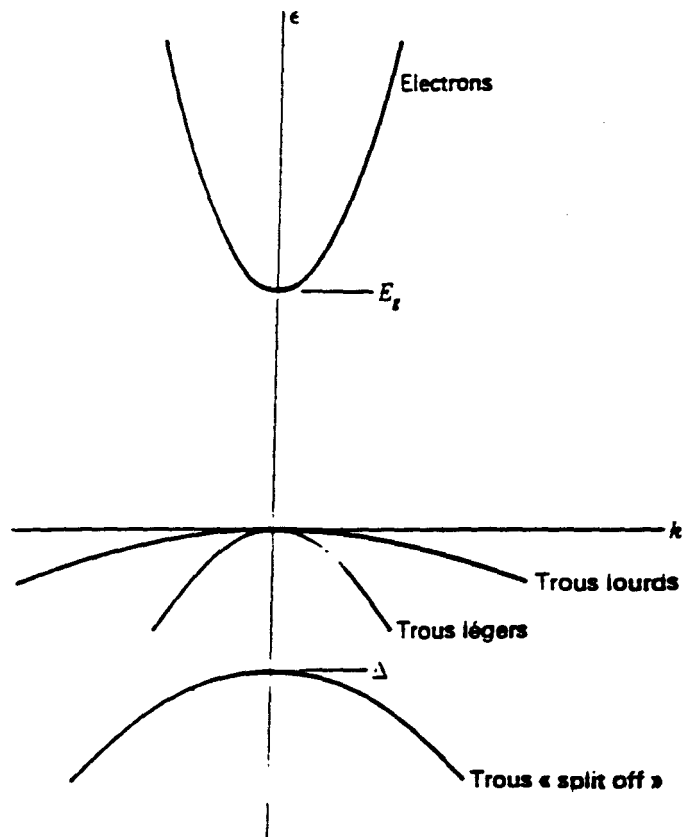


Fig.2.2 : Représentation simplifiée de la structure de bande pour un semi-conducteur à transition directe

La surface des substrats est perpendiculaire à la direction (001) du monocristal. Les substrats orientés (001) se sont imposés, car cette orientation permet deux familles de plans de clivage repérés par les directions (110) et (1-10). En particulier, ces plans de clivage sont utilisés pour réaliser les cavités optiques des lasers et des modulateurs. La figure 2.3 représente l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille de quelques alliages III-V orientés (001).

Cette représentation permet de visualiser le domaine de longueur d'onde accessible aux différents alliages accordés sur le substrat GaAs, dont le domaine s'étend de 0.67 à 0.87 μm , et ceux accordés sur substrat InP dont le domaine va de 0.86 à 1.77 μm .

Il apparaît aussi que le système GaAs est privilégié. Le paramètre de maille du GaAs (5.653Å) et celui de l'AlAs (5.661Å) sont si proches qu'ils permettent une gamme complète de ternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($0 \leq x \leq 1$) accordés sur GaAs.

Le système InP ne permet l'accord que pour deux ternaires de compositions précises le $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ et l' $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$. L'accord de maille n'est réalisé sur une large gamme d'énergie, qu'en ayant recourt à des quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ou $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{x-y}\text{As}$.

Il est possible d'obtenir des empilements de couches désaccordées sans qu'aucune dislocation n'apparaisse, le système est dit **contraint**. C'est le cas des puits quantiques contraints de GaInAs dans le système GaAs, dont le Gap correspond à une longueur d'onde de 980nm. Cette structure contrainte est d'ailleurs mise à profit par des sources laser servant au pompage optique des fibres dopées à l'erbium [1][2].

Il est commode de définir la notion d'épaisseur critique[3][4]. Pour un substrat donné, l'épaisseur critique d'un alliage est l'épaisseur maximum admise par la couche avant qu'elle ne se relaxe. Cette relaxation correspond à une déformation plastique irréversible, se manifestant par l'apparition de dislocations. D'une manière générale plus le désaccord de maille est grand entre la couche et le substrat, plus petite est l'épaisseur critique.

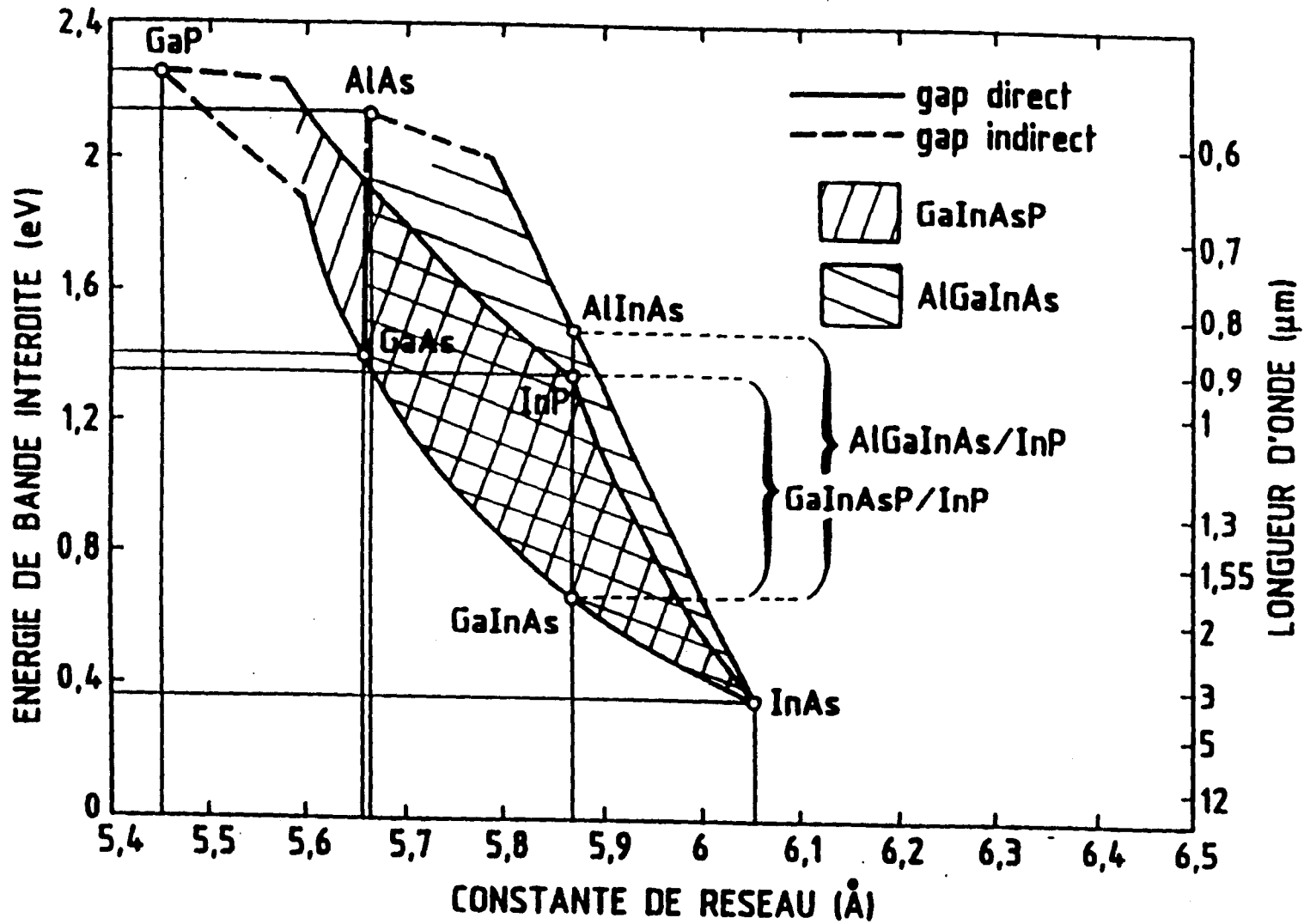


Fig.2.3 : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille

2.1.2 La croissance épitaxiale

Le dépôt des couches d'un composant sur le substrat est réalisé à l'aide de techniques spécifiques qui permettent la croissance épitaxiale, c'est à dire des couches monocristallines accordées sur le substrat.

La performance des composants électroniques et optoélectroniques est fortement tributaire de la qualité des matériaux, selon des critères de pureté, de raideur des interfaces, d'uniformité de composition et d'épaisseur... L'exigence grandissante des composants a motivé un effort de recherche constant pour obtenir des matériaux de plus en plus performants.

L'apparition des couches de tailles quantiques dans la structure des composants a favorisé les techniques épitaxiales dont la croissance a lieu hors état d'équilibre thermodynamique. Ces techniques autorisent des vitesses de croissance suffisamment lentes pour contrôler des épaisseurs de couches de taille quantique et une interface abrupte entre deux couches.

Parmi ces techniques "hors-état-d'équilibre", les plus répandues sont :

- **L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM)** (ou MBE, Molecular Beam Epitaxy)[5][6]. La croissance se fait dans une enceinte sous ultravide (environ 10^{-7} - 10^{-9} Torr). Les atomes de la couche déposée sont acheminés sur le substrat chauffé, sous forme de jets atomiques ou moléculaires. Le jet pour chaque espèce chimique est obtenu en chauffant une cellule contenant ce corps pur sous forme solide. Cette technique bénéficie par ailleurs de techniques de caractérisations in-situ des couches épitaxiées, basées sur le principe de la diffraction électronique, le LEED (Low Energy Electron Diffraction), et le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction).

- **L'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM)** (ou OMVPE Organo-Metallic Phase Vapor Epitaxy). La croissance se fait en phase vapeur donc à pression plus élevée (0.1-1 torr). Le principe de la croissance repose sur la pyrolyse de molécules chimiques au dessus d'un substrat chauffé.

2.2 Principe de la technique EPVOM

Le principe de l'EOM repose sur la pyrolyse de molécules gazeuses, qui pour la croissance des matériaux III-V se répartissent en deux catégories :

- Les hydrures qui transportent les éléments V.
- Les vapeurs organométalliques qui transportent les éléments III.

Les éléments III et V, libérés lors de la pyrolyse, vont diffuser vers le substrat pour venir s'y ordonner, en adoptant la structure cristalline de celui-ci.

2.3 Mécanismes de croissance

Si l'épitaixie EPVOM dans son principe est clairement définie, en revanche les mécanismes de croissance sont complexes. Ceci tient au fait qu'il est impossible de décrire en détail ce procédé sans tenir compte de quatre aspects indissociables à savoir :

- la thermodynamique.
- la cinétique des mécanismes de croissance.
- l'hydrodynamique des flux.
- les réactions chimiques de la croissance.

A notre connaissance aucune, étude à ce jour n'a permis de décrire dans son ensemble le processus de croissance EPVOM.

En particulier, une description rigoureuse de l'aspect thermodynamique est délicate, car **le système n'est pas à l'équilibre**. Autrement dit, les potentiels chimiques (réactifs, produits) ne sont pas égaux, la loi d'action de masse ne s'applique donc pas.

Le système tend à rétablir l'équilibre par la formation d'un solide, cet état de non-équilibre thermodynamique peut s'interpréter aussi comme la force motrice de la croissance. En toute rigueur, il ne devrait pas y avoir de croissance à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, il existe une distinction entre les procédés de croissance dit "hors-état d'équilibre" et ceux à dits "l'équilibre". Ces derniers sont, en fait proches de l'équilibre et leur mécanisme de dépôt est réversible. C'est le cas de l'Épitaixie en Phase Liquide dont les conditions de croissance permettent de redissoudre la couche épitaixiée.

Concernant la technique EPVOM, la phase gazeuse n'étant jamais à l'équilibre avec la phase solide, le procédé est strictement irréversible. Bénéficiant en revanche de plus de degré de liberté qu'un système à l'équilibre, les conditions pour obtenir la croissance sont moins critiques. Ainsi, il est possible d'obtenir de la croissance sur une **large gamme de températures, comprises approximativement entre 450°C et 900°C**.

La quantité de réactifs participant réellement à la croissance, c'est à dire ceux introduits dans la phase solide, reste toujours inférieure à celle introduite dans le réacteur. La stoechiométrie de la phase gazeuse ne devrait donc pas influencer celle de la phase solide. En pratique, la phase gazeuse doit être plus riche en réactifs transportant l'élément V afin de compenser la désorption préférentielle des éléments V de la phase solide. Cette sursaturation est quantifiée par le rapport V/III, rapport des pressions partielles des hydrures sur celles des vapeurs organométalliques. Pour nos conditions standard de croissance le rapport V/III est de 80.

La conséquence immédiate de cette saturation d'élément V est que le rendement maximum d'une croissance sera limité par la quantité d'élément III introduite dans le réacteur.

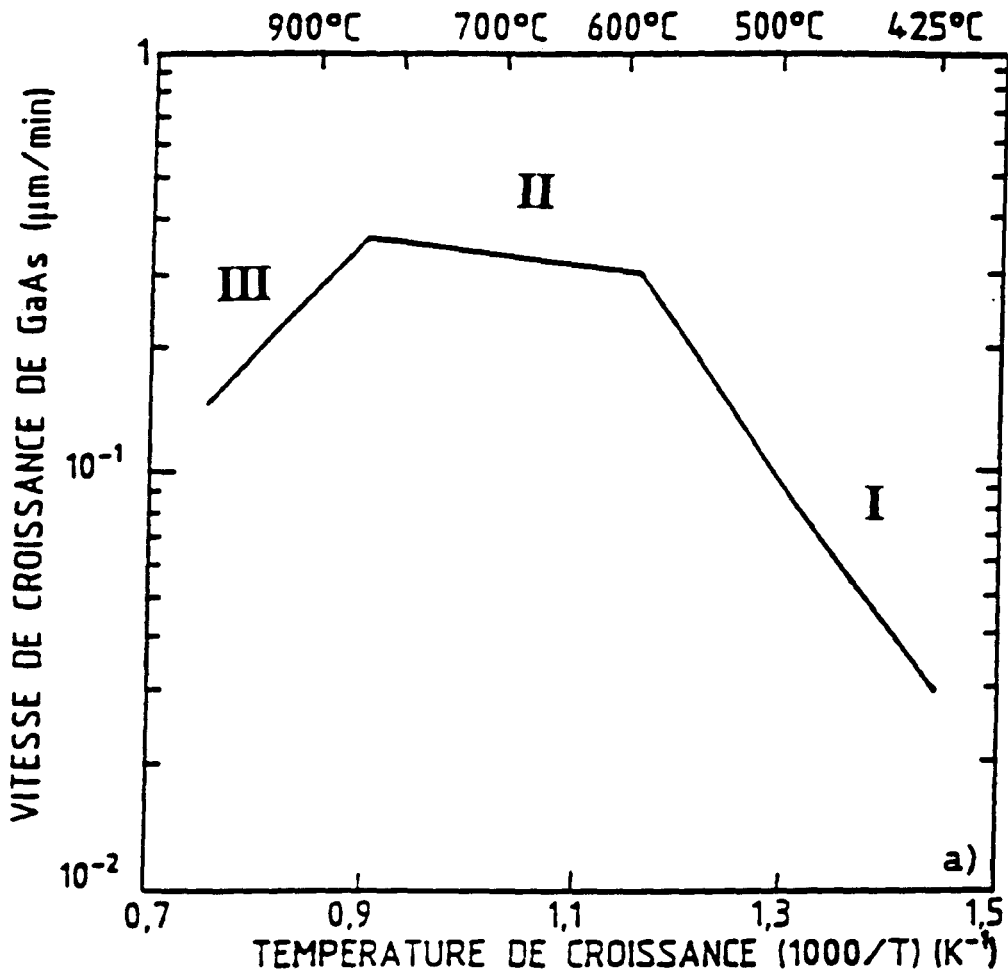


Fig.2.4: Vitesse de croissance du GaAs en fonction de l'inverse de la température

La description du processus de croissance allant de l'introduction des gaz dans le réacteur jusqu'à l'incorporation des atomes dans la couche, peut se faire en considérant schématiquement trois mécanismes intermédiaires :

- Le transport chimique des espèces chimiques actives vers la surface en croissance.
- La décomposition de ces espèces chimiques.
- L'incorporation de ces espèces chimiques dans la phase solide.

La figure (2.4) représente la variation de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température. Cette figure illustre le principe général de la cinétique d'une chaîne de réactionnelle, selon lequel la cinétique de la réaction globale est limitée par la cinétique de l'étape la plus lente.

- Dans la région I qui correspond au régime des faibles températures de croissance, la vitesse de croissance augmente fortement avec la température. Ces températures ne sont pas suffisantes pour décomposer la totalité des réactifs. La vitesse de croissance est alors limitée par le rendement de décomposition des précurseurs. Ce rendement est très sensible à la température, il augmente en première approximation suivant la loi d'Arrhenius. Une étude plus détaillée[7] met aussi en évidence l'influence de l'orientation cristalline du substrat.

- Dans la région II des températures intermédiaires, la vitesse de croissance est peu sensible à la température. Pour cette gamme de température la vitesse de croissance est limitée par le mécanisme de diffusion des espèces actives vers la surface du substrat.

- Dans la région III, la vitesse de croissance diminue lorsque la température augmente. Cette diminution trouve plusieurs explications :

- La température devient suffisante pour que la désorption et l'incorporation des atomes de la phase solide entrent en compétition.
- Ces hautes températures permettent aussi d'envisager un appauvrissement en espèces réactives soit par une nucléation en phase gazeuse [8], soit par un dépôt sur les parois chaudes du réacteur [9].

En pratique, les températures de croissance appartiennent à la zone II pour laquelle le régime de croissance est limité par la diffusion des espèces actives vers le substrat. Ces conditions sont intéressantes car la vitesse de croissance dépend peu de la température. De plus, cette zone correspond aussi aux rendements de croissance les plus élevés.

Si la température n'est pas un paramètre critique, en revanche tous les paramètres influençant le transport des espèces actives vers le substrat sont importants. Le mécanisme de croissance est donc largement influencé par l'hydrodynamique des flux dans le réacteur. Cette dernière dépend entre autre de la géométrie du réacteur, de la manière dont sont injectés les gaz, du débit total dans le réacteur, de la pression dans le réacteur....Le calcul rigoureux de l'écoulement des gaz dans un réacteur EPVOM est extrêmement compliqué par la présence d'un suscepteur chaud

et tournant.

Il existe néanmoins des modèles qui permettent de décrire de façon semi-quantitative le comportement de la vitesse de croissance en fonction de certains paramètres. Le modèle le plus couramment utilisé est certainement celui dit de la "couche limite"[10][11][12]. Ce modèle permet de décrire le transport des espèces actives à proximité du substrat. Il prévoit que les espèces transitent jusqu'au substrat par un mécanisme de diffusion à travers une couche dite "limite". Cette couche située au dessus du substrat est délimitée par une zone dans laquelle les gaz sont considérés stagnants. L'expression de l'épaisseur de la couche limite dépend du type de réacteur. Dans le cas particulier d'un réacteur vertical dont le porte échantillon tourne, l'épaisseur de la couche limite dépend aussi de la vitesse de rotation du porte échantillon [13]:

$$\delta_0 = cste \left(\frac{1}{\omega} \right)^{1/2} \quad 2.1$$

δ_0 est l'épaisseur de la couche limite.

ω est la vitesse de rotation du porte échantillon (ou susceptible).

Comme dans tout mécanisme de diffusion, le flux dépend du gradient de concentration, ici de la différence de pression partielle entre le sommet de la couche limite et la surface en croissance. Pour un rapport V/III très supérieur à 1, seule la pression partielle des éléments III compte pour le calcul du flux participant à la croissance noté J :

$$J = \frac{D_{III}(P)(p_{III}^g - p_{III}^s)}{RT\delta_0} \quad 2.2$$

$D_{III}(P)$ est le coefficient de diffusion de l'espèce chimique transportant l'élément III, qui dépend de l'inverse de la pression totale du réacteur.

p_{III}^g, p_{III}^s sont les pressions partielles respectivement à l'entrée du réacteur et à la surface de la couche en croissance.

R est la constante des gaz parfaits.

T est la température du substrat.

δ_0 est l'épaisseur de la couche limite.

Le facteur $D_{III}/RT\delta_0$ peut s'interpréter comme le coefficient effectif de diffusion de l'élément III.

La valeur de p_{III}^s va dépendre du coefficient d'incorporation dans la phase solide de l'élément III. Ce coefficient d'incorporation peut se définir comme le rapport du nombre d'atomes incorporés sur le nombre d'atomes qui parviennent à la surface.

Le mécanisme d'incorporation des éléments III étant toujours plus rapide que le mécanisme de diffusion, tous les éléments III qui parviennent à la surface du substrat sont incorporés dans la phase solide. En conséquence, la pression partielle des éléments III à la surface (p_{III}^s) est

négligeable devant la pression partielle des éléments III introduits dans le réacteur (p_{III}^g).
Autrement dit, le flux d'élément III dépend uniquement de p_{III}^g .

En conséquence, la vitesse de croissance est proportionnelle à p_{III}^g :

$$V = K p_{III}^g \quad 2.3$$

où K est une constante.

Dans le cas de la croissance à l'aide du TMG, la vitesse du GaAs s'exprime de la façon suivante :

$$V(\text{GaAs}) = K p_{TMG} \quad 2.4$$

Pour la croissance d'un alliage comportant plusieurs éléments III, le flux participant à la croissance sera la somme des flux de chacun des éléments. Dans le cas d'un ternaire $A_{1-x}B_xC$, où A et B sont des éléments III et C un élément V, l'expression du flux total est :

$$J = J_A + J_B = D_A p_A + D_B p_B \quad 2.5$$

La composition de l'alliage s'exprime alors de la manière suivante :

$$x = \frac{J_B}{J_A + J_B} = \frac{D_B p_B}{D_A p_A + D_B p_B} \quad 2.6$$

Mais, la vitesse de croissance et la composition de l'alliage vont dépendre à la fois des coefficients de diffusion et d'incorporation de A et B.

D'une manière générale, les différents coefficients de diffusion sont identiques, ceci tient au fait qu'ils ont pratiquement la même masse molaire. En revanche les coefficients des éléments III peuvent être des différents.

En supposant que les coefficients d'incorporation de A et B sont identiques alors :

-la vitesse de croissance de l'alliage sera proportionnelle à la somme des pressions partielles :

$$V(A_{1-x}B_xC) = K(p_A + p_B) \quad 2.7$$

- La composition de la phase solide sera égale à la composition de la phase gazeuse si bien que :

$$x = \frac{p_B}{p_A + p_B} \quad 2.8$$

Finalement, d'après les expressions (2.7) et (2.8), la vitesse de croissance de l'alliage peut aussi s'exprimer en fonction de la composition de x :

$$V(A_{1-x}B_xC) = K(p_A + p_B) = K p_A \left(1 + \frac{p_B}{p_A + p_B} \right) = K p_A \left(1 + \frac{x}{1-x} \right) \quad 2.9$$

Les coefficients d'incorporation du TMA et du TMG étant quasiment égaux, la relation (2.9) s'applique à la croissance du GaAlAs, ainsi :

$$V(Ga_{1-x}Al_xAs) = K p_{TMG} \left(1 + \frac{x}{1-x}\right) = V(GaAs) \left(1 + \frac{x}{1-x}\right) \quad 2.10$$

Remarque : Le coefficient d'incorporation du TMI dépend de la température.

En choisissant une température de croissance de 650°C, il est possible d'obtenir le même coefficient d'incorporation pour le TMI et le TMG, si bien que la relation (2.9) peut s'appliquer aussi au cas de la croissance du GaInAs.

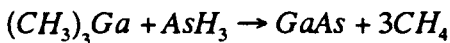
En conclusion dans un réacteur vertical dont le suscepteur tourne, et pour un régime de croissance limité par le transport de masse, la vitesse de croissance prend la forme suivante [14] :

$$V = (cste) p_{III}(\omega)^{1/2} (P)^{1/2} \quad 2.11$$

où p_{III} , ω , P , sont respectivement la pression partielle des éléments III, la vitesse de rotation du suscepteur, la pression totale dans le réacteur.

Réactions chimiques de croissance

D'après les modèles actuels, AsH₃ et TMG réagissent sur la surface du substrat suivant la réaction globale :



Cette réaction est **endothermique et irréversible**. C'est une équation globale en ce sens qu'elle est la résultante de plusieurs réactions de décomposition partielles de TMG et d'AsH₃. Cette réaction est la même pour TMA et AsH₃.

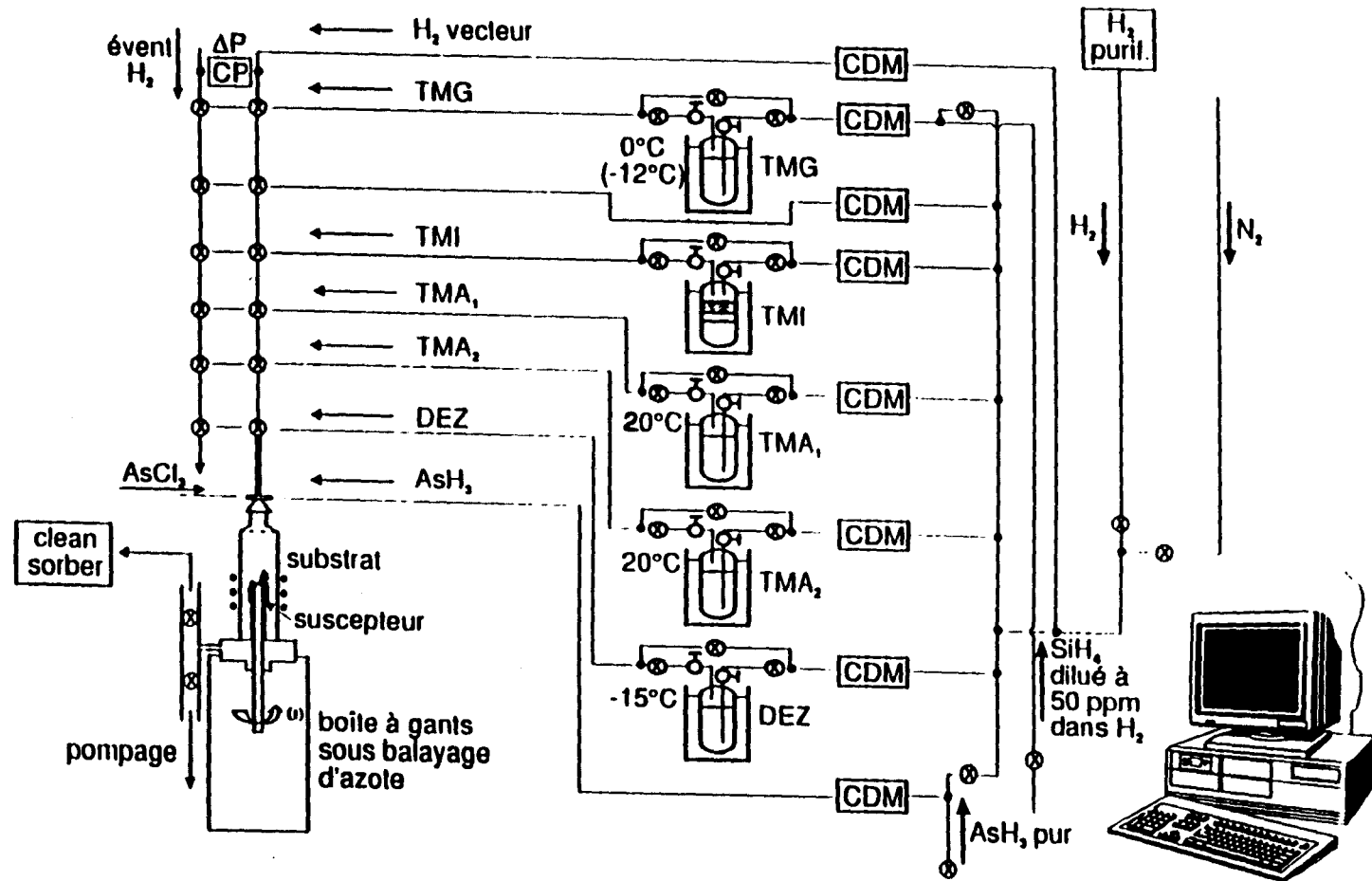


Fig.2.5 : Schéma du bâti de croissance :
-CDM = contrôleur de débit massique, CP = contrôleur de pression

2.4 Description du bâti

Le schéma de principe de l'ensemble du bâti est représenté figure 2.5.

Le bâti étudié est consacré à la croissance des alliages GaAs, GaAlAs, et GaInAs. Le réacteur est un réacteur vertical fonctionnant à pression atmosphérique. Le substrat de diamètre 2 pouces (~5cm) repose sur un porte échantillon (ou suscepteur) tournant.

2.4.1 Les gaz du bâti :

Pour son fonctionnement le bâti utilise différents gaz :

L'hydrogène :

L'hydrogène n'est pas un gaz réactif, mais en raison du volume utilisé il représente le gaz majoritaire d'un bâti de croissance. Son rôle est double :

- comme gaz vecteur, il est chargé de "pousser" les gaz réactifs vers le réacteur.
- comme gaz porteur, il sert à transporter les vapeurs organométalliques des sources au réacteur.

La pureté de l'hydrogène est essentielle pour obtenir une grande pureté des couches épitaxiées. Elle est obtenue de façon très efficace en faisant diffuser l'hydrogène à travers une membrane de palladium chauffée.

Les hydrures :

Ce bâti n'est doté que d'un seul précurseur d'élément V, l'arsine (AsH_3), permettant de faire croître les semiconducteurs à base d'arsenic. L'arsine est achetée pure, conditionnée en bouteille sous pression (14Bar). L'autre hydrures est le silane (SiH_4) et sert pour le dopage de type n.

Les organométalliques :

Un organométallique est une molécule chimique qui contient un (ou des) atome(s) métallique(s) associé(s) à des atomes de carbone par liaisons covalentes[15]. Pratiquement, tous les métaux sont disponibles sous forme d'organométalliques. Ils sont utilisés pour la croissance sous la forme de vapeurs diluées dans l'hydrogène. Le bâti utilise 4 précurseurs organométalliques :

- le TMG ou TriMéthylGallium $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,
- le TMA ou TriMéthylAluminium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$,
- le TMI ou TriMéthylIndium $\text{In}(\text{CH}_3)_3$,

- le DEZ ou DiEthylZinc $Zn(C_2H_5)_2$,

qui servent respectivement à la croissance des alliages à base de gallium, d'aluminium, et d'indium . Le DEZ est utilisé pour le dopage de type p.

Pour obtenir des couches épitaxiées très pures, les différents composés organométalliques achetés à l'extérieur ou synthétisés au laboratoire sont tous repurifiés au laboratoire par fusion de zone ou distillation.

2.4.2 Le réacteur :

La diversité des bâtis EOM traduit la volonté d'obtenir les meilleures conditions hydrodynamiques. Les bâtis se différencient essentiellement par la géométrie de leur réacteur. Dans le cas présent, il s'agit d'un **réacteur vertical** à susceptible tournant et fonctionnant à **pression atmosphérique** (fig.2.6).

Les parois du réacteur sont en quartz fondu. Une plaque de quartz percée (appelée "douche") sert à répartir uniformément le flux des gaz injectés. A la base du réacteur, un trou permet l'évacuation des effluents vers l'évent.

Le réacteur contient un susceptible en graphite sur lequel est déposé le substrat de 2 pouces (environ 5 cm de diamètre). L'axe creux qui supporte le susceptible lui transmet sa rotation, il contient, de plus un thermocouple qui permet de mesurer la température du substrat.

A l'extérieur du réacteur, un solénoïde alimenté en haute fréquence (50 kHz ,), sert à chauffer par induction le susceptible de graphite. La puissance de chauffage est asservie par un régulateur de température de type "Eurotherm" qui compare la température désirée à celle lue par le thermocouple. Ce système permet de chauffer le susceptible (et le substrat) tout en laissant les parois du réacteur aussi froides que possible. Les réacteurs utilisés pour la croissance EPVOM sont dits à "parois froides" car le dépôt de semiconducteur se fait préférentiellement sur l'échantillon chauffé et non sur les parois.

Pendant la croissance les parois du réacteur s'obscurcissent en se recouvrant de dépôts. La douche et la base du réacteur dont la température est trop faible pour le dépôt de semi-conducteurs, se recouvrent d'arsenic. Seule la faible surface en regard du susceptible est suffisamment chaude pour se recouvrir de semiconducteur (fig.2.6).

Le système dispose d'un procédé de nettoyage in-situ. Pour le nettoyage, un flux de vapeur de chlorure d'arsenic ($AsCl_3$) est envoyé sur un susceptible de nettoyage chauffé. Le principe actif est le chlore dégagé par la pyrolyse de $AsCl_3$. Ce procédé in-situ a l'avantage d'éviter le démontage du susceptible, il est rapide (environ 1 heure).

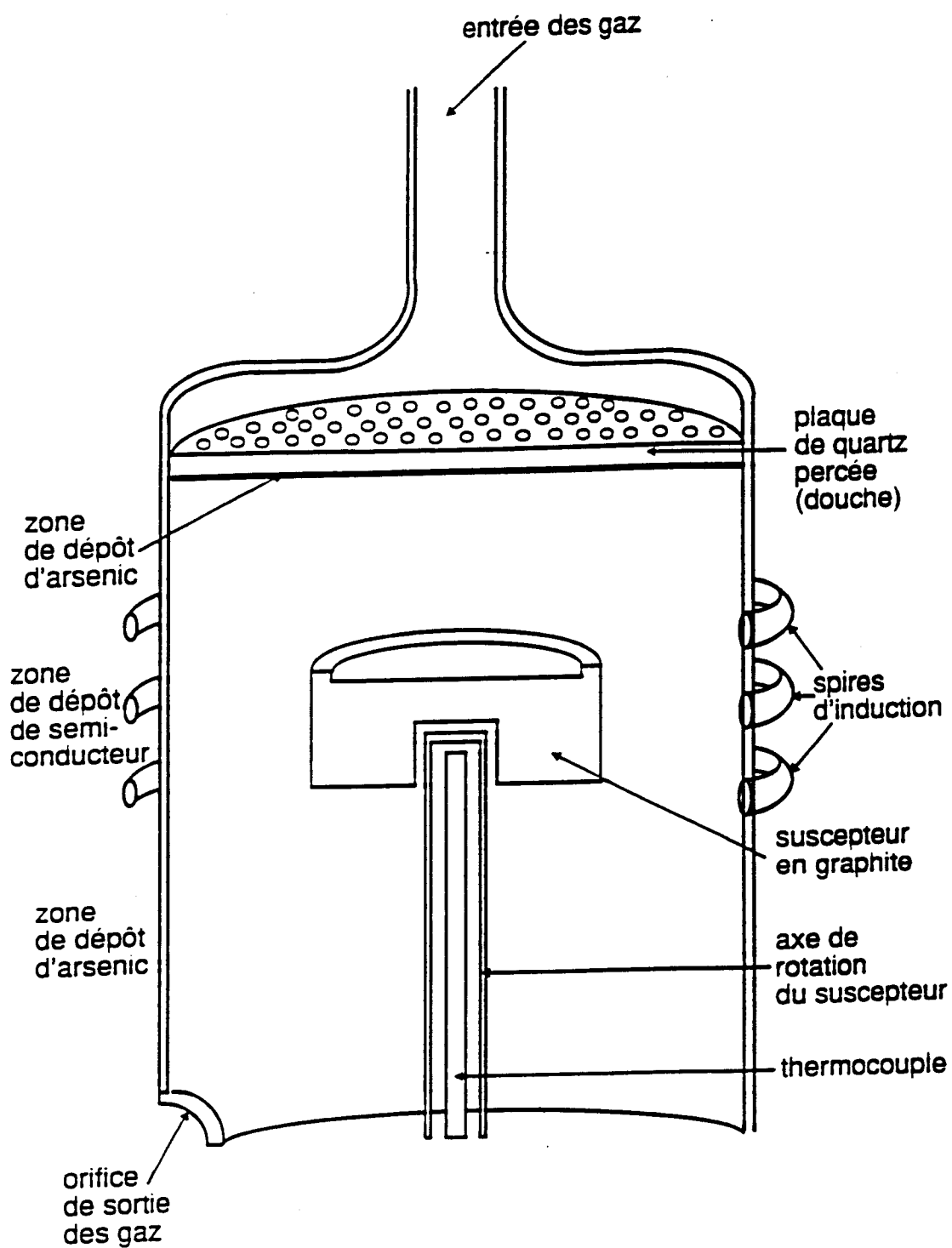


Fig.2.6 : Représentation schématique du réacteur en coupe

2.4.3 Le manifold

Le manifold est l'antichambre du réacteur. Il est constitué d'une série de vannes pneumatiques qui permettent de commuter indépendamment chacun des gaz vers le réacteur ou l'évent. Les gaz commutés sont alors collectés respectivement dans la "ligne réacteur" ou la "ligne évent". Chacune de ces lignes est balayée par un flux d'hydrogène vecteur qui entraîne les espèces actives dans la direction choisie.

Le rôle du manifold est déterminant pour la réalisation d'interfaces abruptes. Dans le but d'obtenir une commutation rapide et franche, les vannes utilisées ont un temps de commutation bref et un volume mort très faible. Afin de purger rapidement le système après chaque commutation, les débits d'hydrogène vecteur dans la ligne évent et réacteur sont très supérieurs aux débits des gaz réactifs, soit respectivement 10 l/mn et 0.5 l/mn

Le bâti étudié ne possédant qu'une seule source d'hydrure, il n'y a qu'un seul manifold, celui des organométalliques, l'arsine étant toujours "commuté" dans le réacteur.

Un manomètre à membrane mesure la différence de pression entre la ligne évent et la ligne réacteur :

$$\Delta P = P_{\text{évent}} - P_{\text{réacteur}} \quad 2.12$$

Une vanne d'étranglement sur la ligne évent permet d'ajuster cette différence de pression.

2.4.4 Les contrôleurs de débit massiques :

Les débits de gaz sont des paramètres cruciaux pour le contrôle de la croissance. L'amélioration de la technique EPVOM doit beaucoup à l'existence de débitmètres performants.

La mesure et le contrôle des débits se font à l'aide de débitmètre-régulateurs massiques. Le système est composé d'un débitmètre, d'une vanne pointeau, et d'un régulateur.

Ces débitmètres ne mesurent pas des débits volumiques mais des débits massiques. Ils présentent l'avantage d'être peu sensibles aux variations de pression ou de température des gaz. Le principe de mesure repose sur la mesure du transfert de chaleur d'un gaz. Le gaz qui passe dans un tube capillaire est chauffé en un point. La température du gaz est mesurée avant et après ce point chaud. Le débit massique se déduit de la différence de température mesurée à l'aide de la relation :

$$\Delta T = cste P C_p m \quad 2.13$$

ΔT , P , sont respectivement la variation de température, la puissance dissipée pour chauffer le gaz (Kj/s).

C_p , m sont respectivement la chaleur spécifique du gaz à pression constante (Kj/kg-K), le débit massique (Kg/s).

La boucle de régulation en agissant sur la vanne pointeau ajuste le débit de gaz pour qu'il respecte le point de consigne.

Le fabricant garantit une précision et une la reproductibilité de la valeur du débit de $\pm 1\%$ de la pleine échelle du débitmètre[16]. Pour un contrôle précis du débit, il est recommander d'utiliser le débitmètre dans le dernier tiers de sa gamme.

2.4.5 Les sources organométalliques :

A température ambiante, les organométalliques sont des composés solides ou liquides. Le choix d'une molécule comme précurseur se fait d'après son point d'ébullition ou de fusion, et sa pression de vapeur saturante. Cette dernière est donnée par la formule de Clapeyron :

$$\log_{10}(p_{sat}) = a - \frac{b}{T} \quad 2.14$$

où p_{sat} , T , sont respectivement la pression de vapeur saturante, la température. a , b sont des constantes propres à chaque molécule.

Le tableau 2.A énumère les caractéristiques des différents composés organométalliques utilisés.

Tableau 2.A : Températures de fusion, températures d'ébullition, pression de vapeur saturante à température ambiante [17]:

| | T_f (°C) | T_e (°C) | a | b (K) | $p_{sat}(300K)$ (Torr) |
|-----|---------------|---------------|--------|----------|---------------------------|
| TMG | -15.8 | 55.8 | 8.501 | 1824 | 264 |
| TMA | 15 | 126 | 8.224 | 2134 | 28 |
| TMI | 88 | 135.8 | 10.520 | 3014 | 3 |

(a) T_f , T_e respectivement température de fusion et d'ébullition.

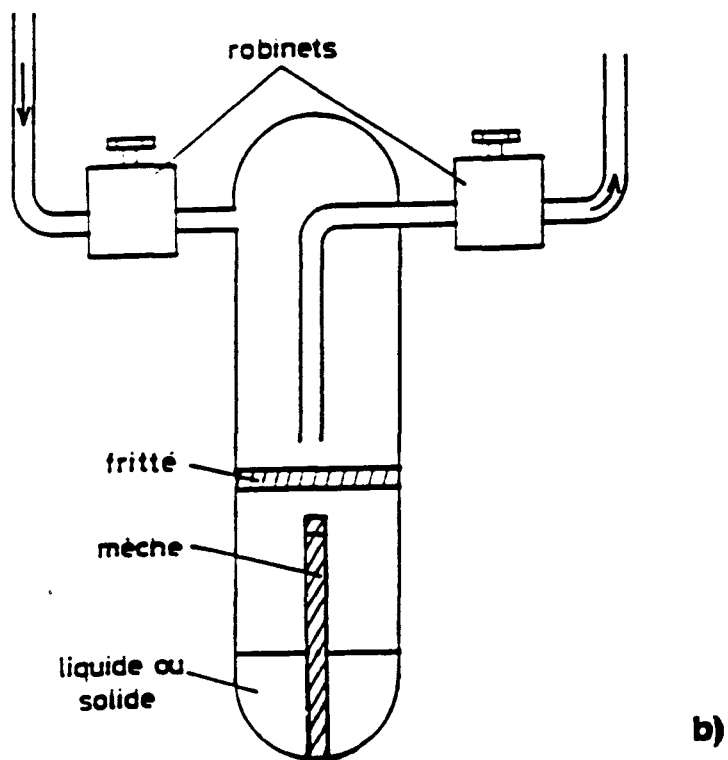
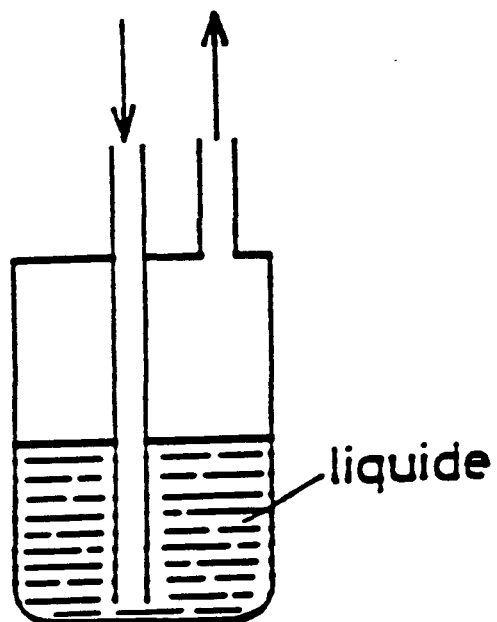


Fig.2.7 : a) Schéma d'un bulleur. b) Schéma d'un diffuseur

A l'exception du TMI, l'extraction des vapeurs organométalliques se fait à l'aide de bulleurs (fig.2.7a). Le principe du bulleur consiste à faire barboter un flux d'hydrogène dans l'organométallique à l'état liquide. La quantité de vapeur organométallique extraite correspond à la quantité nécessaire à la saturation de l'hydrogène dans les conditions de température et de pression du bulleur. Dans ce cas l'hydrogène est utilisé comme gaz porteur des espèces réactives.

Le débit d'organométalliques q extrait d'un bulleur dépend de trois paramètres :

- le débit d'hydrogène Q .
- la pression totale p dans le bulleur.
- la pression de vapeur saturante de l'organométallique $P_{sat}(T)$.

$$q = Q \frac{P_{sat}}{p} \quad 2.15$$

avec $\log_{10}(P_{sat}) = a - b/T$

où T est la température du bulleur.

La source de TMI est un "diffuseur"¹ (fig.2.7b). Dans ce type de source, les vapeurs organométalliques sont isolées de l'hydrogène par une membrane poreuse (ou fritté). Le débit d'organométallique entraîné par l'hydrogène ne dépend pas du débit d'hydrogène mais de la quantité d'organométallique qui diffuse à travers le fritté :

$$q = K \frac{D(T)}{p} P_{sat}(T) \quad 2.16$$

où T est la température du diffuseur, q le débit d'organométallique, P la pression dans le diffuseur, K est le facteur géométrique du fritté, $D(T)$ est le coefficient de diffusion.

La température des bulleurs (ou du diffuseur) est contrôlée en les immergeant dans des bains thermostatés. Le point de consigne du bain dépend de l'organométallique et correspond généralement à une gamme de température où celui-ci est liquide.

Le bâti dispose de deux bulleurs de TMA, disposés dans un même bain thermostaté dont le point de consigne est de 20 °C. L'un des bulleurs est exploité par un débitmètre contrôlant un débit d'hydrogène maximum de 20 cm³/mn. L'autre est utilisé par un débitmètre de capacité de 10 cm³/mn. Ces deux débitmètres permettent de contrôler avec une bonne précision une

¹ Le diffuseur est un nouveau type d'évaporateur mis au point au laboratoire du Centre National d'Etudes des Télécommunications de Bagnex : R.Mellet, French Patent 84-1288, Aug.14, 1984.

large gammes de débits de TMA.

Il n'existe qu'un seul bulleur de TMG alimenté par un débit d'hydrogène compris entre 0 et 10cm³/mn. Afin d'étendre la gamme de débit de TMG ce bulleur doit être utilisé à deux températures de bain :

- la première est de 0°C, à laquelle correspond une pression de vapeur saturante de 67.9 Torr, sert à obtenir une gamme de débits de TMG élevés.

- La seconde température est de -12 °C, à laquelle correspond une pression de vapeur saturante du TMG de 32.5 Torr, elle permet d'obtenir de plus faibles débits d'organométalliques.

Le diffuseur de TMI est exploité à différentes températures pour un débit d'hydrogène compris de 200 cm³/mn.

2.4.6 Le pilotage du bâti

Le pilotage du bâti se fait à l'aide d'un automate programmable. Il est possible de programmer la croissance couche par couche, en définissant à chaque étape de croissance, le point de consigne des débitmètres, l'état logique de chaque vanne du manifold, et le temps de croissance. L'utilisation d'un automate est indispensable pour la croissance de multipuits quantiques, qui réclame des commutations fréquentes et précises.

2.4.7 Les mesures de sécurité

L'utilisation de la technique OMVPE demande des mesures de sécurité spécifiques. Le risque provient essentiellement de l'utilisation et du stockage des hydrures. Ces derniers sont des gaz toxiques (arsine, phosphine). Ils sont pour certains détonants ou inflammables (silane, phosphine). Potentiellement, le risque majeur des hydrures provient de leur conditionnement, en bouteille sous pression.

Les mesures de sécurité sont axées autour de la prévention des risques et de la protection du personnel du laboratoire et des équipements.

Les bouteilles d'hydrures sont disposées dans un cabinet de gaz automatisé, situé à l'extérieur des bâtiments. Ces cabinets sont dépressurisés à l'aide d'une extraction mécanique.

La distribution des gaz jusqu'au bâti se fait à basse pression (2.5 Bars), dans une canalisation à double-enceinte, l'enceinte intérieure contenant le gaz, l'enceinte extérieure servant de protection en cas de fuite. La mesure du vide qui règne entre les deux enceintes permet de juger à tout moment de l'étanchéité du réseau de distribution.

Au niveau du bâti une extraction mécanique le maintient en légère dépression par rapport au reste du laboratoire. Pour assurer la protection des utilisateurs durant la croissance, la commande du bâti se fait d'un "sas", lui-même en surpression par rapport au laboratoire.

Il y a enfin les moyens individuels de protection, des appareils respiratoires branchés sur

le réseau local d'air comprimé, des appareils respiratoires individuels, des masques d'évacuation.

Dans le registre de la protection, non seulement des utilisateurs mais aussi de l'environnement, la totalité des effluents gazeux est traitée à la sortie de chaque bâti par un "Cleansorb"[18]. Ce système utilise des filtres solides réactifs qui traite 100% des hydrures.

A la base de la chaîne de sécurité, il y a les détecteurs d'hydrures qui testent en permanence la concentration d'arsine et de phosphine dans l'atmosphère du laboratoire en différents points (ambiance, bâti, cabinet de gaz).

Les détecteurs sont reliés à des automates de sécurité. En cas de détection, les utilisateurs sont informés de l'endroit et du niveau de la détection. Simultanément, l'automate déclenche, en fonction du niveau de détection, un ensemble d'actions définies par un protocole de sécurité (report lumineux et sonore des alarmes, coupure de l'arrivée des hydrures, passage en double-vitesse d'extraction...).

Afin de limiter les risques et donc le coût du dispositif de sécurité, des études sont en cours pour substituer aux hydrures des précurseurs moins dangereux. L'objectif est avant tout de limiter les risques du stockage des hydrures sous pression. Ces nouveaux précurseurs font partie de la famille des organométalliques, parmi les nombreuses molécules viables, le TBA (Terbutylarsenic) et le TBP (Terbutylphosphine) sont des substituants respectifs de l'arsine et la phosphine [19][20][21].

2.4.8 Les conditions de croissance

En pratique l'obtention de conditions de croissance optimales procède d'une démarche empirique. De plus, en raison du nombre de paramètres à contrôler, ces conditions ne sont pas transposables à un autre réacteur.

Pour notre étude, les matériaux sont épitaxiés en régime de croissance limité par le transport de masse. Les conditions de croissance utilisées pour la croissance du GaAs et du GaAlAs ont été optimisées pour :

- un rapport V/III de 80.
- une température de croissance de 720 °C.
- une vitesse de rotation du suscepteur 300 t/mn.
- un débit de l'hydrogène dans le réacteur de 10 l/mn.

Pour ces conditions, la vitesse de croissance du GaAs est d'environ 300 Å/mn, pour un débit d'hydrogène dans le bulleur de 10cm³/mn et une température de bain thermostaté de 0°C.

2.4.9 Etapes chronologiques d'une croissance

L'introduction du substrat se fait via une boîte à gants balayé par de l'azote pour éviter la contamination du réacteur par l'oxygène et l'eau de l'atmosphère. La montée en température se fait sous H_2 jusqu'à une température de $400^\circ C$ environ, puis sous arsine (et H_2) pour éviter la désorption de l'arsenic du substrat. Nous procédons ensuite à un recuit de 15 mn à $800^\circ C$ pour désoxyder la surface du substrat.

La température est ensuite abaissée jusqu'à la température de croissance. L'épitaxie commence lorsque l'un (ou plusieurs) des organométalliques (TMG, TMA, TMI) est (sont) commuté(s) de l'évent vers le réacteur. Le déroulement de la croissance se fait suivant le protocole qui est programmé sur l'automate. L'arrêt de la croissance intervient au moment où tous les organométalliques sont à nouveau commutés vers l'évent.

2.5 Contrôle et reproductibilité de la croissance d'une structure

2.5.1 Définition de la structure

Pour sa croissance, la structure du composant est définie couche par couche à l'aide de paramètres métallurgiques telles que l'épaisseur, composition de l'alliage, le dopage... Cette définition sur le papier sous-entend aussi deux autres propriétés qui sont l'uniformité de l'échantillon, et la raideur des interfaces entre chaque couche. Ces propriétés attendues ainsi que leurs tolérances définissent le cahier des charges de l'épitaxie.

Pour les conditions de croissance que nous avons optimisées, le respect du cahier des charges va dépendre de la capacité du bâti à contrôler les différentes composantes de la structure, c'est à dire l'épaisseur, la composition, le dopage, l'uniformité, l'interface ainsi que leurs tolérances respectives.

Les performances propres du bâti de croissance sont conditionnées par sa conception d'une part, le contrôle et la reproductibilité des différents paramètres de croissance d'autre part.

Afin d'appréhender les limites de contrôle et de reproductibilité du bâti de croissance, il convient de mettre en évidence l'influence et le nombre des paramètres de croissance sur chacune des composantes de la structure.

2.5.2 L'épaisseur

Le contrôle de l'épaisseur se fait en calculant le temps de croissance nécessaire pour une valeur de la vitesse de croissance a priori.

Le contrôle de l'épaisseur est donc directement reliée au contrôle de la vitesse de croissance, qui d'après le modèle de la couche limite dépend du contrôle et de la reproductibilité des paramètres suivants :

- Le débits des organométalliques c'est à dire :

- la température des sources organométalliques.
- la pression des sources organométalliques.
- le débit d'hydrogène porteur dans le cas bulleurs organométalliques.
- le débit d'hydrogène dans le réacteur.
- la pression du réacteur.
- la vitesse de rotation du suscepteur.

2.5.3 La composition

Les températures de croissance pour l'épithaxie du GaAlAs et du GaInAs sont telles que la composition de la phase gazeuse est identique à celle de la phase solide. La composition est donc moins sensible que la vitesse de croissance à l'hydrodynamique des flux dans le réacteur. La composition est donc peu influencée par la pression du réacteur, le débit d'hydrogène vecteur, la vitesse de rotation du suscepteur... De ce point de vue, le contrôle de la composition est plus facile à obtenir.

2.5.4 Contrôle du dopage

Le dopage sert à modifier les propriétés conductrices du semiconducteur. Le principe consiste à incorporer volontairement des "impuretés" dans la matrice de l'alliage. Pour être actives, ces impuretés doivent se substituer à un atome du réseau cristallin. Dans le cas du GaAs, le zinc qui possède une valence de deux, se substitue à un atome de gallium créant ainsi une charge positive. Le zinc est dit accepteur et sert au dopage de type p.

Le silicium est tétravalent, il est donc théoriquement amphotère (accepteur ou donneur), l'expérience montre que quelque soit le rapport V/III le silicium se substitue à un atome de gallium. Le silicium sert donc pour le dopage de type n. Dans le cas particulier du dopage par le silane, la quantité de dopant incorporée est inversement proportionnelle à la vitesse de croissance[22][23].

2.5.5 Contrôle de l'interface

L'interface entre deux couches peut être assimilée à une couche d'une certaine épaisseur qui se caractérise par une gradualité de composition ou de dopage. Tant que l'épaisseur de l'interface est négligeable devant l'épaisseur des couches qui l'encadrent, l'interface a une influence minime. Le contrôle de l'interface devient essentiel dans le cas des puits quantiques, où une variation de la composition à l'interface suffit à modifier les niveaux d'énergie de ceux-ci.

La qualité des interfaces dépend avant tout de la façon dont se fait la transition dans la phase gazeuse au moment de la commutation.

Une interface large peut être due à un effet mémoire, c'est à dire la présence d'un résiduel

stagnant de la précédente composition gazeuse. Cet effet mémoire est réduit au minimum, en minimisant les volumes morts (cf manifold), mais aussi en augmentant le débit d'hydrogène vecteur dans le réacteur pour favoriser un renouvellement plus rapide de l'atmosphère du réacteur. Une autre solution consiste à interrompre la croissance entre chaque couche afin de permettre la purge complète du réacteur.

La différence de pression entre l'évent et le réacteur (Δp^2) est aussi à l'origine d'un transitoire de croissance causant une variation de composition à l'interface :

Soit l'alternance d'une couche de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ avec une couche de GaAs, le début de la croissance du GaAlAs se traduit par la commutation du TMA de l'évent vers le réacteur. La pression de la canalisation transportant le TMA du bulleur au manifold est en équilibre avec la pression de l'évent. Au moment de la commutation, elle va être brutalement au contact de la pression qui règne dans le réacteur. Il s'en suit une période transitoire durant laquelle ces deux pressions vont s'équilibrer. Ce transitoire correspond à une variation de la pression partielle du TMA dans le réacteur. La composition du GaAlAs va donc varier pendant la durée du transitoire.

Si la pression dans le réacteur est plus forte que celle de l'évent, la composition à l'interface est inférieure à la composition nominale ou "undershoot" de composition. Si au contraire, la pression du réacteur est inférieure à la pression de l'évent la composition à l'interface est supérieure à la composition nominale ou "overshoot".

La vanne pointeau placée sur la ligne évent permet de faire varier la différence de pression entre l'évent et le réacteur. La valeur du Δp choisie est celle pour laquelle l'interface est la plus abrupte.

2.5.6 Uniformité d'épaisseur et de composition

Cette propriété permet d'évaluer la surface exploitable des échantillons.

En raison des dimensions finies du suscepteur, des effets de bords apparaissent ; ils sont responsables de perturbations dans l'écoulement des gaz et d'un gradient de température entre le bord et le centre du suscepteur.

Les dépôts adoptent une symétrie circulaire dont le centre est confondu en principe avec le centre du suscepteur. Cette géométrie provient de la forme cylindrique du réacteur.

$2 \Delta P = P_{\text{évent}} - P_{\text{réacteur}}$

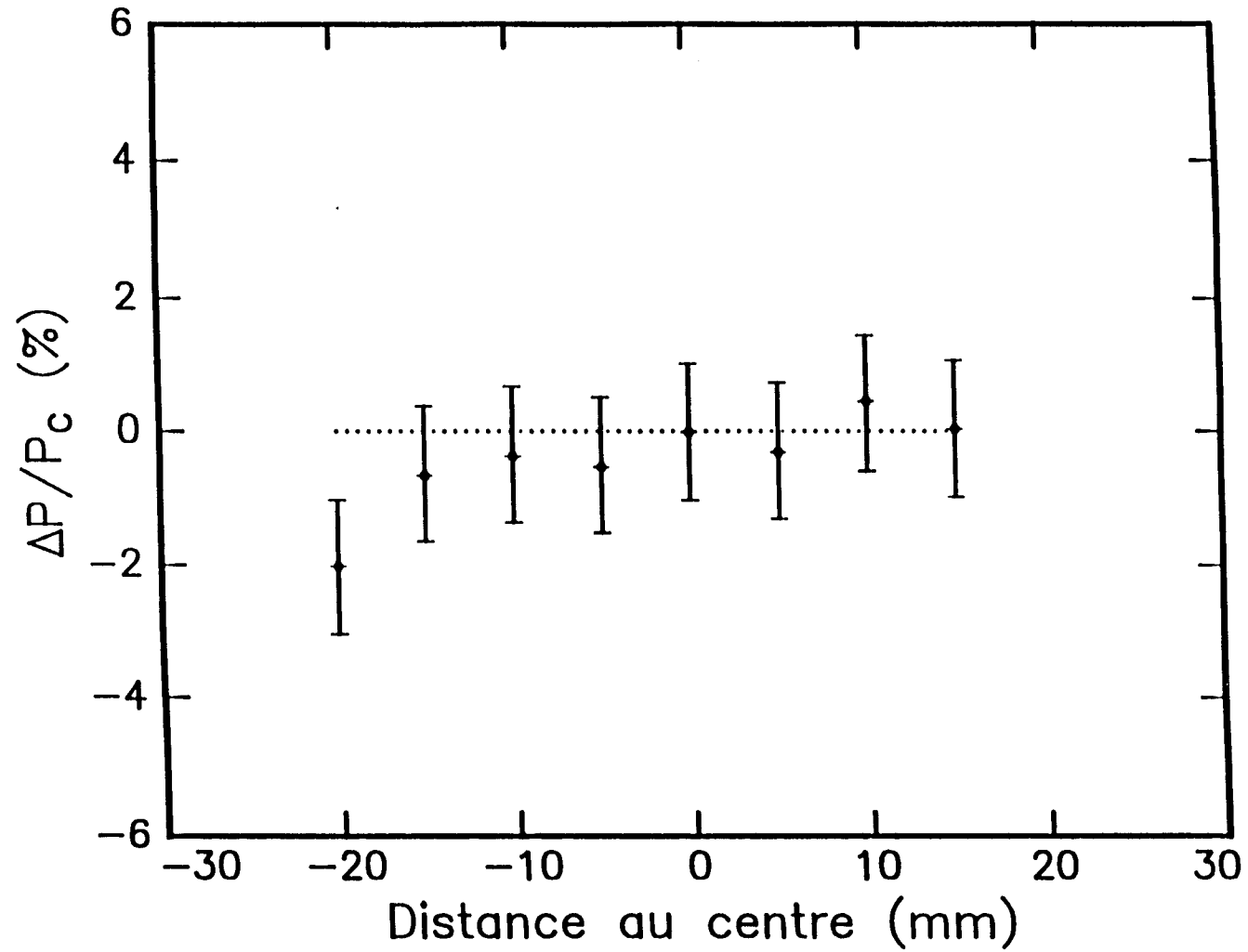


Fig.2.8 : Variation d'épaisseur le long du diamètre d'une plaque 2" :
 $\Delta P/P_c$ est la variation de la période de multipuits quantiques mesurée par diffraction de rayons X. P_c est la période au centre de la plaque.

L'uniformité de composition et d'épaisseur s'évaluent à partir de plusieurs mesures faites le long du diamètre de l'échantillon. Elle est calculée, sur une distance de 20 mm de part et d'autre du centre. La définition adoptée est l'écart type des mesures divisé par la valeur au centre.

Uniformité de composition :

L'uniformité de composition est peu sensible au régime d'écoulement des flux dans le réacteur. En revanche le gradient de température à la surface de l'échantillon peut être à l'origine d'une mauvaise uniformité, si le coefficient d'incorporation de l'un des éléments III est sensible à la température.

Concernant les alliages GaAlAs, à la température standard de croissance de 720 °C, les coefficients d'incorporation de l'aluminium et du gallium sont identiques, ces conditions nous permettent d'obtenir une uniformité de composition de l'ordre de 1%.

Uniformité d'épaisseur :

L'uniformité d'épaisseur est plus délicate à obtenir. Cette uniformité dépend des paramètres qui influencent l'écoulement des flux dans le réacteur.

Dans le réacteur étudié, l'uniformité est optimisée pour un débit de 10l/mn et un vitesse de rotation du suscepteur de 300t/mn. Pour ces valeurs l'uniformité d'épaisseur est en moyenne de 2% (fig.2.8).

2.5.7 Contrôle et reproductibilité des paramètres de croissance

Le tableau 2.B résume les différentes méthodes de mesure et de contrôle des paramètres de croissance. Il rappelle aussi leur influence sur la vitesse de croissance et la composition. Les précisions données sur le contrôle et la reproductibilité sont celles prévues par les fabricants. Les paramètres de contrôle des sources organométalliques sont essentiels pour la maîtrise de la vitesse de croissance et de la composition, le calcul de l'erreur sur le débit d'un organo-métallique permet d'évaluer la limite "théorique" du contrôle de ces deux paramètres.

Tableau 2.B : Précision et reproductibilité des paramètres de croissance et influence de ces paramètres sur la vitesse de croissance et la composition.

| Paramètres | Méthodes de mesure et (ou) de contrôle | Précision | Reproductibilité | Vitesse de croissance | Composition |
|------------------------------------|--|--------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
| Débit d'hydrogène dans la source | Débitmètre-régulateur massique | $\pm 1\%^{(a)}$ | $\pm 0.2\%^{(a)}$ | +++ | +++ |
| Température de la source | Bains thermostatés | $\pm 0.15\%^{(a)}$ | - | +++ | +++ |
| Pression dans la source | pas de mesure | - | ? | +++ | +++ |
| Température du substrat | thermocouple + régulateur Eurotherm | $\pm 0.3\%$ | - | + | + |
| Vitesse de rotation du suscepteur | puissance du moteur (d) | $\sim 1\%$ | $\sim 1\%$ | ++ | 0 |
| Débit d'hydrogène dans le réacteur | débitmètre-régulateur massique | $\pm 1\%^{(a)}$ | $\pm 0.2\%^{(a)}$ | ++ | 0 |
| Pression dans le réacteur | pas de mesure | - | $\pm 2\%^{(b)}$ | ++ | 0 |
| ΔP | Manomètre à membrane + vanne pointeau | $\pm 0.3\%$ | - | +++ ^(c) | +++ ^(c) |

0 : aucune influence
 + : influence faible
 ++ : influence moyenne
 +++ : influence forte

(a) Précision de la pleine échelle.
 (b) sur la base de la fluctuation de la pression atmosphérique.
 (c) Uniquement dans le cas des puits quantique, sinon peu d'influence

Le calcul est limité au cas du bulleur dont on extrait la majorité des éléments III. L'expression de l'erreur commise sur le débit d'organométallique se déduit des expressions (2.3) et (2.4) :

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta P_{sat}}{P_{sat}} \quad 2.17$$

avec

$$\frac{\Delta P_{sat}}{P_{sat}} = \frac{\Delta P}{P} + \ln(10)b \frac{\Delta T}{T} \quad 2.18$$

où q, Q, P, P_{sat}, T , sont respectivement le débit d'organométallique, le débit d'hydrogène pur, la pression de vapeur saturante, et la température du bulleur.

Application au débit de TMG :

Le bulleur du TMG est exploité par un débitmètre dont la pleine échelle est de $10\text{cm}^3/\text{mn}$. Dans les conditions standard de croissance, la température du bain thermostaté est de $0 \pm 0.18^\circ\text{C}$ et le débit d'hydrogène est de $10 \pm 0.1\text{cm}^3/\text{mn}$. A cette température correspond une pression de vapeur saturante du TMG de 67.9 ± 0.7 Torr. L'erreur sur la valeur du débit d'organométallique sans tenir compte des variations de pression dans la source est donc de :

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{0.2}{10} + \frac{1.4}{67.9} = 4\%$$

Une telle erreur sur le débit devrait entraîner une erreur au moins aussi importante sur le contrôle de la composition et de la vitesse de croissance.

En réalité, cette limite "théorique" du contrôle des débits organométalliques est pessimiste. Les différentes caractérisations effectuées sur les couches montrent que sur **la durée d'une même croissance**, la vitesse de croissance et la composition varient peu : moins de 2% de variation pour composition, de 2 à 3% pour la vitesse de croissance.

Ceci indique clairement que :

- le contrôle des différents paramètres est fiable.
- les paramètres qui ne sont pas contrôlés, comme la pression dans le réacteur, la pression dans les sources..., varient dans des proportions insuffisantes pour modifier notablement les conditions de croissance.

Concernant la reproductibilité **d'une croissance à l'autre**, la composition est reproductible à moins de 2%. Une reproductibilité comparable au contrôle pendant la croissance montre que les débits d'organométalliques (et les paramètres dont ils dépendent) sont à la fois bien contrôlés et reproductibles.

Par contre la reproductibilité de la vitesse de croissance n'est que de 10 % en moyenne. Cette différence entre la composition et la vitesse de croissance s'explique si on considère que cette dernière est la plus sensible des deux aux variations du régime d'écoulement des flux dans le réacteur.

La stabilité de la vitesse de croissance sur la durée d'une même épitaxie indique que le régime d'écoulement reste stable.

1. M.Shimizu,M.Yamada,M.Horiguchi, Electron.Lett.,26,p.1643,1990.
2. S.E.Fisher,R.G.Waters,D.Fekete, andJ.M. Ballantyne Appl.Lett., 54,p. 1861, 1989.
3. J.W Mathews,and A.E.Blakeslee, J.Crystal of Growth, 27, p. 118, 1974.
4. S.M.Hu, J.Appl. Phys., 69, p.7901, 1991.
5. M.A.Herman, H.Sitter, Molecular Beam Epitaxy fundamental and current status, Springer-Verlag, 1989.
6. E.H.C. Parker, The technology and physics of Molecular Beam Epitaxy, Plenum Press, 1985.
7. G.B.Stringfellow, Organometallique vapor-phase epitaxy theory and practice, p.239, Academic press, 1989.
8. Field and Gandhi,J.Cryst.Growth, 69, p. 581, 1984.
9. H.Heinecke,E.Veuhoff, N.Pütz,M.Heyen, and P.Balk, J.Electron.Mater.,13,p. 815, 1984.
10. G.B.Stringfellow, Organometallique vapor-phase epitaxy theory and practice, p.225, Academic press, 1989.
11. F.C.Everstynne,P.J.Severin,C.H.J.van der Brekel, and H.L.PEEK,J.Electrochem.Soc., 119, P. 925, 1970.
12. N.Shibata, and A.Zembutsu, Japanese, J. of Appl. Phys, 26, p. 1416, 1987.
13. C.Riber, C.Wang, and S.Motaref, J. of Crystal Growth, 123, P. 545, 1992
14. Sato T.Ohmine, K.Kataoka and Y.Sato, J.of Electron. Mater., 19, p.429, 1990.
15. R.Loguin, Traité de chimie organique, Grignard, Tome I, p. 522, 1947.
16. Notice d'utilisation d'un débitmètre-régulateur massique modèle 5850 TR de marque Brooks.
17. G.B.Stringfellow, Organometallique vapor-phase epitaxy theory and practice, p.27, Academic press (1989).
18. Cleansorb modèle Cs-50-Sc de marque Semiconductor and Solar Technology.
19. demander a Abdallah de référence
20. A.Ougazzaden,R.Mellet,Y.Gao,K.Rao, and A.Mircea, Fourth Conference on Indium Phosphide and Related Materials Newport Islander, USA, 1989.
21. A.Ougazzaden, A.Mircea, R.Mellet, G.promot, and C.Kazmierski, Electron. Lett., 28, P.1078, 1992.
22. G.B. Stringfellow Oragnoméallique Vapor Phase Epitaxy theory and practice p.132, Academic Press, 1989.
23. R.Azoulay, L.Dugrand, D.Ankri, and E.V.K.Rao, J.Crystal Growth, 68, P.453, 1989.

Chapitre III

Le résonateur Fabry-Perot Non-Linéaire

Table des matières

| | |
|--|----|
| Chapitre III | 41 |
| 3 Le Fabry-Perot Non-Linéaire | 43 |
| 3.1 Le Fabry-Perot Non-Linéaire (FPNL) | 43 |
| 3.1.1 Généralités | 43 |
| 3.1.2 La non-linéarité optique des semiconducteurs | 46 |
| 3.1.3 Approche de la bistabilité dans une cavité Fabry-Perot non-linéaire | 48 |
| 3.1.4 Les Caractéristiques statiques d'un Fabry-Perot non-linéaire | 52 |
| 3.2 Optimisation de la cavité Fabry-Perot pour la réalisation de dispositifs bistables à faibles seuils | 52 |
| 3.2.1 Hypothèses | 52 |
| 3.2.2 Optimisation des réflectivité R_p , R_b | 52 |
| 3.2.3 Optimisation de αL | 53 |
| 3.2.4 Effet de la saturation de l'indice non-linéaire | 53 |
| 3.3 Description des FPNL à base de semiconducteurs | 56 |
| 3.3.1 Les miroirs | 56 |
| 3.3.2 La couche active | 58 |
| 3.3.3 Les structures étudiées | 59 |
| 3.4 Tolérance de réalisation | 62 |
| 3.5 Croissance des structures FPNL | 67 |
| 3.5.1 Les méthodes de caractérisation métallurgique des structures FPNL | 67 |
| 3.5.2 Critère d'acceptation des échantillons | 68 |
| 3.6 Conclusion | 68 |

3 Le résonateur Fabry-Perot Non-Linéaire

3.1 Le Fabry-Perot Non-Linéaire (FPNL)

3.1.1 Généralités

Un système est dit bistable, si pour une même valeur d'entrée, il peut exister deux états de sortie et ceci sur une certaine gamme de valeurs d'entrée. Ainsi un système ayant la caractéristique représentée sur la figure 3.1 sera dit bistable entre les valeurs I_{on} et I_{off} .

En faisant varier continûment l'intensité d'entrée de I_1 vers I_2 puis de I_2 vers I_1 , la caractéristique décrit un cycle d'hystérésis. Ce système apparaît clairement non-linéaire dans la mesure où l'intensité de sortie n'est pas simplement proportionnelle à l'intensité d'entrée. De plus, la seule connaissance de l'intensité d'entrée ne suffit pas à déterminer la valeur de l'intensité de sortie, sa valeur dépend du sens de variation de l'intensité d'entrée. Ceci est lié au fait que la non-linéarité n'est pas la seule condition pour obtenir la bistabilité, mais qu'une contre-réaction est aussi nécessaire [1] (fig.3.2a). Ces deux conditions sont satisfaites quand la cavité d'un interféromètre de Fabry-Perot est remplie par un milieu dont les propriétés optiques sont non-linéaires (fig.3.2b). Le Fabry-Perot Non-Linéaire (FPNL) est un système bistable dit "intrinsèque" (ou tout optique) qu'il faut distinguer des systèmes dits hybrides faisant intervenir dans la boucle de contre-réaction un signal électrique [2][3][4].

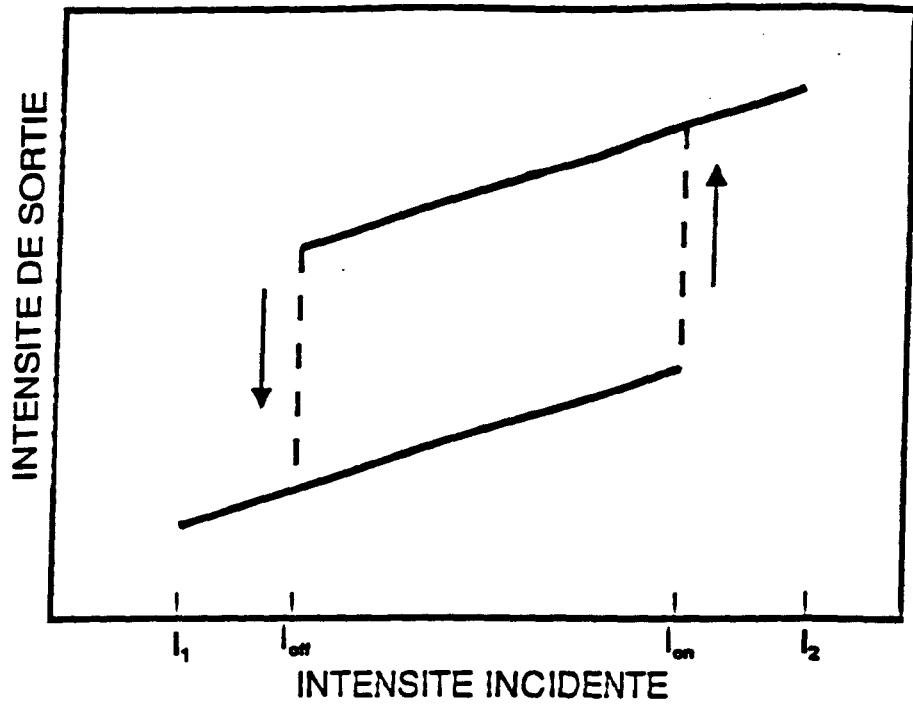


Figure 3.1 : cycle d'hystérésis d'un bistable.

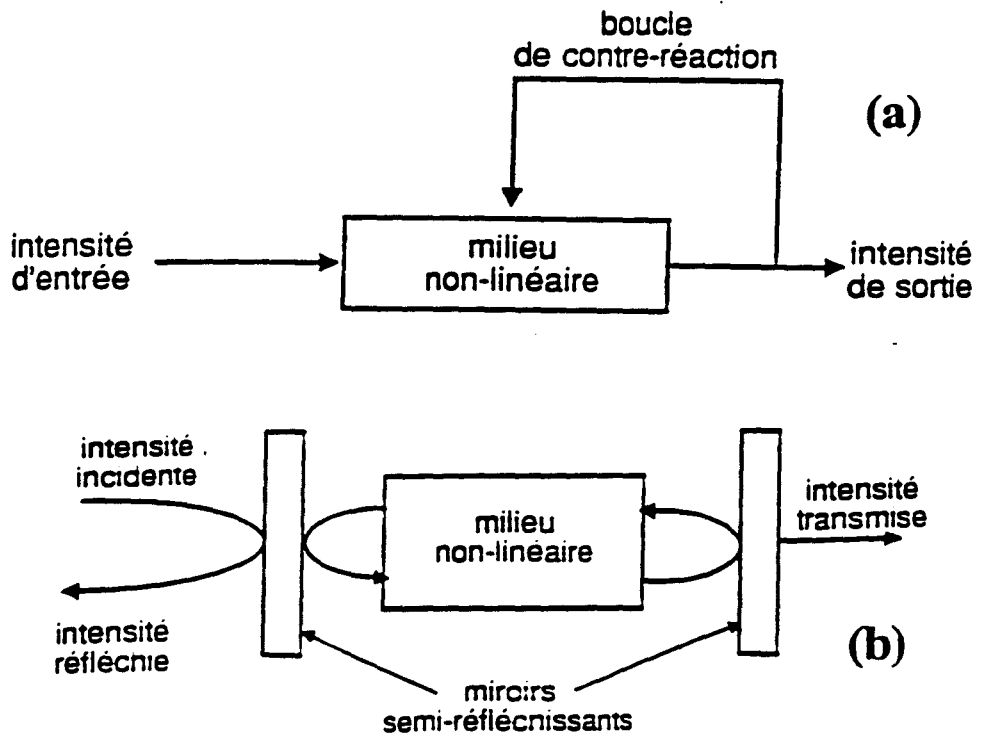


Figure 3.2 :
 a) schéma de principe d'un dispositif bistable.
 b) schéma d'un Fabry-Perot non linéaire.

Le FPNL a été qualifié de transistor optique dans la mesure où son potentiel d'utilisation pour traiter des signaux optiques est comparable à celui du transistor pour les signaux électriques. Il peut donc être utilisé comme commutateur, porte logique, amplificateur, mémoire...

De plus son mode de fonctionnement se prête bien au traitement du signal en parallèle. Dans ce cas, les FPNL sont disposés sous forme de matrices de bistables (ou pixels) adressables indépendamment et simultanément.

Si le principe du bistable intrinsèque est connu depuis longtemps (1969, [5]), sa mise en oeuvre fut soumise à la découverte de non-linéarités optiques se manifestant à faible puissance d'excitation. Les premiers dispositifs expérimentaux sont dûs à Mac Call et Gibbs (1975,[6]) le milieu non-linéaire était alors de la vapeur de sodium. La découverte des propriétés non-linéaires importantes des semiconducteurs[7][8][9] à gap direct a permis d'envisager la réalisation d'un dispositif optronique.

3.1.2 La non-linéarité optique des semiconducteurs

Une modification des propriétés optiques d'un matériau peut être obtenue, en le soumettant à un champ électrique (effet Kerr), à un champ magnétique (effet Faraday), à une contrainte mécanique (effet photoélastique). La non-linéarité exploitée par les FPNL est dite intrinsèque car elle est obtenue par la seule excitation lumineuse. Elle peut être assimilée à un effet Kerr particulier que l'on peut qualifier d'"auto-induit" puisqu'il est provoqué par le champ électrique de l'onde qui se propage. Pour obtenir ce type de non-linéarité, une partie de la lumière est absorbée par la matière et sert à modifier la propagation de la lumière restante. D'une manière générale, la non-linéarité apparaît dans les semiconducteur chaque fois que l'intensité est suffisante pour créer une densité de porteurs libres supérieure à 10^{17}cm^{-3} . Ces effets non-linéaires ne sont donc pas instantanés, et sont dits aussi "dynamiques", car ils tiennent compte du temps de création des porteurs libres ($\sim 10^{-12} \text{s}$) et de leur temps de vie (10^{-9}s). La non-linéarité se manifeste dans les semiconducteurs à gap direct au voisinage du gap. Il est difficile d'attribuer le comportement non-linéaire de ces matériaux à un seul mécanisme.

La non-linéarité est dite respectivement dispersive ou absorptive suivant que seul l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption varie avec l'intensité d'excitation. Bien que la bistabilité des FPNL soit observée dans le cas dispersif ou absorptif, des considérations d'optimisation du dispositif privilégient maintenant le mode dispersif.

La variation d'indice non-linéaire est en première approximation proportionnelle à l'intensité. L'indice de réfraction non-linéaire est communément exprimé de la façon suivante :

$$n = n_0 + n_2 I \quad 3.1$$

où I est l'intensité lumineuse dans le milieu, n_2 est le coefficient d'indice non-linéaire.

Un modèle plus sophistiqué permet de tenir compte d'un effet de saturation de l'indice non-linéaire [10].

$$\Delta n_{NL} = n - n_0 = \delta n_s \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \quad 3.2$$

où δn_s et I_s sont respectivement la variation maximum de l'indice et l'intensité de saturation.

Le choix de la longueur d'onde d'excitation pour obtenir un effet non-linéaire dans un FPNL résulte d'un compromis sur la valeur de l'absorption. Une absorption résiduelle est nécessaire pour générer une densité de porteurs suffisante responsable de l'effet non-linéaire. Mais elle ne doit pas être trop grande pour ne pas dégrader la finesse de la cavité. L'absorption est choisie pour un milieu non-linéaire donné de sorte que le rapport n_2/α soit le plus grand possible.

Concernant les dispositifs étudiés, l'absorption est optimisée pour une valeur d'environ 100 cm^{-1} . L'énergie d'excitation est alors située dans une zone sous le gap, dans laquelle il existe un résiduel d'absorption. Ce résiduel est décrit par une loi empirique de forme exponentielle en énergie, due à F. Urbach [11][12] :

$$\alpha = A \exp(g(\hbar\omega - \hbar\omega_0)) \quad 3.3$$

où g , A , ω_0 sont des paramètres qui dépendent du matériau.

Dans le cadre d'une application optronique, la longueur d'onde est aussi imposée par celles des sources laser à semiconducteurs disponibles. Il est possible de se doter d'un degré de liberté supplémentaire, en utilisant comme milieu non-linéaire des multipuits quantiques. Pour un matériau donné, la valeur du gap est alors fixée par la taille du puits. Des structures développées au laboratoire utilisant comme milieu non-linéaire des multipuits quantiques (MQW) GaAs/GaAlAs et GaAs/GaInAs permettent d'obtenir la bistabilité respectivement à des longueurs d'ondes de 840 nm [13] et 980 nm [14].

3.1.3 Approche de la bistabilité dans une cavité Fabry-Perot non-linéaire

Plusieurs formalismes ont été développés pour décrire et visualiser intuitivement le phénomène de bistabilité optique dans les FPNL. Le premier a été décrit par Marburger et Felber [15] à partir des hypothèses suivantes :

- la description se limite au cas des ondes planes, et des miroirs plans.
- l'intensité à l'intérieur de la cavité (I_c) est considérée uniforme. Sa valeur est la valeur moyenne de l'intensité dans la cavité. L'indice non-linéaire est donc considéré uniforme le long de la cavité.
- l'absorption α est supposée linéaire.
- la dépendance de l'indice non-linéaire en intensité supposée linéaire :

$$n = n_0 + n_2 I_c \quad 3.4$$

La transmission d'un résonateur de Fabry-Perot "classique" s'exprime sous la forme d'une fonction d'Airy :

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{A}{1 + B \sin^2(\phi)} \quad 3.5$$

où ϕ est la phase consécutive à un simple passage. I_t , I_i sont respectivement l'intensité transmise et l'intensité incidente. A et B sont deux constantes définies par les paramètres de la cavité.

Dans le cas particulier d'une cavité non-linéaire la phase dépend aussi de l'intensité dans la cavité (I_c):

$$\phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_0 + n_2 I_c) \quad 3.6$$

où L , λ sont respectivement la longueur de la cavité, et la longueur d'onde dans le vide.

En notant ϕ_0 la partie linéaire de la phase, l'expression de ϕ en fonction de l'intensité dans la cavité devient :

$$\phi = \phi_0 + \frac{2\pi L}{\lambda} n_2 I_c \quad 3.7$$

En reliant l'intensité dans la cavité à l'intensité incidente I_i , il est possible d'obtenir une autre expression de la transmission :

$$T = \frac{\lambda}{2\pi L n_2 I_i} (\phi - \phi_0) \quad 3.8$$

Cette deuxième expression de la transmission en fonction du déphasage est une droite dont la pente est inversement proportionnelle à l'intensité incidente.

Ces deux expressions de la transmission sont simultanément vérifiées. Pour une intensité incidente donnée, l'intersection de la droite (8) avec la courbe d'Airy (5), donne le(s) point(s) de fonctionnement du bistable. La figure (3.3) représente cette résolution graphique pour différentes intensités incidentes. En augmentant continûment l'intensité incidente puis en la faisant diminuer, la transmission décrit un cycle d'hystérésis (fig.3.4). Les points situés sur la pente positive de la courbe d'Airy n'ont pas été retenus comme points de fonctionnement, car ils correspondent à des solutions instables.

Cette méthode permet aussi de décrire aussi les caractéristique intensité-incidente/intensité-transmise ou réfléchie (fig.3.5) du Fabry-Perot Non-linéaire. Les dispositifs étudiés fonctionnent en mode "réflexif", leur caractéristique correspond à la figure 3.5(b).

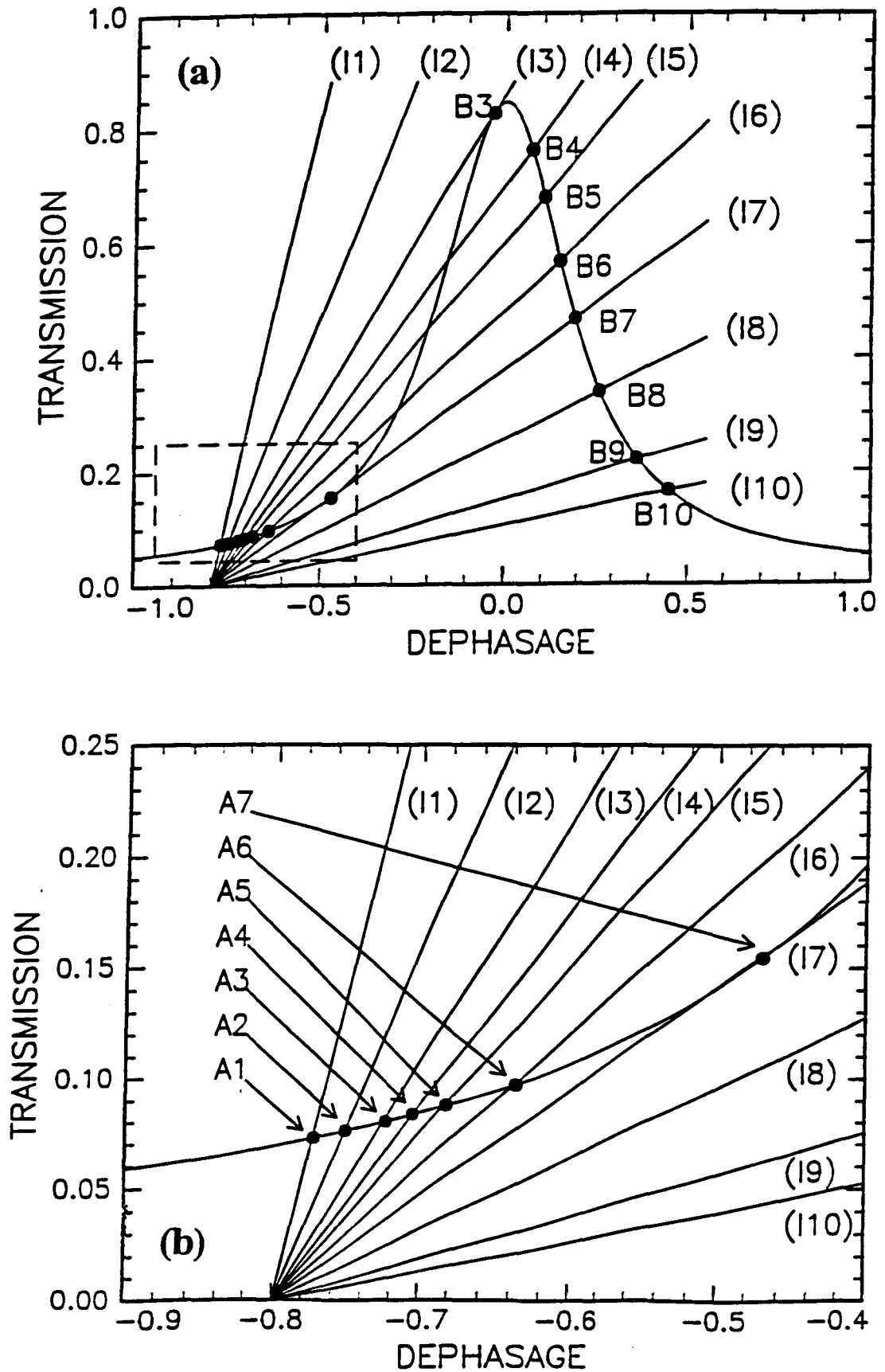


Figure 3.3 :

a) résolution graphique des points de fonctionnement d'une cavité Fabry-Perot non linéaire, en transmission.

b) détail de l'encadré de la figure 3.3 a.

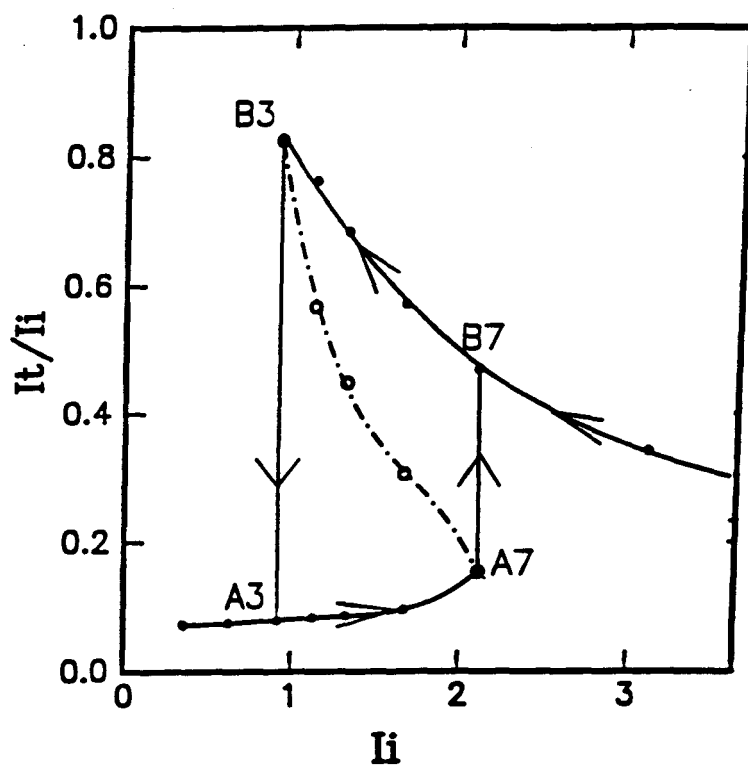


Figure 3.4 : transmission d'un Fabry-Perot non linéaire en fonction de l'intensité incidente.

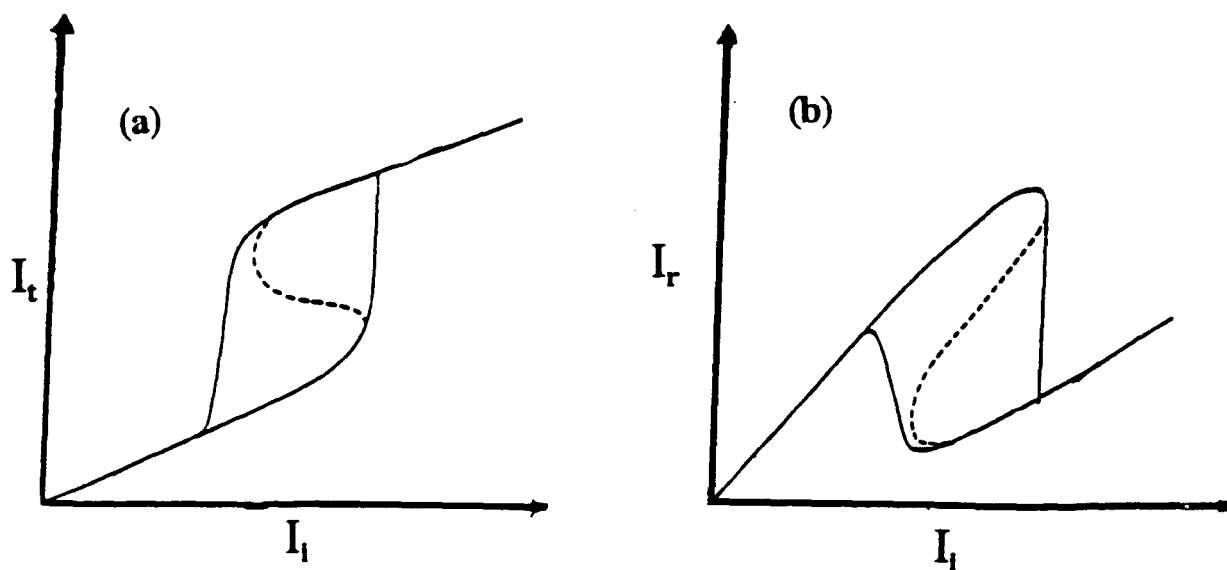


Figure 3.5 :
 a) caractéristique intensité transmise/intensité incidente d'un FPNL
 b) caractéristique intensité réfléchie/intensité incidente d'un FPNL

3.1.4 Les Caractéristiques statiques d'un Fabry-Perot non-linéaire

- La finesse F est définie par le rapport de l'écart qui sépare deux pics de résonance (intervalle spectral libre) noté $\Delta\lambda$ sur la la largeur à mi-hauteur du pic de résonance $\delta\lambda$:

$$F = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \quad 3.9$$

Dans le cas d'un interféromètre Fabry-Perot, une finesse importante correspond à un grand nombre d'aller-retours dans la cavité. Dans le cas précis du FPNL, la finesse caractérise aussi le couplage de la cavité avec le milieu non-linéaire.

- Le contraste : Pour un FPNL le contraste caractérise le rapport d'intensité des deux états logiques du bistable (états haut et bas).

- I_{on} et I_{off} , sont respectivement les intensités de passage vers l'état haut et bas. L'écart entre I_{on} et I_{off} correspond à la largeur d'hystérésis.

- I_c : Intensité (ou seuil) critique de bistabilité. En pratique, elle est définie comme l'intensité incidente pour laquelle I_{on} et I_{off} sont confondus.

3.2 Optimisation de la cavité Fabry-Perot pour la réalisation de dispositifs bistables à faibles seuils

Pour un milieu non-linéaire donné et une longueur d'onde d'excitation donnée, les paramètres d'optimisation de la cavité sont au nombre de trois :

- la réflectivité du miroir avant R_f
- la réflectivité du miroir arrière R_b
- le produit αL

3.2.1 Hypothèses

Le calcul de l'optimisation est fait dans l'hypothèse dites des hautes finesesses, c'est à dire $\alpha L \ll 1$ et R_f, R_b proche de 1. Les pertes dans les miroirs sont de plus supposées nulles.

Dans ces conditions l'expression de la finesse devient [16]:

$$F \sim \frac{\pi}{[(\tau_b + \tau_f)/2 + \alpha L]} \quad 3.10$$

avec $\tau_f = 1 - R_f$ et $\tau_b = 1 - R_b$

τ_f, τ_b sont respectivement la transmission du miroir avant et arrière.

3.2.2 Optimisation des réflectivité R_f, R_b [17][18]

Indépendamment de l'absorption, la finesse est d'autant plus élevée que la réflectivité des miroirs est élevée. En mode réflexif, la réflectivité du miroir arrière (R_b) doit être la plus élevée possible,

pour éviter des pertes de puissances. La valeur de la réflectivité du miroir avant (R_f) est fixée de façon à maintenir un contraste aussi fort que possible. Cette condition est telle que : $R_f = R_b \exp(-2\alpha L)$, dans la limite des hautes finesesses ($\alpha L \ll 1$) cette condition est équivalente à :

$$\tau_f = \tau_b + 2\alpha L \quad 3.11$$

L'expression de la finesse devient :

$$F = \frac{\pi}{\tau_b + 2\alpha L} \quad 3.12$$

3.2.3 Optimisation de αL

Concernant le produit αL , Hutchings [19] montre que la puissance de seuil est minimum lorsqu'il y a suffisamment d'absorption pour générer de la non-linéarité, mais pas assez pour dégrader la finesse. Cette condition est vérifiée lorsque :

$$F = \frac{\pi}{3(\alpha L)} \quad 3.13$$

3.2.4 Effet de la saturation de l'indice non-linéaire

Pour une valeur donnée de la finesse, la limite inférieure de la taille de cavité provient de la saturation de l'indice non-linéaire.

L'intensité moyenne dans la cavité est inversement proportionnelle à la longueur de la cavité. Si la cavité est trop courte, toute chose étant égale par ailleurs, l'intensité dans la cavité devient supérieure à I_s (intensité de saturation). En conséquence une cavité de taille donnée ne peut générer un déphasage supérieur à δ_s , [20] :

$$\delta_s = \frac{2\pi L}{\lambda} \delta n_s \quad 3.14$$

δn_s peut s'interpréter aussi comme la "potentiel de non-linéarité" du milieu non-linéaire.

Pour diminuer l'intensité dans la cavité la solution consiste à augmenter le couplage dans la cavité c'est à dire à augmenter la finesse. L'effet de la saturation de l'indice non-linéaire se traduit par une finesse minimum, la finesse critique [21][22], en dessous de laquelle la bistabilité disparaît :

$$F_c = \frac{2\pi}{\delta_s} = \frac{\lambda}{\delta n_s L} \quad 3.15$$

En résumé, l'optimisation des paramètres de la cavité conduit à deux relations de la finesse :

Pour $F > F_c$

$$F = \frac{\pi}{\tau_b + 2\alpha L} \quad 3.16$$

$$F = \frac{\pi}{3\alpha L} \quad 3.17$$

Ces deux expressions de la finesse quand elles sont vérifiées simultanément conduisent à la relation suivante :

$$\tau_b = \alpha L \quad 3.18$$

Cette relation traduit la condition d'adaptation d'impédance dans le cas d'une cavité optimisée. Cette condition conduit finalement à l'expression de la finesse d'une cavité optimisée qui s'exprime uniquement en fonction de transmission du miroir arrière :

$$F = \frac{\pi}{3\tau_b} \quad 3.19$$

avec $\tau_b = \alpha L$.

La figure 3.6 représente la variation de l'intensité de seuil en fonction de la transmission du miroir arrière pour plusieurs tailles de cavité.

Pour une taille de cavité donnée, il apparaît clairement que l'intensité de seuil est **inversement proportionnelle à la finesse** tant que celle-ci est grande devant la finesse critique. Si la finesse se rapproche de la finesse critique, l'intensité de seuil augmente rapidement, la bistabilité disparaissant pour $F=F_c$.

En conclusion, il est possible de diminuer le seuil de bistabilité en augmentant la finesse de la cavité Fabry-Perot. Cette condition implique parallèlement que la réflectivité du miroir arrière soit la plus élevée possible.

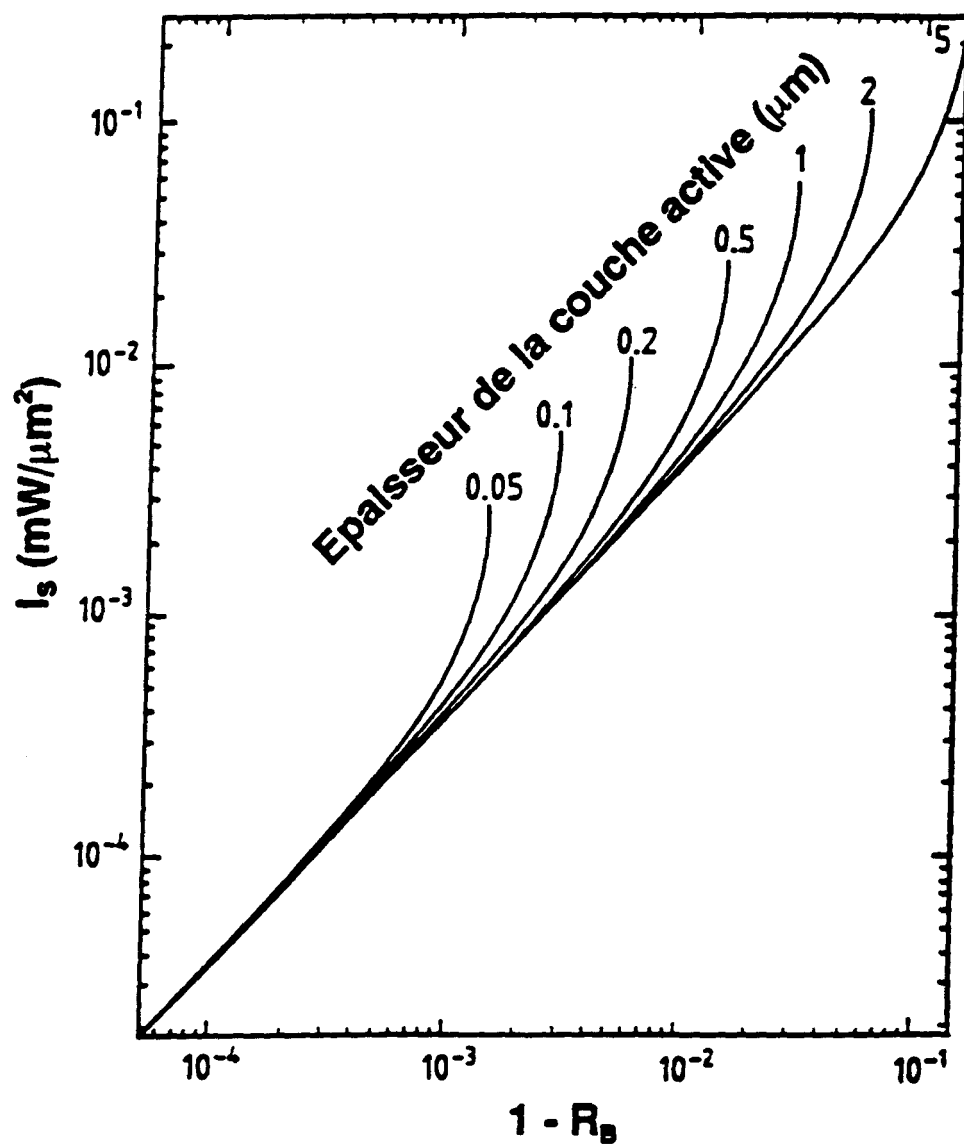


Figure 3.6 : variation de l'intensité critique d'une cavité optimisée en fonction de la transmission du miroir pour différentes longueurs de cavité.

3.3 Description des FPNL à base de semiconducteurs

Les structures étudiées sont des structures monolithiques à base de semiconducteurs épitaxiées sur substrat GaAs.

Cette structure se compose d'une couche active comprise entre deux miroirs.

3.3.1 Les miroirs

Les cavités Fabry-Pérot étudiées nécessitent des miroirs dont la réflectivité dépasse 90 %. Pour obtenir des réflectivités aussi élevés, il faut avoir recours à des miroirs interférentiels. La structure la plus simple pour de tels miroirs est un empilement périodique alternant deux matériaux d'indices différents : un matériaux de haut indice (n_h) et un matériaux de bas indice (n_b).

La réflectivité et la phase d'un tel empilement dépendent de la longueur d'onde. Le maximum de réflectivité est obtenu pour une longueur d'onde donnée (λ), si l'épaisseur optique des deux matériaux respecte la relation suivante :

$$\frac{\lambda}{2} = n_h e_h + n_b e_b \quad 3.20$$

où e_h est l'épaisseur du matériau de haut indice, et e_b est le l'épaisseur du matériau de bas indice.

Cette condition est en particulier vérifiée dans le cas de l'empilement périodique de couches-quart d'onde :

$$n_h e_h = n_b e_b = \frac{\lambda}{4} \quad 3.21$$

Ce cas particulier de miroir interférentiel est appelé aussi réflecteur de Bragg, et la longueur d'onde qui vérifie la relation 3.21 est la longueur d'onde de Bragg notée λ_b . Pour cette d'onde longueur la phase à la réflexion vaut 0 ou π .

Le spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg (fig.3.7) se caractérise par une zone de haute réflectivité centrée sur λ_b . Le réflectivité maximum R_{\max} dépend du nombre de périodes de l'empilement (N) et du rapport des indices des matériaux. Pour un empilement comportant $2N$ couches (soit N périodes), R_{\max} vaut en première approximation :

$$R_{\max} = 1 - 4 \frac{n_a}{n_s} \left(\frac{n_b}{n_h} \right)^{2N} \quad 3.22$$

où n_s et n_a sont respectivement les indices du substrat et du milieu semi-infini externe (dans notre cas l'air ou l'indice de la couche active).

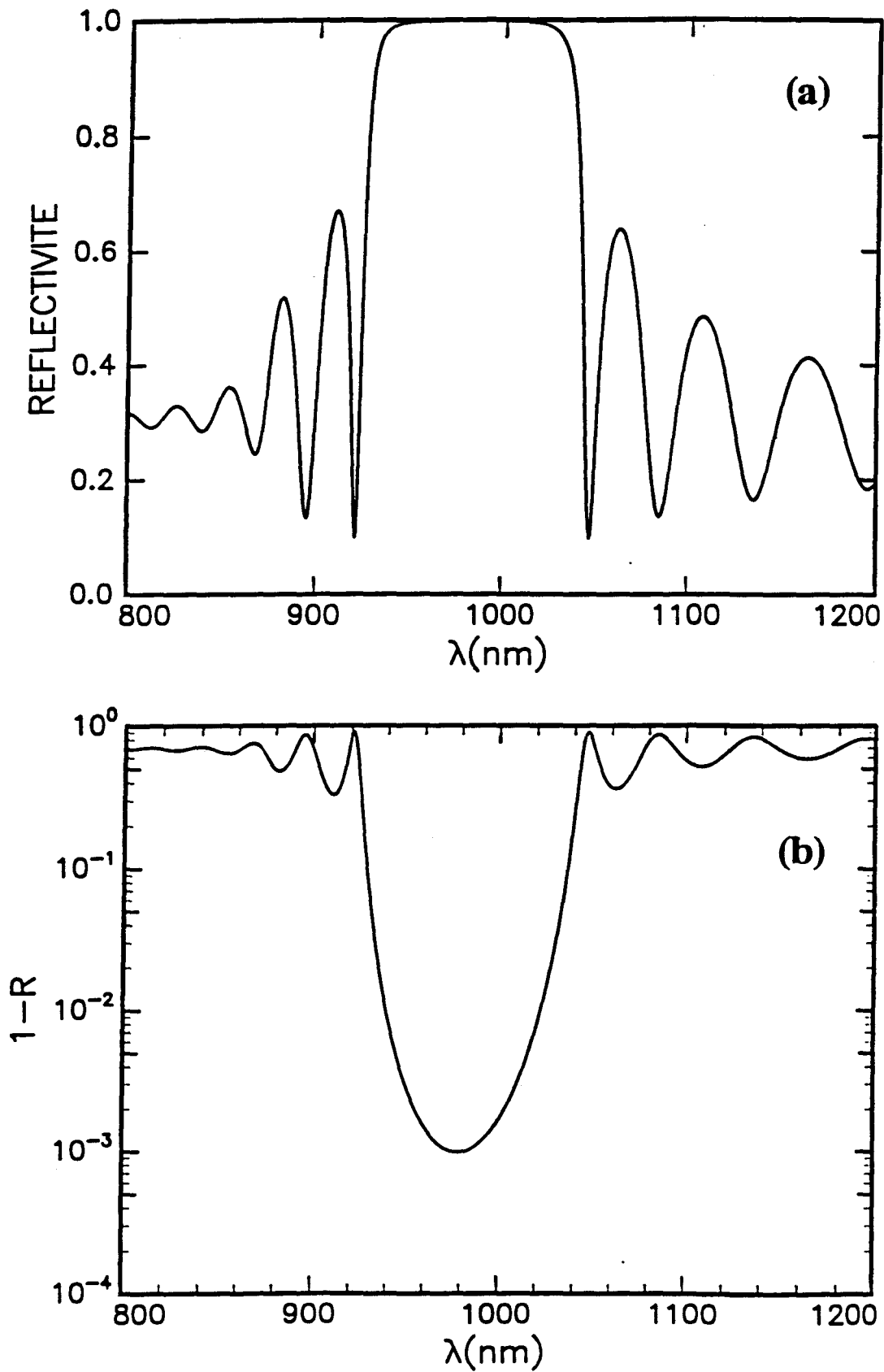


Figure 3.7 :

a) spectre de réflectivité simulé d'un miroir de Bragg centré à 980nm comportant 20 paires [(83nm) AlAs / (70nm) GaAs].

b) spectre de transmission du miroir.

Cette relation montre que :

- pour rapport des indices donné, R_{\max} augmente avec le nombre de périodes de l'empilement.
- pour un nombre de périodes donné R_{\max} augmente avec le rapport n_h/n_b .

Le rapport n_h/n_b pour les divers matériaux semiconducteurs est relativement faible comparé à celui que l'on peut obtenir en utilisant différents diélectriques.

En utilisant l'alternance d'un verre et d'un nitrure dont les indices respectifs sont de 1.45 et 2.2, 10 périodes permettent d'obtenir une réflectivité théorique de 0.9996 soit une transmission de 0.04%.

Concernant les alliages GaAlAs, la différence d'indice la plus grande est obtenue pour le GaAs et l'AlAs. Aux longueurs d'onde utilisées l'indice de l'AlAs est voisin de 3, celui du GaAs est d'environ 3.6, soit un rapport n_h/n_b de 1.2. 10 périodes d'une telle alternance donne une réflectivité de 0.97 soit une transmission de 3%.

Lorsque la réflectivité est voisine 1, le nombre de périodes contribue moins à l'augmentation de la réflectivité. Pour cette raison, les miroirs utilisés par les FPNL à base de semiconducteurs comportent une vingtaine de périodes.

Le choix de la longueur d'onde de Bragg dépend de la longueur d'onde fonctionnement du résonateur (λ_{FPNL}), qui en première approximation peut être assimilée à la longueur d'onde de résonance de la cavité (λ_0).

Afin de minimiser les pertes dans le miroir et ainsi de garantir une plus grande finesse, les matériaux du miroir doivent être totalement transparents à la longueur d'onde de résonance. Pour les semiconducteurs utilisés, le matériau de haut indice est aussi celui dont l'énergie du gap est la plus faible. Pour les résonateurs fonctionnant entre 870 nm et 840 nm, le GaAs n'est donc pas utilisé comme matériau de haut indice, il est alors remplacé par un alliage de GaAlAs dont la composition est ajustée pour obtenir un gap suffisamment élevé.

3.3.2 La couche active

La structure de la couche active dépend de la longueur d'onde à laquelle on désire obtenir la bistabilité (λ_{FPNL}). Cependant pour λ_{FPNL} donnée, la structure de la cavité doit respecter deux critères :

- l'épaisseur optique totale de la couche active doit être un nombre entier de $\lambda_{FPNL}/2$.
- la position du gap du matériau non-linéaire doit être telle que l'absorption dans la zone d'Urbach soit d'environ 100 cm^{-1} à λ_{FPNL} .

Pour les structures étudiées le matériau non-linéaire peut se présenter sous diverses formes :

- Le milieu non-linéaire peut être un matériau massif (GaAs ou GaAlAs). Dans ce cas la valeur gap est fixée par la composition de l'alliage.

- Le milieu non-linéaire peut être constitué de multipuits quantiques. L'effet non-linéaire étant obtenu uniquement dans le puits, la valeur du gap dépend alors non seulement du matériau qui compose le puits mais aussi de l'épaisseur du puits.

3.3.3 Les structures étudiées

Les différentes structures se répartissent en fonction de la longueur d'onde de bistabilité visée et du milieu non-linéaire utilisé.

Structures utilisant comme milieu non-linéaire le GaAs massif (fig.3.8) :

Ces structures assez simples furent les premières étudiées au laboratoire. Elles utilisent comme milieu non-linéaire une couche massive de GaAs. La structure des miroirs n'était pas optimisée pour de grande finesse, et utilisent le GaAs comme matériau de haut indice. Il est désormais remplacé par du $\text{Ga}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{As}$. Elles ont permis d'observer la bistabilité à une longueur d'onde voisine de 870 nm pour un seuil de 4mW [23].

Structures utilisant comme milieu non linéaire des multipuits de GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As (fig.3.9) :

La couche active de ces résonateurs est constituée entièrement par de multipuits quantiques [(10 nm)GaAs/(10nm)Ga_{0,7}Al_{0,3}As]. La taille des puits est calculée pour obtenir la bistabilité autour de 840 nm.

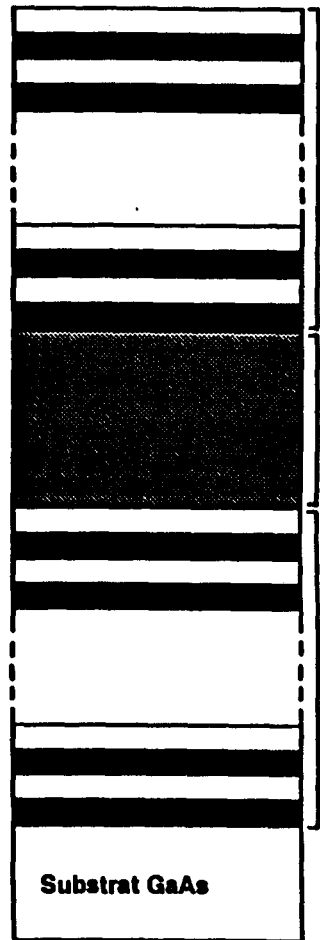
Ces structures sont optimisées pour obtenir de grandes finesesses et donc de faibles seuils de bistabilité. Il existe deux versions de cette structure se différenciant par la longueur de leur cavité, une comportant 130 multipuits (cavité longue), l'autre 17 multipuits (cavité courte). Cette dernière version qui a permis d'obtenir une finesse-record de 700, présente un seuil de bistabilité d'environ 1mW à 870nm [24].

La bistabilité dans cette gamme de longueurs d'onde peut être obtenue en remplaçant les multipuits quantiques (MQW) par un alliage de Ga_{1-x}Al_xAs massif ayant un gap équivalent au MQW. Ce type de structure a permis d'observer la bistabilité à 825 nm pour un seuil de 1 mW.

□ : GaAs

■ : AlAs

▨ : GaAlAs



miroir avant :

7 paires AlAs/GaAs

GaAs : 60.3nm

133.6nm

AlAs : 73.3nm

cavité :

GaAs massif (2000nm)

miroir arrière :

10 paires AlAs/GaAs

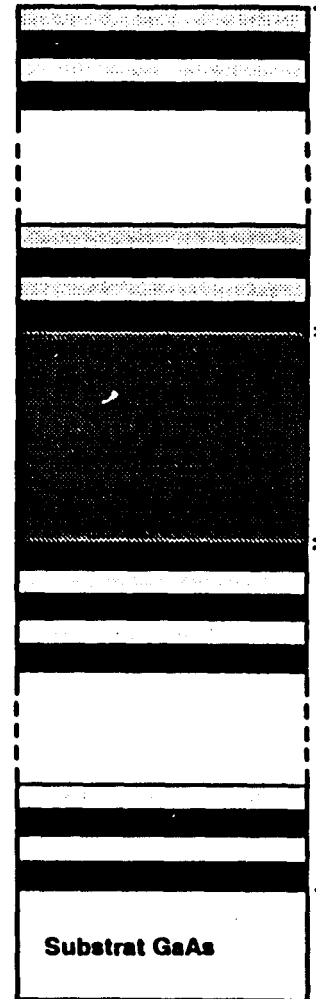
GaAs : 60.3nm

133.6nm

AlAs : 73.3nm

Substrat GaAs

Figure 3.8 : structure utilisant comme milieu actif une couche massive de GaAs.



miroir avant :

17 paires AlAs/Ga_{0.9}Al_{0.1}As

Ga_{0.9}Al_{0.1}As : 59.0nm

132.8nm

AlAs : 73.8nm

cavité :

130 puits GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As ou

18 puits GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As

GaAs : 10nm

Ga_{0.7}Al_{0.3}As : 10nm

miroir arrière :

23 paires AlAs/Ga_{0.9}Al_{0.1}As

+ une couche AlAs

Ga_{0.9}Al_{0.1}As : 59.0nm

132.8nm

AlAs : 73.8nm

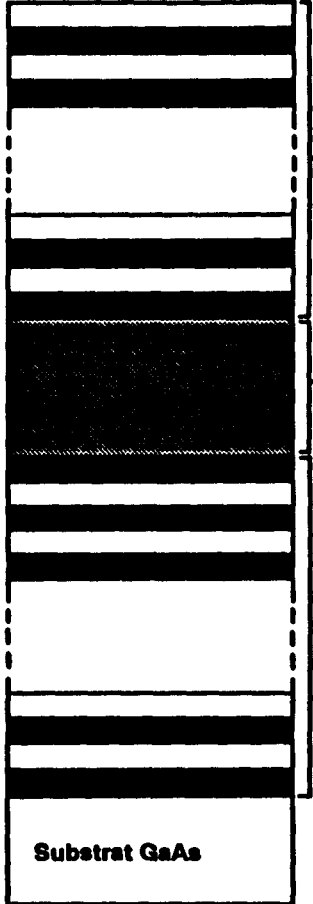
Substrat GaAs

Figure 3.9 : structure à multipuits quantiques GaAs/GaAlAs.

□ : GaAs

■ : AlAs

■ : GaAs/AlAs



miroir avant :

17 paires AlAs/GaAs

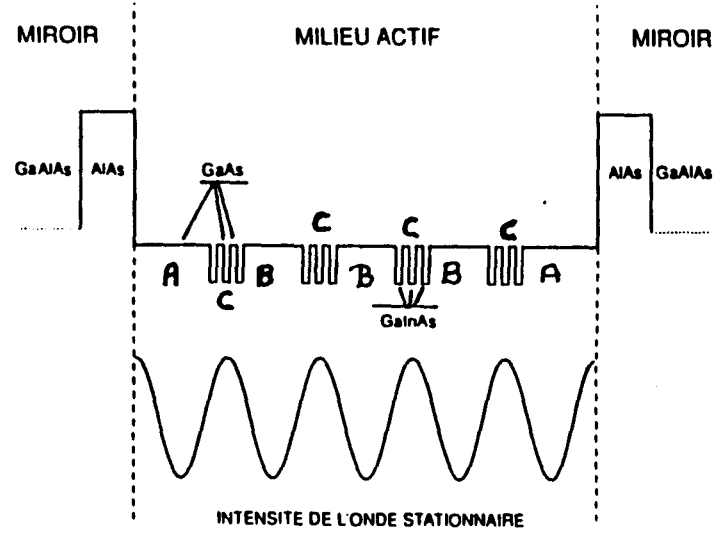
AlAs : 82.9nm
GaAs : 69.6nm
152.5nm

cavité :
cavité à puits distribués

miroir arrière :
23 paires AlAs/GaAs
+ une couche AlAs

AlAs : 82.9nm
GaAs : 69.6nm
152.5nm

(a)



A : GaAs : 113,5nm

B : GaAs : 88,0nm

C : 3 puits (10nm) Ga_{0,98}In_{0,19}As / (10nm) GaAs

(b)

Figure 3.10 :

a) structure à cavité distribuée utilisant comme milieu non-linéaire des multipuits contraints GaInAs/GaAs.

b) Détail de la couche active.

Structure à "puits distribués" utilisant comme milieu non-linéaire des multi-puits contraints $\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15}\text{As}/\text{GaAs}$ (fig.3.10) :

Le résonateur prévu pour fonctionner autour de 980 nm se distingue par la structure de sa couche active. Le milieu non-linéaire est constitué de puits de [(10 nm) $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{As}$] contraints séparés par des barrières de [(10nm) GaAs]. Ces multi-puits $\text{GaInAs}/\text{GaAs}$ n'occupent pas la totalité de la couche active mais sont répartis en quatre séries de 3 multi-puits séparés par des couches de GaAs massif. Ces couches servent d'espaceurs (ou spacer). Leurs épaisseurs sont calculées pour que la position de chaque multi-puits coïncident avec chaque ventre (maximum d'intensité) de l'onde stationnaire qui s'établit dans la cavité à la résonance. Ces structures ont permis d'observer la bistabilité pour la première fois à la longueur d'onde de 980 nm pour une puissance de seuil de 9 mW[25].

3.4 Tolérance de réalisation

L'optimisation des FPNL fixe de façon très précise le cahier des charges des ces structures. Schématiquement, la condition pour obtenir la bistabilité à une longueur d'onde donnée et pour un faible seuil, consiste à faire coïncider la longueur d'onde de résonance (λ_0) du Fabry péro non-linéaire avec la longueur d'onde pour laquelle la couche active présente une valeur optimisée de l'absorption d'environ 100 cm^{-1} . Cette condition fixe la tolérance sur la longueur d'onde de résonance de la cavité, qui peut être évaluée à la largeur à mi-hauteur du pic de résonance. Pour une longueur de cavité donnée, la précision sur la longueur d'onde de résonance va être d'autant plus petite que la finesse de la cavité sera grande.

La précision sur la longueur d'onde permet de déduire en principe les différentes tolérances d'épaisseurs et de compositions de la structure d'un FPNL optimisé. L'indice de réfraction des semiconducteurs variant assez peu avec la composition, il apparaît que la tolérance sur les épaisseurs sera la plus difficile à respecter.

La précision sur l'épaisseur de la couche active est la plus critique si on considère qu'elle détermine la longueur d'onde de résonance de la cavité. La précision sur l'épaisseur de la couche active est identique à celle sur la longueur d'onde¹. Supposons une cavité résonant à 860 nm, dont la couche active est constituée d'une couche massive de GaAs d'environ $1 \mu\text{m}$, en prenant

¹ D'après la condition de résonance, $\delta\lambda/\lambda = \delta L/L$

un indice de GaAs de 3.6, l'intervalle spectrale libre² ($\Delta\lambda$) vaut environ 100 nm. Si on désire une finesse de 50, la largeur à mi-hauteur du pic de résonance sera d'environ $\delta\lambda = 2nm$. A cette valeur correspond une précision sur la longueur d'onde et donc sur l'épaisseur de $\delta\lambda/\lambda_0 = 0.2\%$! Soit une tolérance sur l'épaisseur de la cavité de 2 nm.

Ce calcul est vrai si on considère que la condition de résonance est imposée uniquement par la valeur du déphasage introduit dans la cavité. Dans le cas d'une cavité utilisant comme miroirs des réflecteurs de Bragg, il faut tenir compte aussi de la profondeur de pénétration de l'onde lumineuse dans chacun des miroirs [26]. En conséquence, la condition de résonance se calcule en prenant une longueur effective de cavité qui tient compte de la profondeur de pénétration dans les miroirs. L'influence des miroirs est très importante dans le cas des cavités courtes. C'est le cas de la structure à 17 multipuits GaAs/GaAlAs pour laquelle la profondeur de pénétration dans chacun des miroirs est comparable à la taille de la cavité (d'environ 400nm). Dans le cas des cavités courtes, il est difficile de séparer arbitrairement les tolérances sur l'épaisseur des miroirs et de la couche active.

Qualitativement, une variation de l'épaisseur des couches du miroir aura deux répercussions :
 - elle va diminuer la réflectivité à la longueur d'onde initialement visée avec pour conséquence de diminuer la finesse et d'augmenter le seuil de bistabilité.
 - elle va modifier la phase à la réflexion avec pour conséquence de changer la longueur d'onde de résonance.

De plus, les propriétés du miroir sont d'autant plus sensibles à cette dégradation que la réflectivité visée est élevée.

Baets [27] a étudié en détail l'influence des paramètres de la croissance EPVOM sur la propriété des miroirs à base de GaAlAs. Cette étude met en évidence qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un empilement de couches quart d'onde pour obtenir la longueur d'onde Bragg visée. En fait, il suffit que les épaisseurs optiques des matériaux de haut et bas indices vérifient la relation 3.20. Il montre de plus que λ_b est peu sensible à une fluctuation aléatoire de $\pm 5\%$ des épaisseurs le long de la structure. Par contre λ_b est très sensible à une variation monotone des épaisseurs, correspondant par exemple à une dérive de la vitesse de croissance. Par ailleurs, l'étude des structures épitaxiées nous a permis d'une part d'aboutir aux mêmes conclusions que Baets et d'autre part de corrélérer λ_b à la période métallurgique de l'empilement P (fig.3.11):

$$P = e_h + e_b \quad 3.23$$

² $\Delta\lambda = \lambda^2/(2Ln)$

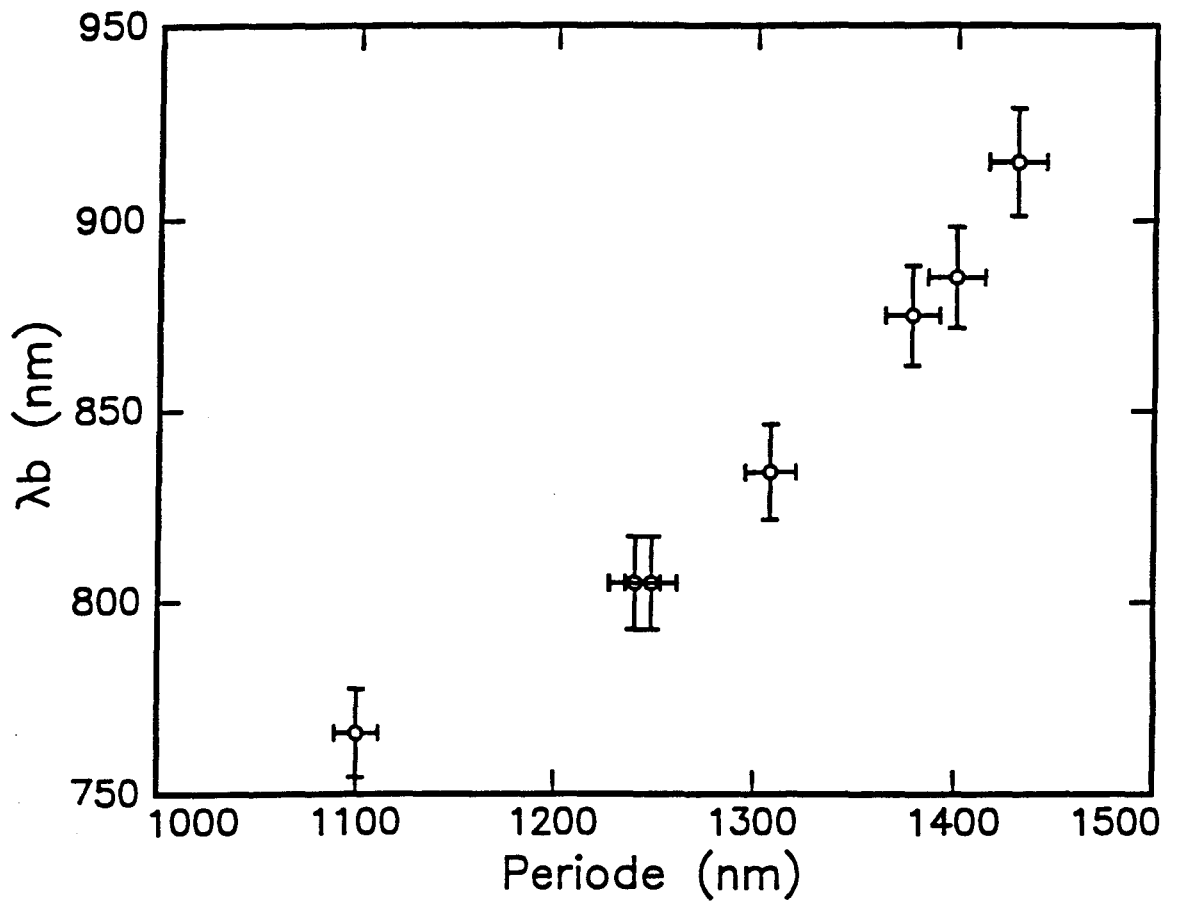


Figure 3.11 : variation de la longueur d'onde de Bragg de miroirs GaAlAs/AlAs en fonction de la période métallurgique.

La longueur d'onde visée est de 840 nm.

La longueur d'onde de Bragg est mesurée sur le spectre de réflectivité, en prenant le milieu de la largeur à mi-hauteur du lobe principal.

La période est mesurée par diffraction X.

Soient λ_{RMAX} , la longueur d'onde pour laquelle la réflectivité d'un miroir épitaxié est maximum, et λ_0 la longueur d'onde de Bragg visée. La figure 3.11 montre que λ_{RMAX} est proportionnelle à P , si l'écart relatif entre λ_{RMAX} et λ_0 est inférieur à 10%. Cette approximation linéaire peut se justifier, si on considère que la différence d'indice entre les matériaux de haut et bas indice est relativement faible.

En considérant que la cavité dans son ensemble (miroir + couche active) fixe la longueur d'onde de résonance, la tolérance sur les épaisseurs d'un FPNL optimisé est telle que le contrôle et la reproductibilité des structures sont difficilement maîtrisées par les techniques de croissance actuelles.

Cette vision pessimiste résulte du fait que l'effet bistable désire être obtenu à la fois pour une longueur d'onde donnée et pour un seuil de bistabilité aussi faible que possible.

Si on désire obtenir uniquement la bistabilité, la tolérance sur les épaisseurs est moins critique. En effet, une structure même imparfaite permet d'obtenir la bistabilité sur une certaine plage de longueurs d'onde ³(fig.3.12) :

- La limite inférieure en longueur d'onde est fixée par la position du gap de la couche active. Si la longueur d'onde de résonance se rapproche du gap, l'absorption augmente avec pour conséquence de dégrader la finesse, et donc d'augmenter le seuil de bistabilité. Si la longueur d'onde de résonance est trop proche du gap, l'absorption augmentant, la finesse devient inférieure à la finesse critique, il n'est plus possible d'obtenir la bistabilité.
- La limite supérieure en longueur d'onde est justifiée par la diminution exponentielle de l'absorption dans la zone d'Urbach. Si l'absorption est trop faible, la non-linéarité de l'indice n'est plus suffisante pour obtenir la bistabilité.

3 Pour ce raisonnement nous considérons que la longueur d'onde de fonctionnement et la longueur d'onde de résonance sont en première approximation confondues.

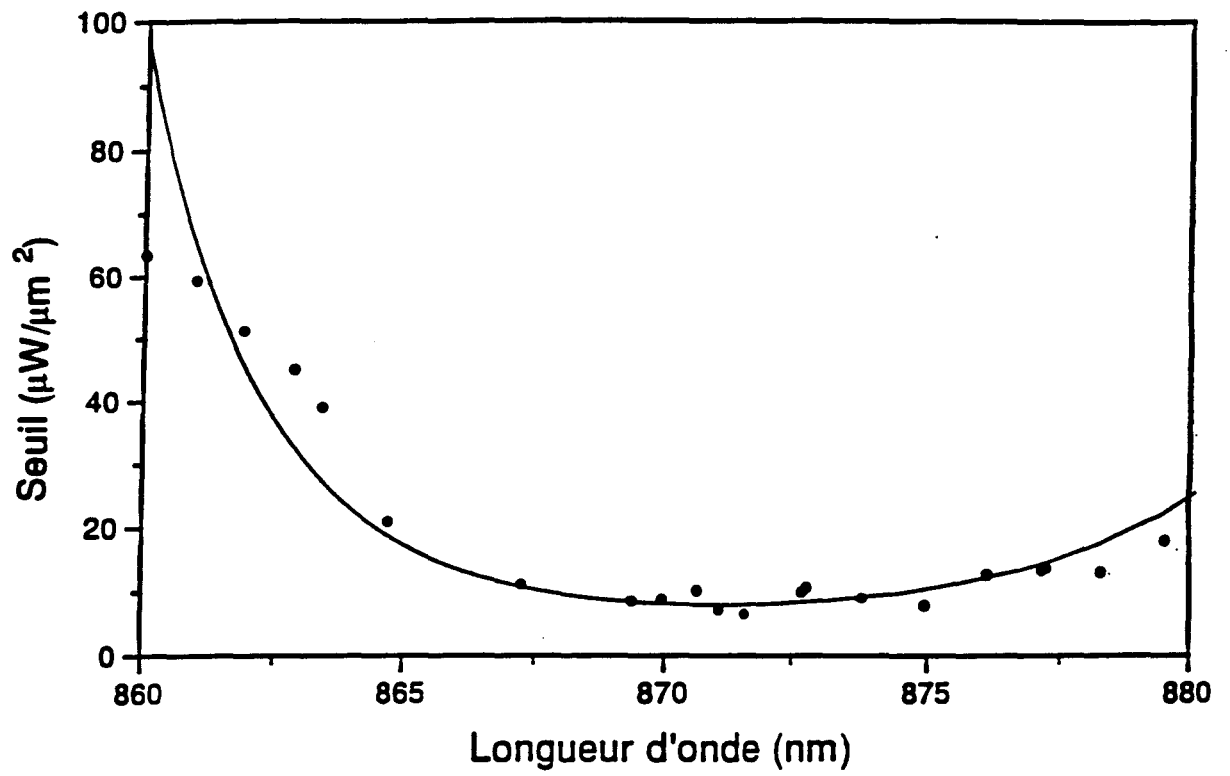


Figure 3.12 : Variation de l'Intensité de seuil en fonction de la longueur d'onde de résonance d'une structure à 17 multipuits GaAs/GaAlAs.

(•) points expérimentaux

(—) simulation

3.5 Croissance des structures FPNL

L'épitaxie des structures FPNL se distingue essentiellement par la durée de la croissance. En moyenne cette durée n'excède pas une à deux heures pour les structures "classiques". L'épaisseur totale d'un Fabry Perot dépassant dans certains cas $8 \mu\text{m}$, la durée de la croissance qui est en moyenne de 5 heures, peut dépasser 6 heures pour les structures les plus épaisses.

3.5.1 Les méthodes de caractérisation métallurgique des structures FPNL

La microscopie optique (en réflexion)

L'observation au microscope optique des échantillons est systématique.

Cette technique permet de caractériser la morphologie de la surface épitaxiée. Nous regardons en particulier :

- la densité de défauts ponctuels. Ces défauts ont diverses origines, poussières, rémanence des défauts du substrat, ...). Dans la mesure où ces défauts dégradent la qualité optique de la surface, leur densité permet d'évaluer la surface exploitable de l'échantillon.

"La couleur de la surface"

En dépit d'une absorption importante dans le visible, la lumière blanche qui interfère dans les couches quart-d'onde des miroirs provoque la coloration de la plaque.

L'aspect coloré d'un échantillon permet de déduire deux informations :

- une variation de teinte correspond à un gradient d'épaisseur et permet d'apprécier qualitativement l'uniformité de l'échantillon.
- Nous avons constatée aussi qu'une plaque à dominante rouge-orangé correspond à une période métallurgique et une d'onde de Bragg plus petite que celles visées (840 ou 980nm).

La diffraction X

D'une manière générale la diffraction X permet d'observer la (ou les) périodicité(s) d'un empilement. Cette méthode est donc bien adaptée à la caractérisation des structures FPNL .

La caractérisation par diffraction X (Cf annexe I) donne la valeur de la période métallurgique des miroirs P ainsi que leur composition moyenne en aluminium \bar{x} . Moyennant certaines hypothèses, il est possible de déduire de ces deux grandeurs l'épaisseur moyenne des couches du matériaux de haut et bas indice.

Si la structure comporte dans sa couche active des multipuits quantiques, la diffraction X permet de calculer de la même manière l'épaisseur du puits et de la barrière.

Dans le cas des FPNL fonctionnant à 980 nm, la structure présente 3 périodicités qui se superposent celles des miroirs, des multipuits, et des spacers. Néanmoins les 3 périodes associées étant assez différentes, il est possible d'extraire de la courbe de diffraction [28]:

- la période et le composition moyenne du miroir, donc l'épaisseur moyenne des couches d'AlAs

et de GaAs.

- la période des multipuits GaInAs/GaAs.
- l'épaisseur des spacers.

La photoluminescence

La photoluminescence à 300K (Cf annexe II) nous apporte deux informations :

- la position en énergie du pic de photoluminescence qui donne la valeur du gap E_g . Cette dernière est reliée en première approximation à la composition des alliages $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ par la relation suivante [29]:

$$E_g(0 \leq x \leq 0.45) = 1.242 + 1.247x \quad 3.24$$

- l'intensité du pic qui caractérise la qualité du matériau.

Au niveau des miroirs, la photoluminescence est utilisée pour caractériser le $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$. La position du pic de photoluminescence permet de déduire la composition, l'intensité sert à caractériser la qualité du GaAlAs.

Concernant la couche active, la caractérisation par photoluminescence des multipuits quantiques donne la valeur du gap des puits.

Ces différentes méthodes plus particulièrement la diffraction X et la photoluminescence sont utilisés pour étalonner les conditions de croissance des structures FPNL.

3.5.2 Critère d'acceptation des échantillons

La caractérisation par diffraction X des échantillons nous permet d'opérer un premier tri des échantillons susceptibles d'être bistables.

Ce critère d'acceptation empirique est de $\pm 5\%$ de la période visée du miroir et de $\pm 5\%$ de la période du multipuits quantique.

3.6 Conclusion

La reproductibilité de la vitesse de croissance qui n'est que de 10 % est insuffisante pour obtenir la bistabilité à une longueur d'onde donnée.

1. H.M.Gibbs, Optical bistability : Controlling Light with light, academic, New-York, 1985.
2. P.W. Smith and E.H.Turner, Appl. Phys.Lett., 30, p.280, 1977.
3. A.Carenco and L.Menigaux, Appl.Phys. Lett.,37, p.880, 1980.
4. D.A.B.Miller, D.S.Chemla, T.C.Damen, Phys.Appl.Lett. 45, p.13, 1984.
5. A.Szöke, V.Daneu, J.Goldhar, and N.A. Kurnit, Appl.Phys.Lett. 15, p.376, 1969.
6. S.L. Mc Call, H.M.Gibbs, and T.C. Venkatesan, J.Opt. Soc. Am. 65, p.1184, 1975.
7. H.M.Gibbs, S.L. McCall, T.N.C.Venkatesan, A.C.Gossard, A.Passner, and W.Wiegmann, Appl.Phys.Lett., 35, p.451, 1979.
8. D.S.Chemla, D.A.B.Miller, P.W.Smith, A.thur, C.Gossard, and W.Wiegmann, IEEE Journal of Quant. Electron., QE-20, p.264, 1984.
9. D.S.Chemla and D.A.B.Miller, J.Opt.Soc.Am.B., 2, p.1155, 1985.
10. B.G.Sfez, J.L.Oudar, R.Kuszelewicz and D.Pellat, Appl.Phys.Lett, 60, p.1163, (1992).
11. F.Urbach, Phys. Rev. 92, p.1324 (1953).
12. J.D. Dow, D. Redfield, Phys. Rev.B, 5, p.594, 1974.
13. B.G.Sfez, J.L. Oudar, J.C.Michel, R.Kuszelewics, and R.Azoulay, Appl. Phys. Lett., 57, p.324, 1990
14. D.Pellat,R.Azoulay, G.Leroux, L.Dugrand, Y.Rafflé, R.Kuszelewicz, and J.L.Oudar, Appl.Phys.Lett., 62, p.2489, 1993.
15. F.S. Ferber, J.H. Marburger, Appl. Phys.Lett., 28, p.731, 1976.
16. J.L.Oudar, R.Kuszelewicz, B.Sfez, J.C.Michel, R.Planel, Optical and Quantum Electronics, 24, p.193, 1992.
17. D.A.B.Miller, IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-17, p.306, 1981.
18. B.Wherett, IEEE Journal of Quantum Electronics, 20, p. 646, 1984.
19. D. Hutchings, C. H. Wang and B.S. Wherrett, J.Opt.Soc. Am. B.,8, p.618, 1991.
20. E.Garmire, IEEE Journal of Quantum Electronics, 25, p.289, 1989.
21. J.L.Oudar, R.Kuszelewicz and R.Planel, OSA proceedings on Photonics Switching, 8, p.239, 1991.
22. J.L.Oudar, R.Kuszelewicz, B.Sfez, D.Pellat and R.Azoulay, Supperlattices and Microstructures, 12, p.89, 1992.
23. R.Kuszelewicz, J.L.Oudar, J.C.Michel and R.Azoulay, Appl.Phys.Lett., 53, p. 2138, 1988.
24. T.Rivera, F.R.Ladan, A.Izraël, R.Azoulay, R.Kuszelewicz, and J.L.Oudar, Appl.Phys.Lett., 64, p.869, 1994.
25. D.Pellat, R.Azoulay, G.Leroux, L.Dugrand, Y.Rafflé, R.Kuszelewicz, and J.L.Oudar, Appl.Phys.Lett.,62, p.2489, 1993.
26. D.I.Babic, S.W.Corzine, IEEE J.of Quant.Electron.,28, p.514, 1992.
27. R.Baets, D.Demmeester, and P.E Lagasse, J.Appl.Phys, 62, p.723, 1987.

28. R.Azoulay, D.Pellat, G.Leroux, Y.Rafflé, R.Kuszelewicz, J.L.Oudar, Fith European Workshop on MOVPE, Malmö, Sweden.

29. H.C.Panish and M.B. Panish, Heterostructure Lasers, Academic Press (New York), part A and B, 1978.

Chapitre IV

La réflectométrie laser in-situ

Table des matières

| | |
|--|-----|
| Chapitre IV | 71 |
| 4 La réflectométrie laser in-situ | 73 |
| 4.1 Introduction | 73 |
| 4.2 Caractérisations in-situ de la croissance épitaxiale | 75 |
| 4.2.1 Le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) | 75 |
| 4.2.2 L'ellipsométrie | 76 |
| 4.2.3 La Réflectance Anisotrope Spectroscopique (RAS) ou RDS | 77 |
| 4.2.4 L'interférométrie | 77 |
| 4.2.5 Conclusion | 78 |
| 4.3 Approche théorique du signal de réflectométrie in-situ | 79 |
| 4.3.1 Rappel : réflectivité des couches minces | 79 |
| 4.4 Réflectivité in-situ d'un échantillon pendant la croissance | 82 |
| 4.5 Cas d'une couche transparente | 84 |
| 4.6 Cas d'une couche absorbante | 85 |
| 4.7 Cas d'un empilement de couche quelconque | 87 |
| 4.8 Principe de la mesure | 88 |
| 4.8.1 Le contraste | 88 |
| 4.8.2 La périodicité | 89 |
| 4.9 Conclusion | 91 |
| 4.10 Description du dispositif expérimental | 93 |
| 4.10.1 Le montage | 95 |
| 4.10.2 Problèmes liés à l'implantation d'un outil in-situ dans un réacteur EPVOM | 96 |
| 4.10.2.1 Le problème du "corps noir" | 97 |
| 4.10.2.2 Le problème de précession du suscepteur | 99 |
| 4.10.2.3 Le problème de l'obscurcissement des parois du réacteur | 99 |
| 4.10.2.4 Les autres sources de bruits | 100 |
| 4.10.3 Méthode d'exploitation du signal de réflectométrie | 101 |
| 4.10.3.1 La méthode du repérage des extrema | 101 |
| 4.10.3.2 La méthode du fit | 103 |
| 4.11 Critère d'épaisseur et choix de la longueur d'onde | 104 |
| 4.12 Etalonnage de la réflectométrie | 107 |
| 4.12.1 Principe de l'étalonnage | 107 |
| 4.12.2 Choix d'une structure d'échantillon et choix de la méthode de caractérisation ex-situ | 108 |
| 4.12.3 Cas du repérage des extrema | 108 |
| 4.12.4 Précision sur mesure de l'indice | 108 |
| 4.13 Calibration à 1.32 μm | 111 |
| 4.14 Calibration aux longueurs d'onde visible | 112 |
| 4.15 Exemple de la calibration de l'indice d'AlAs et de GaAs à 514 nm | 116 |
| 4.16 Indices effectifs et gamme de mesure d'épaisseur in-situ | 118 |
| 4.17 Précision de la mesure d'épaisseur réflectométrie | 119 |
| 4.18 Conclusion | 120 |

4 La réflectométrie laser in-situ

4.1 Introduction

Les épitaxieurs EPVOM attendent toujours avec une certaine impatience (mêlée d'un peu d'appréhension) la découverte de l'échantillon qui vient de croître : "Alors, comment est la plaque?" Et beaucoup d'expérimentateurs chevronnés donneraient cher pour assister au moins une fois, à la croissance vue de l'intérieur du réacteur (fig.4.1).

La mesure in-situ procède de cette démarche avec peut-être des motivations scientifiques mieux définies. L'intérêt évident de la mesure in-situ est de pouvoir extraire des informations **pendant la croissance**. En plus de la propriété temps-réel, l'outil in-situ possède une autre qualité, car il peut servir aussi à étalonner les conditions de croissance.

Ces propriétés ont suscité le développement d'outils in-situ pour la compréhension des mécanismes de croissance et (ou) du contrôle en temps réel de la croissance.

L'étude des mécanismes de croissance n'est pas systématique sur un bâti, mais fait plutôt l'objet d'études ponctuelles, car la mise en oeuvre de ce type de technique in-situ est quelque fois lourde. C'est vrai en particulier dans le cas des bâtis EPVOM où l'utilisation du bâti est exclusivement consacrée aux besoins de l'étude.

La mesure in-situ pouvant servir d'étalonnage indépendant, elle est aussi mise à profit pour le contrôle de la croissance. Il est donc possible de contrôler la croissance sans connaître *a priori* les conditions de croissance ni leur évolution. Cette démarche est différente, et suppose une utilisation plus systématique de l'outil in-situ.

Il est bien entendu que chaque technique a sa propre spécificité, à laquelle correspond des qualités et des défauts. Mais toutes méthodes confondues, **la technique in-situ idéale ne modifie pour son implantation, ni la configuration du réacteur, ni les conditions standard de croissance.**

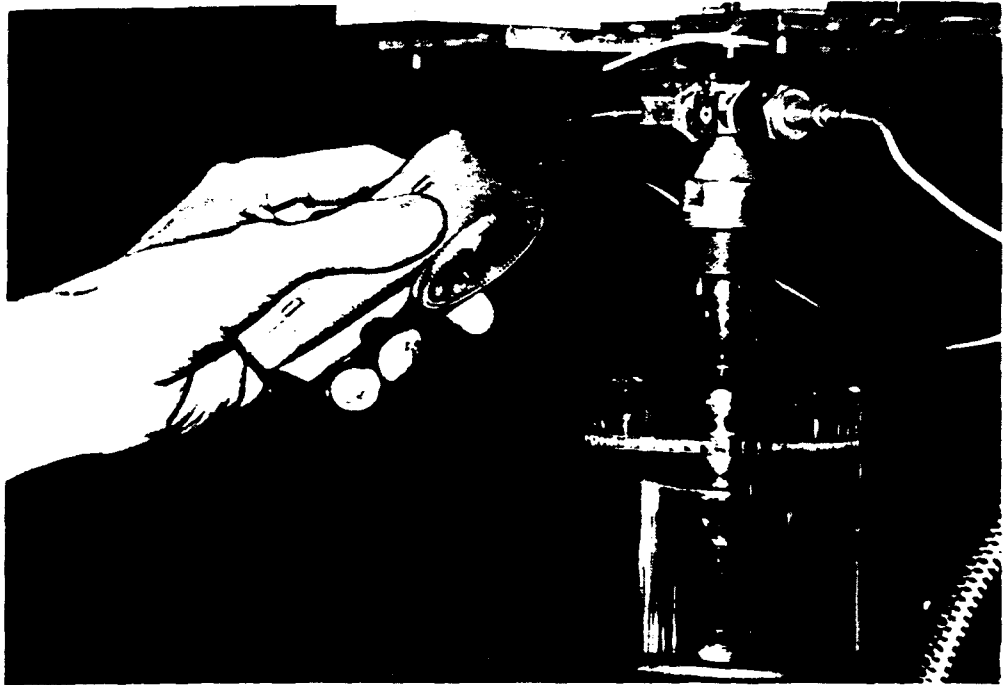


Figure 4.1 :

4.2 Caractérisations in-situ de la croissance épitaxiale

La technique EJM (Épitaxie par Jet Moléculaire) a bénéficié pour son développement de l'implantation quasi-systématique d'outils de caractérisation in-situ, tels que le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) ou encore le LEED (Low Energy Electron Diffraction). La pression relativement haute des réacteurs EPVOM n'autorise pas l'utilisation de la diffraction électronique. Les méthodes de caractérisation de la croissance EPVOM les plus répandues fonctionnent sur le principe d'une mesure optique.

4.2.1 Le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) :

Le RHEED est une méthode d'investigation de **surface**.

Son principe repose sur la diffraction d'un faisceau d'électrons de haute énergie ($\sim 5\text{keV}$) en incidence rasante sur la surface de l'échantillon en croissance. L'étude de l'image de diffraction permet de déduire des informations sur la structure cristallographique de la surface en croissance. La surface d'un monocristal covalent possède au même titre que le cristal massif une structure cristalline. Cette structure bidimensionnelle résulte de la disposition qu'adopte les atomes de la surface pour minimiser leur enthalpie libre. Dans certains cas, la symétrie de la structure de surface est différente de celle du cristal massif.

L'intensité diffractée en fonction du temps décrit une "sinusoïde" amortie. Une oscillation correspond à la croissance d'une monocouche cristalline. L'amortissement correspond à la disparition de la structure à deux dimensions adoptée par les atomes en début de croissance, au profit d'une structure de surface à 3 dimensions dont la "rugosité" détruit la cohérence des faisceaux diffractés.

L'observation n'est plus possible au-delà de quelques monocouches. Il faut alors interrompre la croissance et attendre la reconstruction de la surface pour observer de nouveau le signal diffracté.

Cette méthode est un outil précieux de l'EJM (et des autres techniques d'épitaxie sous vide), elle contribue largement à la compréhension des mécanismes de croissance, et sert à étalonner la vitesse de croissance de couches aussi fines que celles des puits quantiques. En revanche, elle est moins bien au contrôle de la croissance de couches épaisses, car la vitesse de croissance sur les premières monocouches est perturbé par des transitoires de début de croissance.

En raison de l'incidence rasante, la surface explorée est assez conséquente (environ 1 cm^2), avec le risque de moyenner d'éventuelles inhomogénéités d'épaisseurs.

Dans la pratique Les conditions normales de croissance qui permettent d'optimiser l'uniformité, sont modifiées pour faire la mesure. La rotation du susceptible est arrêtée car le signal est sensible à la direction cristallographique de la structure de surface. L'orientation

du porte substrat est différente de la position normale de croissance. Cette orientation est choisie pour être dans les conditions d'incidence rasante du RHEED et pour maintenir autant que possible l'uniformité de l'échantillon.

4.2.2 L'ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une technique de mesure optique couramment utilisée pour la caractérisation ex-situ des couches semiconductrices ou diélectriques. Elle a été transposée récemment comme technique de caractérisation in-situ de l'épitaxie[1][2].

"L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane." [3]

L'ellipsométrie se fait en lumière polarisée à une incidence voisine de celle de Brewster, pour les matériaux semiconducteurs l'angle d'incidence est d'environ 70°.

Pour un point de mesure, il y a deux grandeurs mesurées : le coefficient complexe de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence (r_p) et le coefficient complexe de réflexion pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (r_s). Le rapport de ces deux grandeurs permet de déduire deux informations sur la couche, l'épaisseur et la composition (ou l'indice).

L'ellipsométrie est une technique très précise de mesure d'épaisseur sur une gamme allant de la fraction de monocouche jusqu'à quelques microns. Appliquée au contrôle in-situ des couches, cette technique est très efficace. Elle souffre néanmoins pour cette application de plusieurs défauts. L'interprétation des résultats n'est pas immédiate et fait appel à de puissants programmes de simulation. Mais la puissance des ordinateurs aidant, le contrôle en temps réel de la croissance est maintenant possible[4].

L'application au réacteur EPVOM pose le problème de l'accès optique au réacteur. Des contraintes résiduelles dans les parois en silice du réacteur induisent une biréfringence parasite qui se superpose au signal ellipsométrique. Cette contrainte (et donc la biréfringence) évolue de façon imprévisible lorsque les parois sont chaudes. Finalement, il faut changer la configuration du réacteur en utilisant des accès optiques déportés pour les isoler de la chaleur dégagée par le suscepteur[5]. En revanche, la mesure ellipsométrique n'étant pas une mesure d'intensité, elle est peu sensible à l'obscurcissement des parois du réacteur par des dépôts. Rien ne s'oppose dans le principe de la technique à la rotation du suscepteur. Dans la pratique, le contrôle de l'angle d'incidence étant crucial pour l'interprétation des résultats, l'ellipsométrie n'admet aucune précession résiduelle de la rotation du suscepteur.

4.2.3 La Réflectance Anisotrope Spectroscopique (RAS) ou RDS ¹

La RDS est une technique d'investigation optique de **la surface**[6]. Elle fonctionne sur le même principe que l'ellipsométrie. A la différence de cette dernière, la mesure est faite à incidence normale, et la grandeur significative n'est plus le rapport des coefficients de réflexion (r_p et r_s), mais leur différence rapportée à leur somme.

A incidence normale la différence de réflectivité est en principe nulle pour un matériau isotrope. En fait, pendant la croissance et en particulier sur substrat orienté (001), il apparaît une forte anisotropie à la surface de l'échantillon responsable d'une forte variation du signal RDS. Cette anisotropie est attribuée à la différence d'absorption entre les liaisons chimiques orientées dans le plan [110] et celles orientées dans le plan [-110].

L'interprétation quantitative du signal RDS n'est pas facile. Le signal est très sensible au début de croissance des couches et permet ainsi de caractériser les interfaces[7]. La comparaison [8] dans une chambre EJM, du signal RDS avec le signal RHEED a beaucoup contribué à l'interprétation des résultats RDS. Dernièrement[9][10][11], la méthode RDS est apparue en force dans les réacteurs EPVOM, et contribue de façon efficace à l'étude des mécanismes de croissance de l'EPVOM.

Cependant, cette technique utilisant de la lumière polarisée souffre, des mêmes défauts que l'ellipsométrie. Il faut changer la configuration du réacteur pour éviter l'influence de la biréfringence parasite des parois. En revanche, si le contrôle de l'angle d'incidence est moins critique, la rotation du susceptible y est quand même délicate, car la mesure est sensible à l'orientation cristalline de l'échantillon.

4.2.4 L'interférométrie :

L'interférométrie laser, à la différence des deux autres méthodes optiques, est un moyen d'investigation en **volume** des couches. Son principe repose sur la mesure de l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par un échantillon. L'intensité réfléchie ou transmise est rapportée à l'intensité incidente pour déduire respectivement le module du coefficient de réflectivité ou de transmission. L'interférométrie est donc une mesure d'intensité.

La plupart des applications concernent uniquement la mesure de l'intensité réfléchie. La méthode prend alors le nom de réflectométrie. Dans ce registre, nous ferons la distinction entre la réflectométrie laser, qui sous entend l'utilisation d'une seule longueur d'onde, de la réflectométrie spectrale qui étudie la réflectivité en fonction de la longueur d'onde.

La réflectométrie ne donnant que le module de la réflectivité, il est difficile d'extraire plus d'une seule information de la couche étudiée. Mais l'interprétation des résultats est assez directe et ne réclame pas le renfort de programmes de calcul très puissants. Le dépouillement "manuel" est à la limite possible sur un simple enregistrement papier. Cette propriété est un atout pour contrôler la croissance en temps réel.

La mesure interférométrique est connue depuis longtemps. Elle est couramment utilisée comme outil in-situ pour le contrôle du dépôt de diélectriques[12][13]. Son apparition dans le domaine de la croissance épitaxiale est plus récent. SpringThorpe [14] a utilisé un équipement standard de pyrométrie dans une chambre de croissance MBE pour observer l'interférométrie en transmission d'un échantillon en croissance. La source de lumière était le rayonnement de corps noir du suscepteur. La longueur d'onde sélectionnée par le pyromètre était de $0.94\mu\text{m}$. Les autres applications sont en majorité des applications de réflectométrie laser utilisant la longueur d'onde 633 nm d'un laser HeNe [15][16][17][18].

En théorie la technique de réflectométrie peut s'implanter sans modification du réacteur, ni des conditions de croissance.

Le signal en incidence normale ne dépend pas de l'orientation du substrat. De ce point de vue, la rotation du suscepteur n'est pas un obstacle. Dans ce cas la polarisation de la lumière n'a pas d'influence, la biréfringence des parois du réacteur n'est donc pas un problème. En revanche, le principe reposant sur une mesure d'intensité, le rapport signal sur bruit est sensible à la valeur absolue du signal réfléchi. L'obscurcissement des parois du réacteur représente donc un obstacle majeur pour des observations de longue durée. La solution souvent adoptée consiste à balayer à l'aide d'un gaz neutre pour la croissance la surface interne de l'accès optique : c'est la solution dite "du backflow". Cette solution présente l'inconvénient de perturber les conditions d'écoulement des gaz, avec le risque de modifier des conditions optimales de croissance.

4.2.5 Conclusion :

Le choix d'une technique in-situ pour le contrôle de la croissance EPVOM et plus particulièrement de la croissance des structure Fabry-Pérot Non-Linéaires(FPNL) s'est porté sur la réflectométrie laser. Car cette technique présente l'avantage d'être quantitative, elle permet d'envisager la mesure des épaisseurs de couche sur une large gamme.

L'interprétation relativement simple des résultats facilite son utilisation au quotidien et la mise en oeuvre d'un contrôle en temps réel de la croissance.

4.3 Approche théorique du signal de réflectométrie in-situ :

4.3.1 Rappel, réflectivité des couches minces :

Hypothèses :

L'onde est supposée plane et monochromatique, de longueur d'onde dans le vide λ . Les couches sont supposées isotropes, non-magnétiques ($\mu=1$), et de densité de charges nulle. L'espace est repéré par un repère orthonormé direct dont l'origine est dans le plan de la surface du substrat. L'axe des z est orienté positivement dans le sens de la croissance. La dépendance temporelle du champ est de la forme :

$$\vec{\varepsilon} = \vec{E} \exp(-i\omega t)$$

ω est la pulsation de l'onde.

Pour cette convention, la partie imaginaire de l'indice est un nombre positif.

Le calcul de la réflectivité est considéré dans le cas d'une onde en incidence normale sur le plan de l'échantillon.

Notations :

$\tilde{n} = n + i k$: indice complexe de la couche.

n : indice de réfraction de la couche.

k : coefficient de d'extinction de la couche.

$e(t)$: épaisseur de la couche en croissance.

δ : déphasage introduit par la traversée de la couche.

Φ : Phase complexe.

α : coefficient d'absorption.

avec :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n} e$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} k$$

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n$$

$$\Phi = \exp(2i\delta)$$

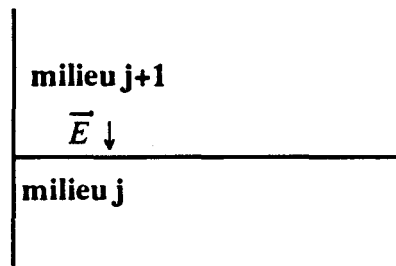


figure 4.2 : Schéma du dioptre $j+1,j$.

- $r_{j+1,j}$: coefficient de Fresnel du dioptre $j+1,j$ (fig.4.2) :

$$r_{j+1,j} = \rho_{j+1,j} \exp(i\psi_{j+1,j}) = \frac{\tilde{n}_{j+1} - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_{j+1} + \tilde{n}_j} \quad 4.1$$

- $R_{j+1/j/0}$ est la réflectivité complexe d'un échantillon comportant j couches comprises entre les deux milieux semi-infinis $j+1$ et 0 (fig.4.4a). Par convention le milieu interne d'un empilement sera noté 0 , et le milieu externe d'un empilement comportant j couches sera noté $j+1$:

$$R_{j+1/j/0} = |R_{j+1/j/0}| \exp(i\Delta) \quad 4.2$$

où $|R_{j+1/j/0}|$ est le module de réflectivité et Δ la phase complexe de réflectivité.

a) Coefficient de réflectivité d'une couche simple comprise entre deux milieux semi-infinis :

Le milieu traversé par le faisceau incident est appelé "milieu externe", ici le milieu 2. L'autre milieu semi-infini en l'occurrence le milieu 0, est le "milieu interne"(fig.4.3).

La réflectivité complexe de cet échantillon s'exprime, d'après les notations adoptées (4.2) comme suit :

$$R_{2/1/0} = |R_{2/1/0}| \exp(i\Delta) = \frac{r_{21} + \Phi_1^2 r_{10}}{1 + \Phi_1^2 r_{21} r_{10}} \quad 4.3$$

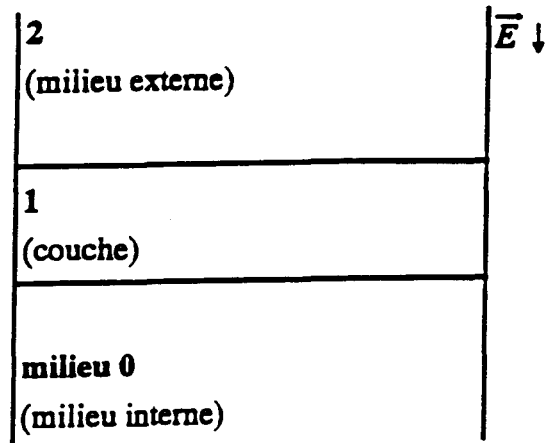
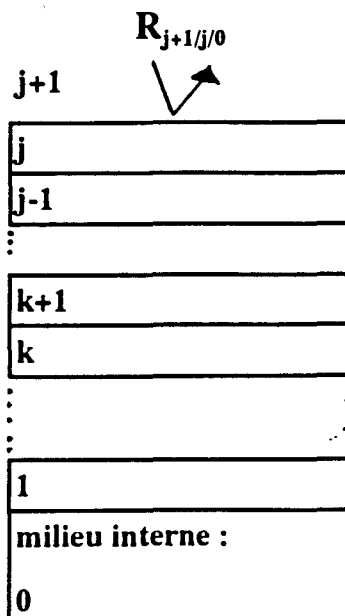
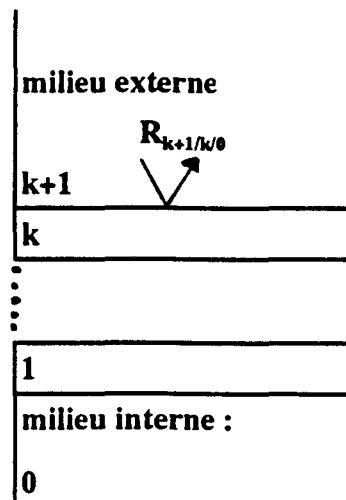


Figure 4.3 : Schéma d'une couche comprise entre deux milieux semi-infinis.

milieu externe



a) Structure entière



b) Principe du calcul de la réflectivité au rang K :
 - le milieu $K+1$ est assimilé à un milieu externe fictif.

b) Empilement quelconque comportant j couches comprises entre deux milieux semi-infinis :

Il existe plusieurs formalismes pour décrire la propagation d'une onde optique dans un multicouche. Le plus répandu est certainement le formalisme matriciel mis au point par F. Abélés[19]. Un autre formalisme repose sur l'expression de la réflectivité sous une forme récurrente[20]. Il présente peut être l'avantage d'être bien adapté à la programmation d'un calcul informatique. Suivant la notation adoptée, $R_{j+1/j0}$ s'exprime en fonction de $R_{j/j-10}$ en utilisant une relation récurrente qui est une forme généralisée à l'ordre j de la réflectivité d'une seule couche :

$$R_{j+1/j0} = \frac{r_{j+1,j} + \Phi_j^2 R_{j/j-10}}{1 + r_{j+1,j} \Phi_j^2 R_{j/j-10}} \quad 4.4$$

La réflectivité de tout un échantillon se calcule de proche en proche, en calculant à chaque itération la réflectivité intermédiaire $R_{k+1/k0}$. $R_{k+1/k0}$ est en quelque sorte une réflectivité interne à l'échantillon, car la couche k+1 de l'itération suivante est considérée comme un milieu externe fictif. Le calcul est terminé lorsque ce milieu externe fictif devient le véritable milieu externe, soit donc le milieu j+1 (fig.4.4).

4.4 Réflectivité in-situ d'un échantillon pendant la croissance :

La réflectivité de l'échantillon en croissance est assimilable à celle d'un interféromètre de Pérot et Fabry (fig.4.5) dont l'épaisseur de la cavité varie. Dans cette analogie, les deux dioptrés constitués par l'interface atmosphère-du -réacteur/couche-en-croissance et l'interface couche-en-croissance/reste-de-l'échantillon jouent le rôle des deux miroirs et la couche en croissance celui de la cavité. Le module de la réflectivité est une fonction périodique de l'épaisseur optique, définie par le produit de l'indice et de l'épaisseur de la couche.

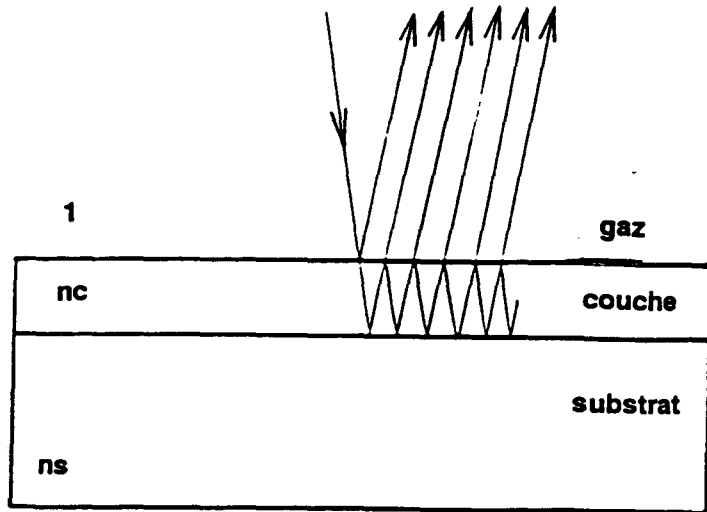


Figure 4.5 : schéma illustrant le principe de l'Interférométrie in-situ.

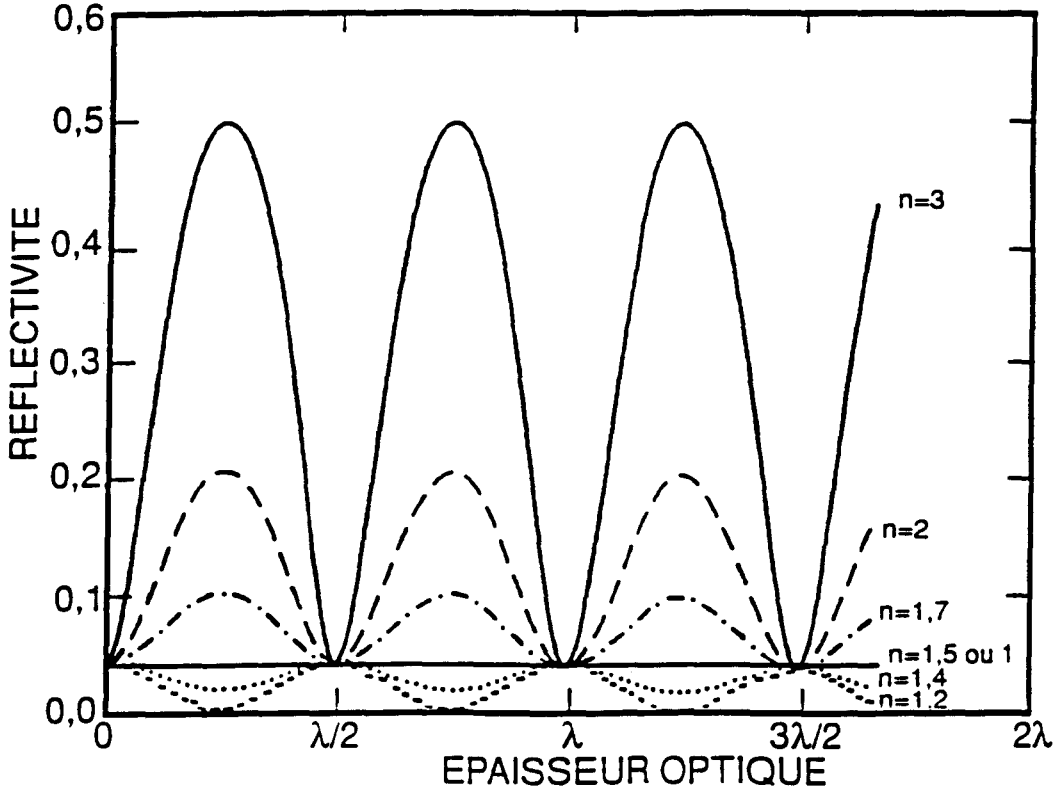


Figure 4.6 : réflectivité en fonction de l'épaisseur optique d'une couche pour différentes valeurs d'indices de réfraction. La couche est comprise entre l'air ($n=1,0$) et un substrat ($n=1,5$).

4.5 Cas d'une couche transparente :

La réflectivité complexe d'un empilement ne comportant qu'une seule couche est donnée par la formule (4.3):

$$R_{2/1/0} = |R_{2/1/0}| \exp(i\Delta) = \frac{r_{21} + \Phi_1^2 r_{10}}{1 + \Phi_1^2 r_{21} r_{10}} \quad 4.5$$

où 0,1,2 désignant respectivement le substrat, la couche, et l'atmosphère du réacteur.

avec :

$$|R_{2/0}|^2 = \frac{\rho_{21}^2 + \rho_{10}^2 + 2\rho_{21}\rho_{10} \cos(\psi_{10} - \psi_{21} + 2\beta_1 e)}{1 + \rho_{21}^2 \rho_{10}^2 + 2\rho_{21}\rho_{10} \cos(\psi_{21} + \psi_{10} + 2\beta_1 e)} \quad 4.6$$

$$\tan \Delta_{2/0} = \frac{\rho_{10}(1 - \rho_{21}^2) \sin(2\beta_1 e + \phi_{10}) + \rho_{21}(1 - \rho_{10}^2) \sin \phi_{21}}{\rho_{10}(1 + \rho_{21}^2) \cos(2\beta_1 e + \phi_{10}) + \rho_{21}(1 + \rho_{10}^2) \cos \phi_{10}} \quad 4.7$$

avec dans le cas d'un matériau transparent :

$$\beta = 2\pi n / \lambda \quad 4.8$$

En conséquence, la réflectivité passe par un extremum chaque fois que l'épaisseur optique est égale à $M\lambda/4$ (où M est un entier). La période est donc $\lambda/2$. La figure (4.6) représente les oscillations de réflectivité pour différentes valeurs d'indice de réfraction de la couche.

Deux cas se présentent :

- Si $ne = (2M + 1)\lambda/4$:

$$|R|^2 = \frac{(n_2 n_0 - n_1^2)^2}{(n_2 n_0 + n_1^2)^2} \quad 4.9$$

- Si $ne = 2M\lambda/4$:

$$|R|^2 = \frac{(n_2 - n_0)^2}{(n_2 + n_0)^2} \quad 4.10$$

où n_0, n_1, n_2 , sont respectivement les indices du substrat, de la couche et du milieu externe.

Sur la figure (4.6) :

- La réflectivité pendant la croissance reste celle du substrat, si l'indice de la couche est celui du substrat ou celui du milieu externe (en l'occurrence l'air).

- La réflectivité est aussi égale à la réflectivité du substrat chaque fois que l'épaisseur optique vaut $ne = 2k\lambda/4$. Quand cette condition est remplie, l'indice optique de la couche n'apparaît d'ailleurs plus dans l'expression de la réflectivité (4.10). Cette propriété signifie que la croissance d'une épaisseur optique multiple de $\lambda/2$ ne contribue pas à la réflectivité de l'échantillon.

- Quand l'épaisseur optique vaut $ne = (2M + 1)\lambda/4$, la réflectivité passe par un extrémum dont la nature (minimum ou maximum) dépend du signe de l'expression $(n_2n_0 - n_1)$ (4.9). Dans le cas où le milieu externe est l'air $n_0=1$:

- Si l'indice de la couche est **inférieur** à l'indice du substrat, les extrema sont des minima.

- Si l'indice de la couche est **supérieur** à l'indice du substrat, ces extrema sont alors des maxima.

Il faut remarquer au passage que pour des matériaux transparents, la condition (4.9) prévoit une réflectivité nulle lorsque $n_1 = \sqrt{n_0n_2}$. Cette propriété est mise à profit pour la réalisation de couches anti-réfléchissantes.

- Le contraste de réflectivité est d'autant plus grand que la différence d'indice est grande. Si l'indice de la couche est identique à celui du substrat, il n'y a plus de contraste de réflectivité.

4.6 Cas d'une couche absorbante :

L'expression générale de la réflectivité complexe demeure la même :

$$R_{21/0} = |R_{21/0}| \exp(i\Delta) = \frac{r_{21} + \Phi_1^2 r_{10}}{1 + \Phi_1^2 r_{21} r_{10}} \quad 4.11$$

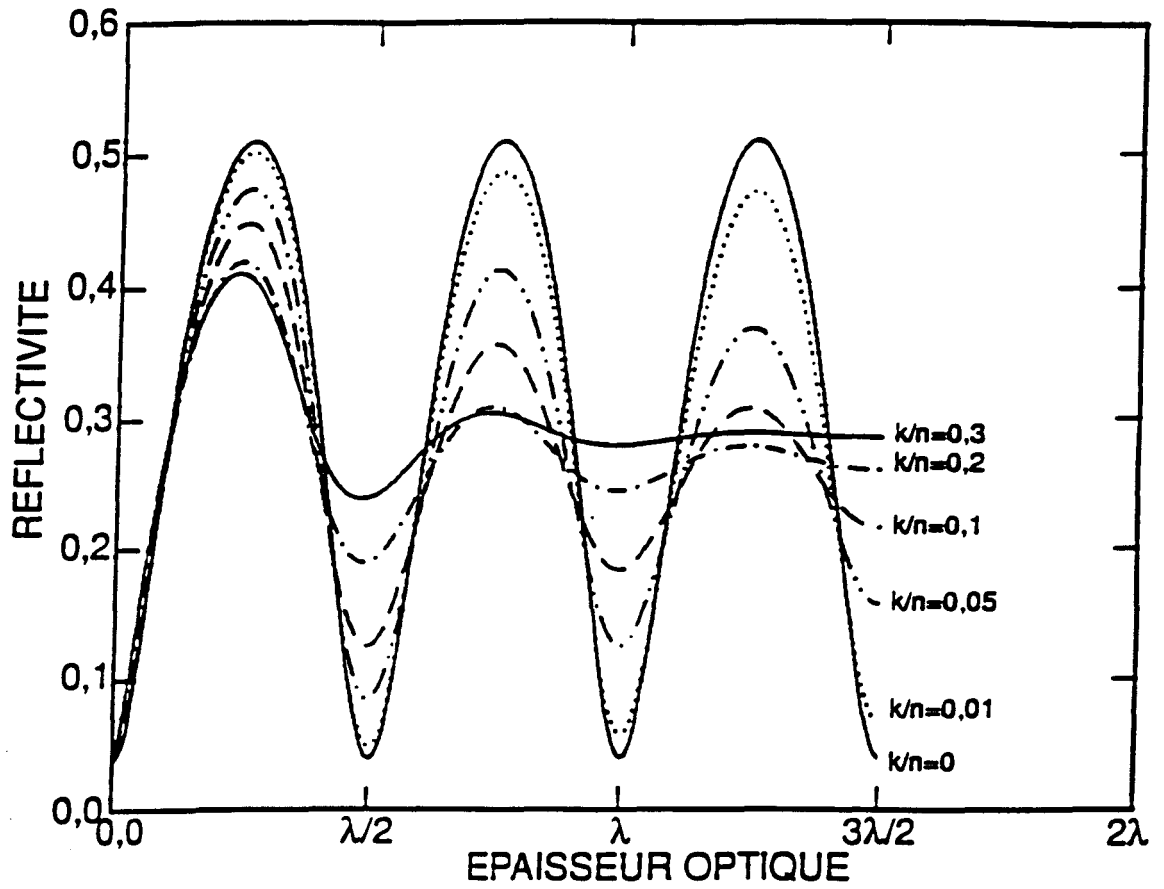


Figure 4.7 : réflectivité en fonction de l'épaisseur optique pour différentes valeurs de k/n .

Mais le coefficient d'absorption apparait dans l'expression du module et de l'argument de la réflectivité complexe :

4.12

$$|R_{2/10}|^2 = \frac{\rho_{21}^2 + \rho_{10}^2 \exp(-4\alpha e) + 2\rho_{21}\rho_{10} \exp(-2\alpha e) \cos(\psi_{10} - \psi_{21} + 2\beta_1 e)}{1 + \rho_{21}^2 \rho_{10}^2 \exp(-4\alpha e) + 2\rho_{21}\rho_{10} \cos(\psi_{21} + \psi_{10} + 2\beta_1 e)}$$

$$\tan \Delta_{2/10} = \frac{\rho_{21}(1 - \rho_{10}^2) \exp(-4\alpha e) \sin \psi_{21} + \rho_{10}(1 - \rho_{21}^2) \exp(-2\alpha e) \sin(2\beta_1 e + \psi_{10})}{\rho_{21}(1 + \rho_{10}^2) \exp(-4\alpha e) \cos \psi_{10} + \rho_{10}(1 + \rho_{21}^2) \exp(-2\alpha e) \cos(2\beta_1 e + \psi_{10})} \quad 4.13$$

Dans le cas de couches absorbantes, la réflectivité devient une fonction pseudopériodique amortie (fig.4.7). En comparaison avec un matériau transparent, l'apparition du premier extrémum se produit pour une épaisseur optique. Lorsque l'épaisseur augmente, il y a de moins en moins de lumière qui participe aux interférences. A la limite lorsque $e \gg 1/\alpha$, la lumière est totalement absorbée par la couche, la réflectivité tend alors vers une constante : la réflectivité du dioptre atmosphère/couche. Tout contraste de réflectivité disparaît alors.

4.7 Cas d'un empilement de couche quelconque :

La formule de récurrence (4.4) indique que du point de vue de la réflectométrie, un empilement quelconque de couches sur un substrat est entièrement défini par son module de réflectivité et le déphasage qu'il introduit à la réflexion. Un tel empilement se comporte donc comme un substrat fictif. La croissance d'une nouvelle couche sur l'empilement peut alors se ramener au cas d'une seule couche sur un substrat.

Rappel de l'expression 4.4 :

$$R_{j+1/j0} = \frac{r_{j+1,j} + \Phi_j^2 R_{jj-10}}{1 + r_{j+1,j} \Phi_j^2 R_{jj-10}}$$

La formule 4.4 s'applique dans le cadre d'un calcul a posteriori de l'empilement. En effet, elle permet de calculer de proche en proche la réflectivité, mais en considérant à chaque étape de calcul, la dernière couche comme le milieu externe. Dans le cas de la réflectivité d'un échantillon en croissance, le milieu externe est **toujours l'atmosphère du réacteur**. Pour la mesure in-situ, le système ne se comporte pas comme un empilement auquel une couche est ajoutée, mais plutôt comme un système dans lequel une couche est insérée entre l'atmosphère du réacteur et le reste de l'empilement.

Pour utiliser cette expression, dans le calcul de la réflectivité de la couche en croissance j , il faut être capable d'exprimer la réflectivité des $j-1$ couches calculée dans le milieu j , notée

$R_{j\bar{j}-1/0}$, en fonction de la réflectivité des $j-1$ couches calculée dans le gaz notée $R_{a\bar{j}-1/0}$. La relation qui relie $R_{j\bar{j}-1/0}$ à $R_{a\bar{j}-1/0}$ est donnée par l'équation (4.14). Une méthode astucieuse pour relier ces deux expressions consiste à faire tendre l'épaisseur de la couche $j+1$ vers zéro dans l'expression de la réflectivité $R_{a\bar{j}+1/0}$.

$$R_{a\bar{j}/0}(z \rightarrow 0) = R_{a\bar{j}-1/0} = \frac{r_{a,j} + \phi_j^2(z \rightarrow 0)R_{j\bar{j}-1/0}}{1 + r_{a,j}\phi_j^2(z \rightarrow 0)R_{j\bar{j}-1/0}} = \frac{r_{a,j} + R_{j\bar{j}-1/0}}{1 + r_{a,j}R_{j\bar{j}-1/0}} \quad 4.14$$

d'où

$$R_{j\bar{j}-1/0} = \frac{R_{a\bar{j}-1/0} - r_{a,j}}{1 - r_{a,j}R_{a\bar{j}-1/0}} \quad 4.15$$

Finalement, les réflectivités des couches mesurées in-situ se déduisent entre elles, en utilisant l'expression suivante :

$$R_{a\bar{j}/0} = \frac{r_{a,j} + R_{j\bar{j}-1/0}}{1 + r_{a,j}R_{j\bar{j}-1/0}} \quad 4.16$$

avec

$$R_{j\bar{j}-1/0} = \frac{R_{a\bar{j}-1/0} - r_{a,j}}{1 - r_{a,j}R_{a\bar{j}-1/0}} \quad 4.17$$

Cette relation de récurrence entre $R_{a\bar{j}/0}$ et $R_{a\bar{j}-1/0}$ est utilisée pour la simulation en temps réel d'une structure en croissance.

4.8 Principe de la mesure :

La mesure réflectométrique tire ces informations de la variation de la réflectivité avec l'épaisseur. Deux informations sont disponibles : le contraste et la périodicité du signal.

4.8.1 Le contraste :

Le contraste de réflectivité d'une couche peut se définir comme la différence $R_{\max} - R_{\min} / R_{\max} + R_{\min}$, où R_{\max} et R_{\min} sont respectivement les valeurs maximum et minimum de la réflectivité (4.9, et 4.10). Le contraste dépend de l'indice de la couche en croissance et de la phase de réflectivité de l'ensemble des couches qui précèdent. Connaissant la variation de l'indice de la couche en fonction de sa composition, la mesure du contraste permet en principe de déduire la composition d'un alliage. La méthode n'est pas simple à mettre en

oeuvre en pratique, car la mesure précise du contraste suppose une **mesure absolue de la réflectivité**. Ce type de mesure n'est pas favorisée dans l'environnement EPVOM car le dépôt sur les parois du réacteur affecte l'intensité des faisceaux incidents et réfléchis.

4.8.2 La périodicité

La mesure de la période en revanche ne dépend pas de la mesure absolue de la réflectivité. L'apparition des extrema traduit une variation périodique du déphasage optique δ . A cette variation du déphasage correspond la variation continue de l'épaisseur optique (ne). L'information contenue dans la périodicité est donc **une mesure d'épaisseur optique**. En supposant que l'indice optique est constant, il est possible de découpler l'épaisseur de l'indice. La réflectivité devient aussi une fonction périodique de l'épaisseur.

Mais le réflectogramme enregistré pendant la croissance représente la variation de la réflectivité en fonction du temps, et non en fonction de l'épaisseur. Ces deux grandeurs sont évidemment reliées entre elles par la vitesse de croissance $V(t)$.

$$e(T) = \int_0^T V(t) dt = \frac{\lambda}{2n} \quad 4.18$$

où T est la durée d'une oscillation.

En mesurant T et en connaissant l'indice de la couche, il est possible de déduire la valeur moyenne de la vitesse de croissance sur l'épaisseur $e(T)$:

$$\bar{V} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{2n} \quad 4.19$$

En mesurant la valeur moyenne de la vitesse de croissance entre deux extrema de réflectivité, la mesure in-situ est une mesure discrète de l'épaisseur dont le pas est égal à la fréquence d'apparition des extrema.

La valeur de la vitesse instantanée et la valeur de la vitesse moyenne sont confondues dans le cas où la vitesse de croissance reste constante. Le réflectogramme devient aussi une fonction périodique de du temps (fig.4.8).

Pour le contrôle en temps réel de la croissance d'une couche d'une épaisseur donnée, la connaissance de la vitesse de croissance nous permet de déduire par une simple règle de trois le temps de croissance nécessaire pour atteindre l'épaisseur visée. Le critère d'arrêt de croissance reste le temps mais la mesure in-situ nous permet "d'étalonner en temps réel le chronomètre de la croissance".

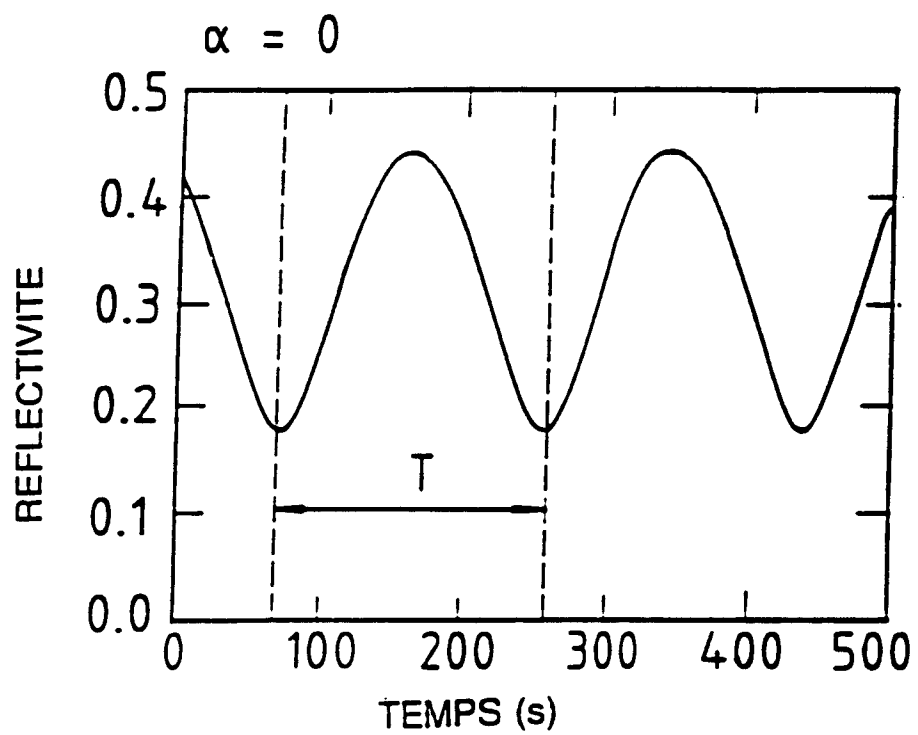


Figure 4.8 : réflectogramme d'une couche transparente.

Le principe du contrôle de la croissance qui découle de la mesure in-situ de la vitesse de croissance implique que nous ne désirons pas contrôler une épaisseur optique donnée, mais une épaisseur métallurgique. Cette démarche est différente de celle adoptée habituellement pour effectuer un véritable contrôle optique des couches déposées. Dans le cas du contrôle optique à proprement dit, "la longueur d'onde de contrôle" (λ_{ctrl}) est choisie de sorte que l'épaisseur optique visée soit un multiple de $\lambda_{ctrl}/4$. Cette méthode est appliquée avec succès pour la croissance des couches minces à base de diélectriques[21].

En revanche, cette méthode est difficilement applicable au contrôle de la croissance EPVOM. Car à la température de croissance le gap des matériaux semiconducteurs diminue avec pour conséquence de rendre absorbantes les couches aux longueurs d'onde de contrôle optiques (λ_{ctrl}).

De plus, le contrôle des épaisseurs métallurgique présente l'intérêt de ne pas être limité au contrôle de couches d'épaisseur optiques définies, mais peut s'appliquer à la croissance de structures quelconques. Cette caractéristique est intéressante pour l'épitaxie car les structures des composants sont en majorité définies par leurs épaisseurs métallurgiques.

4.9 Conclusion :

D'après la description théorique de la méthode, plusieurs évidences s'imposent :

1) La mesure d'une variation de réflectivité n'est possible que si il y a un contraste de réflectivité :

- Le contraste disparaît si l'indice de la couche en croissance est égal à celui de la couche précédente. En conséquence, la mesure in-situ d'une homoépitaxie ² est impossible.
- La disparition du contraste peut survenir lors de la croissance d'un matériau identique au substrat, si le déphasage introduit par les couches précédentes vaut $\pi/2$. Pour un tel déphasage, la réflectivité de l'empilement est égale à celle du substrat, le cas est donc identique à celui de l'homoépitaxie.
- Un manque de contraste survient aussi lorsque l'absorption dans le matériau est trop forte. Le contrôle des couches absorbantes est donc limité en épaisseur.

3) La mesure précise de l'épaisseur par la technique de réflectométrie pose plusieurs problèmes :

² L'homoépitaxie est la croissance, l'un sur l'autre de deux matériaux identiques.

- le choix d'une longueur d'onde laser adéquate.
- la connaissance de l'indice des couches en croissance.
- le choix d'une méthode pour extraire l'information du signal de réflectométrie.

4.10 Description du dispositif expérimental :

Si la technique de réflectométrie est relativement simple à mettre en oeuvre, il faut, pour en préserver l'intérêt respecter certains impératifs imposés par les besoins de la croissance. Dans cet esprit, l'implantation de la technique in-situ s'est faite en ayant comme objectif de ne modifier ni le réacteur, ni les conditions de croissance. A la difficulté d'installer dans ces conditions la réflectométrie, s'ajoutent des contraintes de montages imposées par l'environnement du réacteur :

- Le problème de l'encombrement de l'outil in-situ dans le peu d'espace libre autour du réacteur (fig.4.9).
- Le problème des contraintes de sécurité imposées par la proximité d'un réacteur EPVOM en silice contenant des produits dangereux.

Enfin pour atteindre l'objectif essentiel d'un contrôle in-situ des épaisseurs, il faut être capable, dans ces conditions, de mettre en oeuvre une technique optique de mesure fiable et précise.

Une première solution fut envisagée pour résoudre le problème de l'implantation de la réflectométrie. Il s'agissait de déporter la mesure à l'aide d'une fibre optique, par laquelle transitaient à la fois le faisceau incident et le faisceau réfléchi. Cette solution présentait l'avantage de réduire au maximum l'encombrement et de garantir un maximum de sûreté. De plus, l'émission et la détection se faisait sur une table optique garantissant les meilleures conditions optiques. Cette solutions fût abandonnées car le couplage du faisceau réfléchi avec la fibre était trop faible en raison de l'instabilité du système.

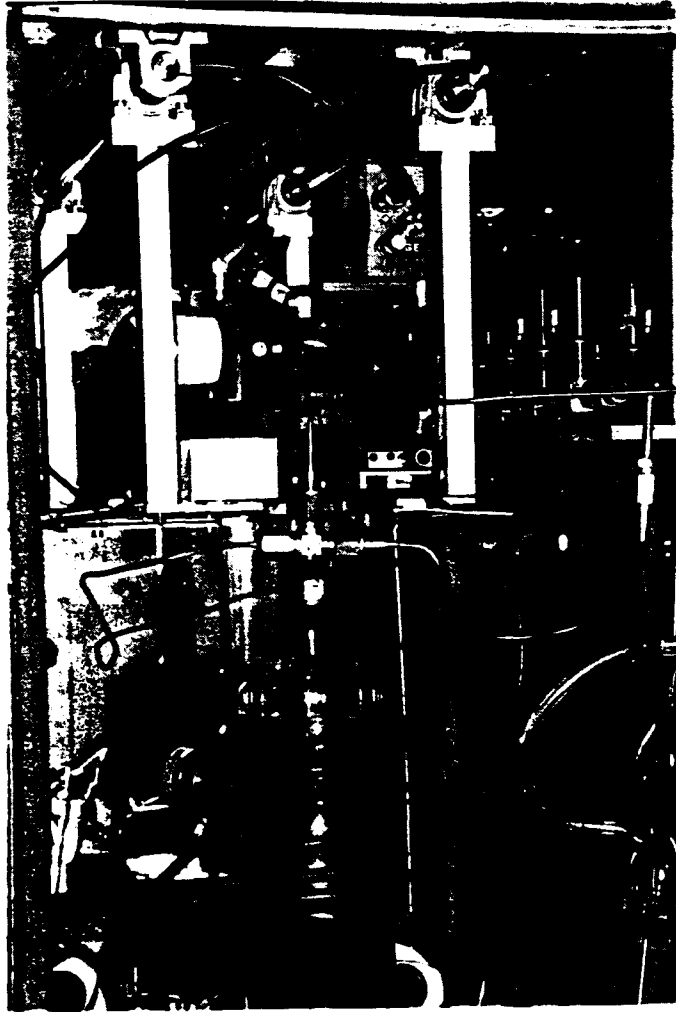


Figure 4.9 : photographie illustrant l'emcombement autour du réacteur.

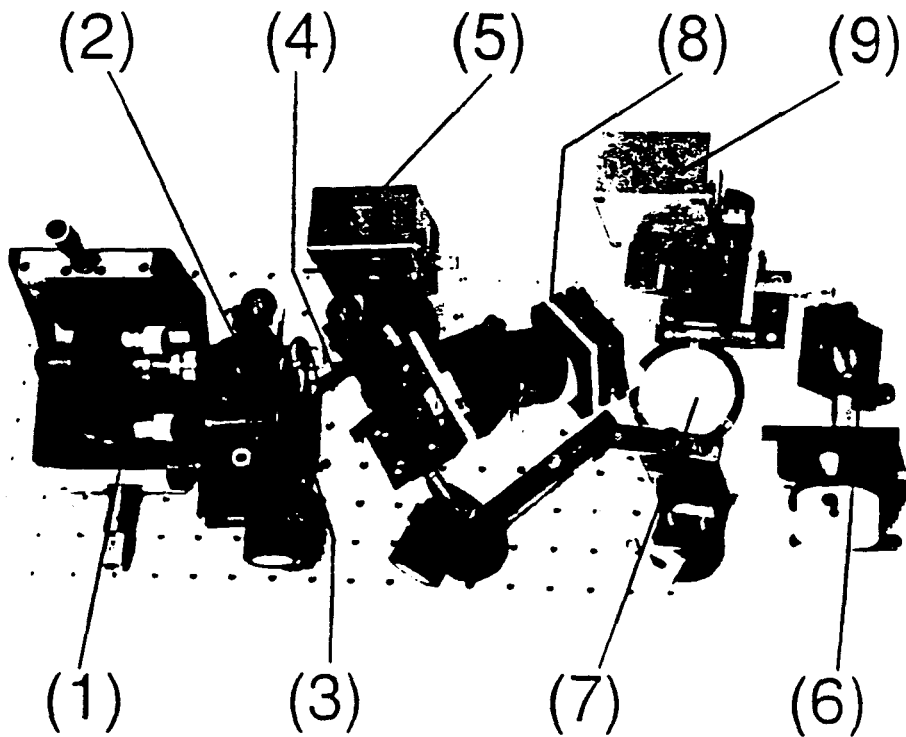
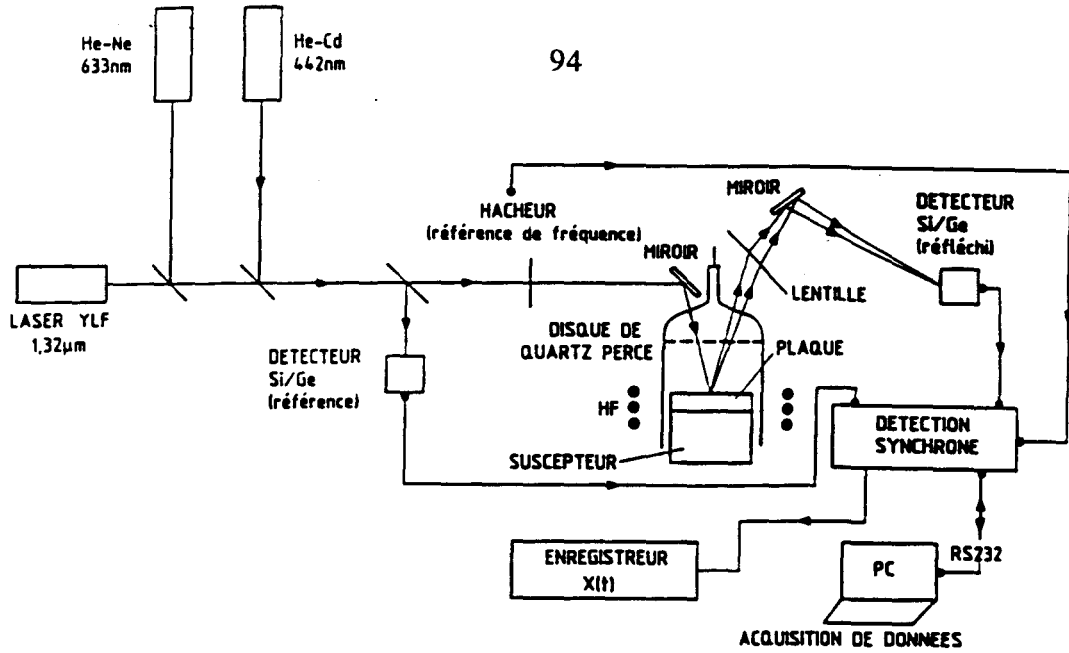


Figure 4.10a : schéma du montage optique servant à la mesure in-situ.

Figure 4.10b : photographie de la partie du montage située dans le bâti

(1) = laser YLF ($\lambda=1,32\mu\text{m}$)
 (2) = lame semi-réfléchissante servant au couplage du faisceau infrarouge et du faisceau visible.
 (3) = hacheur du signal.
 (4) = lame séparatrice pour la référence de puissance incidente.

(5) = "décteur Incident".
 (6) = miroir de renvoi du faisceau Incident.
 (7) = lentille.
 (8) = miroir de renvoi du faisceau réfléchi.
 (9) = "décteur réfléchi".

4.10.1 Le montage

Le montage adopté finalement est présenté sur la figure (4.10). Ce montage comporte trois parties : les sources laser, la détection, le traitement de l'information.

Les sources laser utilisées sont au nombre de quatre, et émettant toutes en continu :

- Un laser YLF émettant dans l'infrarouge, à une longueur d'onde de $1.32 \mu\text{m}$, avec une puissance maximale de 10 mW. La puissance utilisée pour cette application est d'environ 5 mW.
- Un laser HeNe utilisé dans le rouge à la longueur d'onde de 633 nm, avec une puissance de 15 mW.
- Un laser argon refroidi par air utilisé dans le vert à une longueur d'onde de 514 nm avec une puissance nominale de 40 mW.
- Un laser HeCd utilisé dans le bleu à une longueur d'onde de 442 nm avec une puissance de 5 mW.

La détection du signal est assurée par deux détecteurs identiques comprenant une photodiode Si/Ge : le "détecteur incident", le "détecteur réfléchi", consacrés respectivement à la détection du faisceau incident et du faisceau réfléchi. Ces deux photodiodes présentent la particularité de pouvoir détecter simultanément la lumière dans le domaine visible et dans le domaine infrarouge. Cette prouesse est réalisée en superposant une photodiode de silicium à une photodiode de germanium. Ce dispositif permet la détection sur les deux plages de mesures autorisées par le silicium et le germanium.

La chaîne de traitement du signal comporte un amplificateur à détection synchrone et son hacheur de signal (chopper). Le signal traité par la détection synchrone peut être stocké sur un support papier via un enregistreur, ou sur un support informatique via un ordinateur relié à la détection synchrone par une liaison série de type RS232. Pour l'acquisition du signal, l'ordinateur utilise deux logiciels. Le premier est le logiciel SR575 développé par le constructeur de la détection synchrone Stanford. Il sert uniquement à l'acquisition des données. Le deuxième logiciel développé par le CNET[22] a été conçu pour faire, en plus de l'acquisition du signal réflectométrique, sa simulation en vue du contrôle en temps réel de la croissance.

Le montage permet l'utilisation simultanée de deux longueurs d'onde au maximum , à condition que l'une des deux soit dans le domaine de l'infrarouge.

Les faisceaux sont couplés entre eux à la sortie des lasers par des lames semi-réfléchissantes. Le faisceau résultant est séparé en deux par une lame de verre. La partie réfléchie (environ 4% de l'intensité) est collectée par le détecteur "incident". Le signal à la sortie du détecteur est "le signal incident" et sert de référence de la puissance du laser. La partie de la transmise

par la lame de verre passe au travers du chopper. La fréquence de modulation sert de référence de fréquence au détecteur synchrone. Le faisceau après réflexion sur un miroir d'aluminium, passe au travers de la paroi du réacteur pour arriver au centre de l'échantillon avec une incidence de l'ordre de 5°. Le faisceau réfléchi par l'échantillon est collecté par une lentille, il est dévié ensuite par un autre miroir aluminium pour être finalement collecté par le "détecteur réfléchi". Le signal réfléchi est ensuite démodulé et amplifié par le détecteur synchrone. Afin d'éviter l'influence des fluctuations de puissance laser, le signal réfléchi est ensuite divisé par le signal incident.

Remarques :

- Les longueurs d'onde utilisées ne sont pas absorbées par les produits réactifs et ne vont pas participer au mécanisme de croissance. La croissance photo-assistée utilise des longueurs d'onde dans l'ultra-violet[23].
- Les puissances laser sur l'échantillon sont inférieures à 40 mW et restent raisonnables pour ne pas entraîner la surchauffe locale de l'échantillon. D'ailleurs, pour les conditions de croissance standard (régime de croissance limité par le transport de masse) la vitesse de croissance dépend peu de la température du substrat.
- L'angle d'incidence n'est pas nul, il est d'environ 5°. En toute rigueur, la période d'une oscillation de réflectométrie pour une incidence différente de la normale vaut :

$$T = \frac{\lambda}{2n \cos(\theta_r)} \quad 4.20$$

où θ_r est l'angle réfracté dans la couche en croissance, et n son indice de réfraction.

La relation de Snell-Descartes appliquée au dioptré air/couche-en-croissance donne :

$$\sin(\theta_i) = n \sin(\theta_r)$$

En prenant un indice pour les semiconducteurs d'environ 3.3 et pour un angle d'incidence d'environ 5°, l'expression $(1 - \cos(\theta_r))$ est de l'ordre de 4.10^{-4} . En conséquence, l'approximation d'une réflectivité mesurée à incidence normale est justifiée car l'indice des matériaux étudiés est relativement élevé.

4.10.2 Problèmes liés à l'implantation d'un outil in-situ dans un réacteur EPVOM :

Le choix de cette configuration de montage est le résultat de mises au point successives qui ont permis d'identifier et de résoudre des problèmes spécifiques à l'implantation d'un outil optique de mesure in-situ.

4.10.2.1 Le problème du "corps noir":

Les premières mesures du signal de réflectivité ont montré que l'intensité du signal mesuré par le détecteur "réfléchi" augmentait avec la température. Cette contribution lumineuse au signal de réflectivité est due au rayonnement de corps noir du susceptible. Le susceptible étant un bloc de graphite, il se comporte, en première approximation, comme un corps noir parfait. Le spectre d'émission d'un corps noir est très large. A la température de croissance de 720 °c, le maximum d'intensité est dans l'infrarouge autour de 2,9 μm [24]³, mais la couleur rouge-orangé du susceptible montre que la contribution lumineuse dans le spectre visible n'est pas négligeable.

L'intensité du rayonnement de corps noir contribue au signal réfléchi en y ajoutant une composante continue dont l'amplitude est non-négligeable devant celle de la partie modulée du signal de réflectométrie. L'information utile étant contenu dans cette modulation, la contribution du rayonnement de corps noir diminue considérablement le rapport signal/bruit. Il faut remarquer au passage que cet "offset" résulte de l'intégration de l'intensité du rayonnement de corps noir sur le spectre de réponse de la photodiode, mais aussi de l'intégration sur l'angle solide sous lequel le détecteur voit le susceptible. Le problème est accentué quand l'intensité du signal de réflectométrie est trop faible. Ce seuil minimum d'intensité pour chaque longueur d'onde est modulé par la sensibilité du détecteur.

Une solution consisterait à utiliser un filtre interférentiel pour chaque longueur d'onde. Ainsi l'amplitude du signal de réflectométrie serait filtré spectralement. La solution retenue est un amplificateur à détection synchrone complétée d'un hacheur de signal (chopper). Le signal est modulé dans une partie du montage à faible bruit par le chopper. La fréquence de modulation est transmise à la détection synchrone qui n'amplifie que la partie référencée à la fréquence du chopper. A la différence de la première solution évoquée, celle-ci présente l'avantage d'être compatible avec toutes les longueurs d'onde. De plus, ce traitement du signal n'est pas restreint au problème du corps noir, car il élimine toutes les autres sources de bruit susceptibles d'affecter le faisceau laser entre le chopper et le détecteur.

Toutefois, la détection synchrone n'est plus efficace dans deux cas : lorsque le détecteur est saturé par l'intensité lumineuse et lorsque le signal modulé est trop faible comparé à l'offset. Pour résoudre le premier problème il suffit de filtrer spatialement le rayonnement de corps noir en plaçant avant la lentille un diaphragme.

³ Formule empirique du calcul, pour une température donnée, de la longueur d'onde à laquelle l'intensité du rayonnement du corps noir est maximum à la température T(K) :

$$\lambda(\mu\text{m}) = 2900/T(K)$$

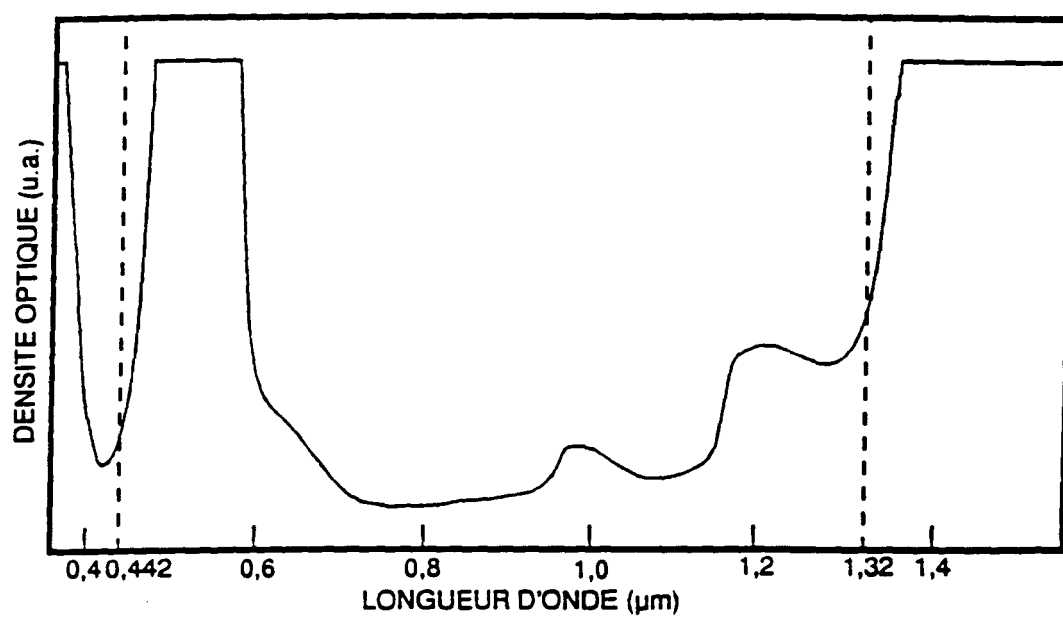


Figure 4.11 : spectre de transmission de la cuve de quartz remplie de KMnO_4 (2%).

Le second problème se produit uniquement pour la longueur d'onde du laser HeCd à 442 nm, pour laquelle la sensibilité du détecteur devient trop faible. Il est nécessaire de filtrer en longueur d'onde. Une solution originale consiste à utiliser comme filtre une cuve de spectroscopie en quartz remplie d'une solution aqueuse à 2% de KMnO_4 stabilisée en milieu acide (H_2SO_4). Le spectre de transmission de cette solution (fig.4.11) montre deux fenêtres de transmission, permettant l'utilisation simultanée de la réflectométrie à 1.32 μm et à 442 nm.

4.10.2.2 Le problème de précession du suscepteur :

Les premières mesures ont montré que le signal de réflectométrie était modulé à la fréquence de rotation du suscepteur.

Le suscepteur en graphite et son axe de rotation en alumine ne sont pas parfaitement ajustés, en conséquence la rotation du suscepteur est affectée d'un mouvement de précession. La normale au centre de l'échantillon décrit alors un cône caractéristique de ce type de mouvement. Le faisceau réfléchi décrit lui aussi un cône à chaque tour de suscepteur. La distance qui sépare le détecteur "réfléchi" de l'échantillon est telle que la section du cône est largement supérieure à la surface de détection de la photodiode. Pour une vitesse maximum de rotation de 300t/mn, la fréquence de passage du faisceau devant le détecteur est de 5Hz. La fréquence de coupure du détecteur étant bien plus élevée, le signal est modulé à la fréquence de rotation. La solution retenue consiste à réduire la section du cône à une taille inférieure à la surface de détection, en interposant une lentille entre le suscepteur et le détecteur. Malgré cette précaution, le signal est affecté d'une faible composante modulée à la fréquence de rotation du suscepteur.

Ce résiduelle de précession est éliminé à l'aide du détecteur synchrone qui moyenne le signal sur une seconde. La résolution temporelle de la mesure est donc limitée à 1s, soit pour une vitesse de croissance standard la résolution ultime sera supérieure à 5 Å.

4.10.2.3 Le problème de l'obscurcissement des parois du réacteur :

L'accès optique se fait par le sommet du réacteur, les faisceaux incidents et réfléchis traversent chacun la paroi du réacteur et une plaque percée de quartz, cette dernière étant une zone de dépôt d'arsenic (Cf. description du réacteur, chapitre II). Si ce dépôt est absorbant pour la longueur d'onde de réflectométrie, l'amplitude moyenne du signal réfléchi décroît exponentiellement au cours du temps. Pour une vitesse de dépôt constante, le décrétement exponentiel est proportionnel au double du coefficient d'absorption du dépôt pour la longueur d'onde testée.

En pratique, l'absorption par les parois du réacteur limite le temps d'observation du signal

de réflectométrie. A puissance égale ce temps diminue avec la longueur d'onde laser. A ce titre, la réflectométrie à $1.32 \mu\text{m}$ peut être considérée comme insensible aux dépôts d'arsenic, et permet une utilisation de l'outil in-situ pendant plusieurs heures de croissance. Sans utiliser la solution d'un backflow, il est difficile d'éviter de tels dépôts dans un réacteur à parois froides. Néanmoins, la géométrie verticale du réacteur est un atout, car comparée aux autres géométries, elle préserve relativement des dépôts l'accès optique situé à la verticale de l'échantillon.

Par ailleurs, l'implantation de la réflectométrie a bénéficié du système de nettoyage in-situ du réacteur (Cf. description du réacteur), dont la rapidité de mise en oeuvre permet de nettoyer, si nécessaire, l'accès optique entre chaque croissance.

La sensibilité du système de détection, renforcée par la détection synchrone, autorise une observation dans le visible de plusieurs heures, moyennant des puissances lasers acceptables. Une puissance de 40 mW pour le laser argon conduit à une observation de la réflectométrie à 514 nm d'environ 5 heures pour un débit d' AsH_3 de $12\text{cm}^3/\text{mn}$.

4.10.2.4 Les autres sources de bruits :

Les trois premières sources de bruit déjà évoquées représentent certainement des difficultés inévitables pour l'implantation d'une technique d'optique dans un réacteur EPVOM. Les sources de bruit suivantes sont plus anecdotiques mais n'en demeurent pas moins des limites pour la précision de la mesure in-situ. Ces perturbations se classent en deux catégories, les perturbations d'origine électromagnétiques, et les perturbations mécaniques.

Dans le registre des perturbations électromagnétiques, il faut citer la proximité d'un générateur de haute fréquence de grande puissance et de la spire d'induction qu'il alimente (Cf. Description du réacteur, chapitre II). Ces deux sources de rayonnement électromagnétiques agissent principalement sur l'électronique du boîtier des détecteurs. Il est difficile de se prémunir de ce rayonnement électromagnétique, car l'expérience montre que à une telle fréquence et pour une telle puissance, les blindages électromagnétiques sont quasi-inopérants.

Les perturbations d'origine mécanique proviennent des vibrations du moteur de l'extraction mécanique qui se transmettent au montage via le bâti. Ces vibrations ont pour conséquence de rendre instable le réglage des optiques.

4.10.3 Méthode d'exploitation du signal de réflectométrie :

Il existe deux approches distinctes de l'exploitation du signal de réflectométrie :

4.10.3.1 La méthode du repérage des extrema :

Pour cette méthode la vitesse de croissance est déduite de la mesure de la période du réflectogramme. Cette période est mesurée en pointant la position des extrema. Cette méthode s'applique aussi bien dans le cas d'un enregistrement du signal sur support papier ou que sur fichier informatique.

Sur un support papier, la difficulté consiste à apprécier avec précision la position de l'extrémum. Néanmoins, la méthode est couramment utilisée pour un dépouillement rapide des résultats. D'ailleurs, la simple observation du réflectogramme pendant la croissance permet souvent à l'oeil averti de dénoter une anomalie de croissance.

Sur support informatique, l'exploitation du signal bénéficie, pour repérer les extrema, de tous les outils de traitement de signal. Cela présente l'avantage d'utiliser des critères de repérage des extrema plus précis et plus systématiques. Néanmoins la recherche automatique d'un extrémum à l'aide d'une routine informatique n'est pas un problème trivial, car il est difficile de discerner un véritable extrémum de réflectivité, parmi les extrema secondaires provoqués par un signal bruité. La solution qui consiste à dériver le signal au voisinage d'un extrémum illustre bien le problème (Fig. 4.12).

La solution adoptée est une solution semi-automatique :

- L'utilisateur repère chaque extrémum, en le définissant par un intervalle de points centré sur celui-ci.
- Chaque intervalle est ensuite traité par un programme qui "fit" la portion de courbe sélectionnée avec un polynôme d'ordre 2, $y(t) = at^2 + bt + c$ (où a,b,c sont les paramètres à optimiser, t est le temps). Le programme calcule la valeur des coefficients en utilisant la méthode "des moindres carrés". Il rend la valeur du jeu de paramètres qui donne le meilleur fit et la variance associée à ce jeu de paramètres. L'abscisse de l'extrémum se déduit simplement de la dérivée par rapport au temps du polynôme, elle vaut $-b/2a$ (fig.4.13).

La méthode n'est pas rigoureusement automatique puisqu'elle oblige l'utilisateur à encadrer la zone de l'extrémum à repérer. Néanmoins, la part de subjectivité est moins importante que dans le cas du pointé. La détection de l'extrema est plus systématique, ainsi que l'erreur introduite par l'approximation parabolique.

Le choix de l'intervalle n'est pas critique. L'expérience montre qu'il suffit de prendre un nombre suffisant de points, qu'il y ait à peu près autant de points de part et d'autre de l'extrémum, et que l'intervalle soit compris entre les deux points d'inflexion.

Il est difficile de rendre cette méthode entièrement automatique, par exemple pour le contrôle

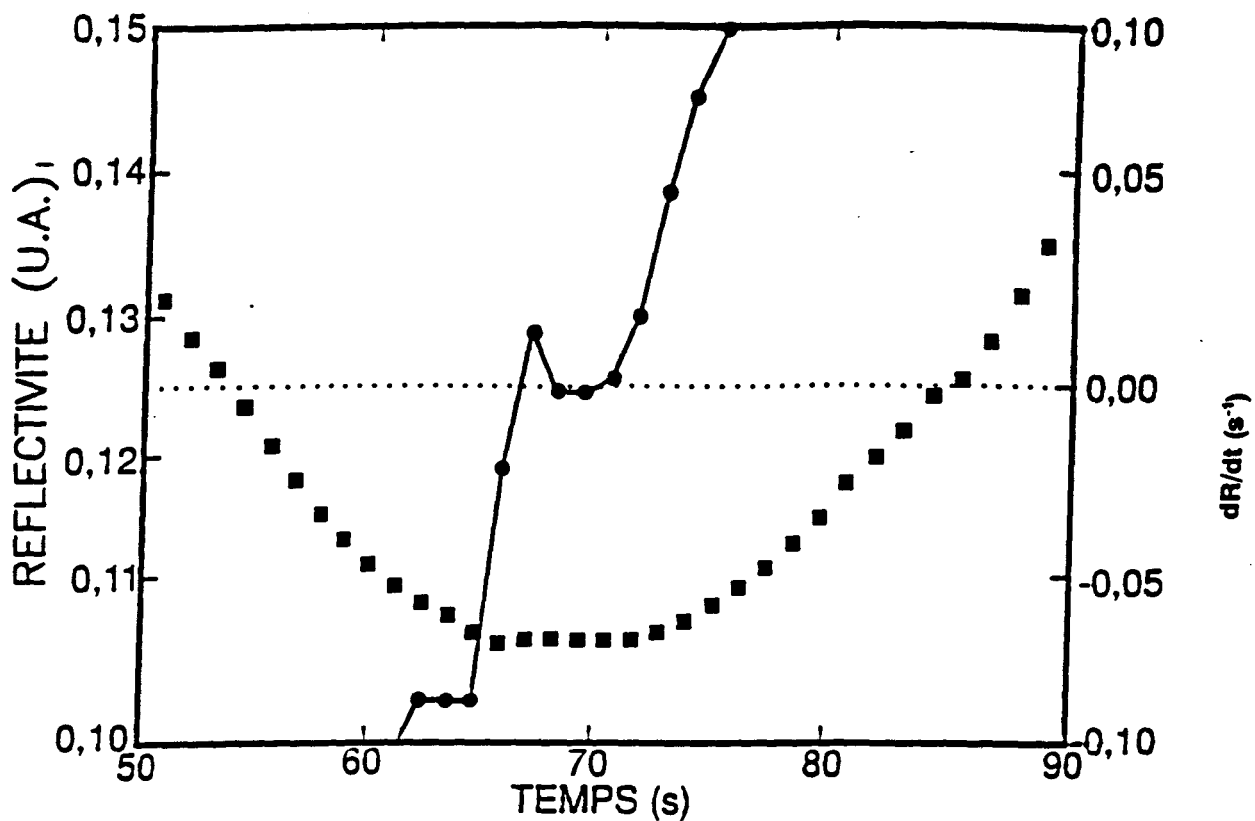


Figure 4.12 : réflectogramme expérimental au voisinage d'un minimum (■). Dérivée par rapport au temps (●).

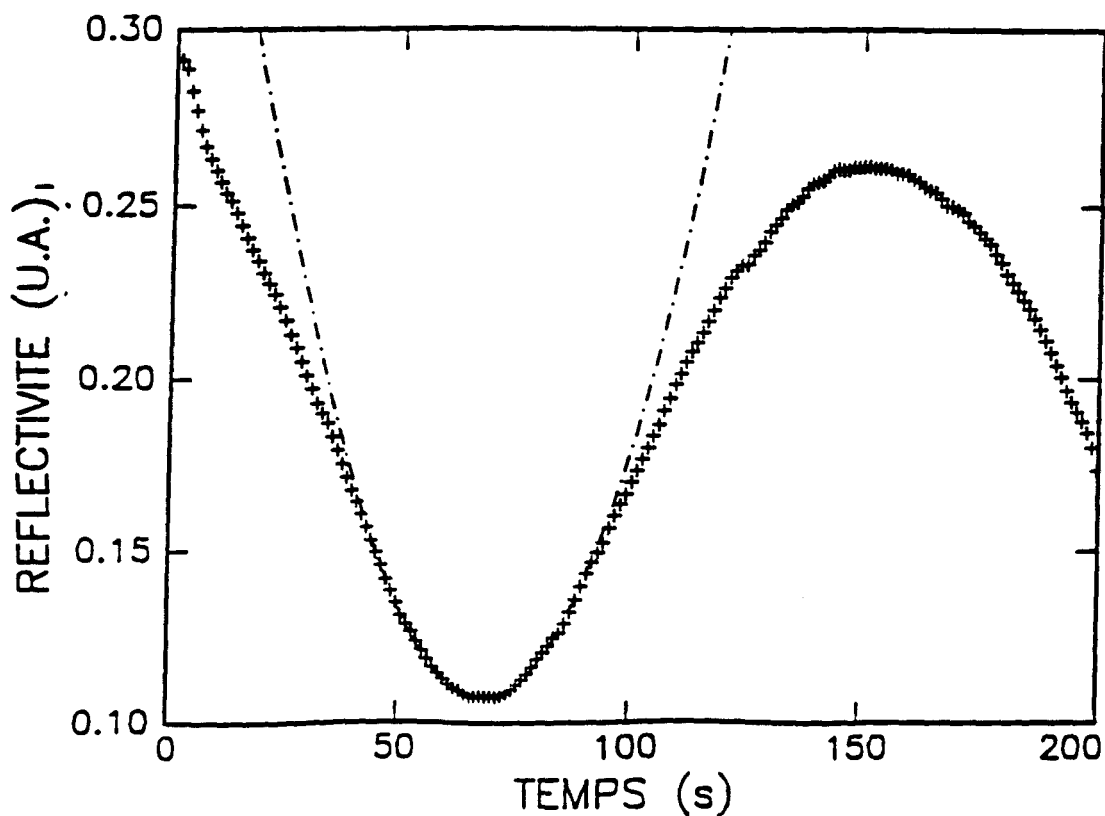


Figure 4.13 : utilisation d'une approximation parabolique pour le repérage d'un minimum.

en temps réel de l'épaisseur des couches. Cela supposerait une bonne anticipation de la position des extrema, donc une bonne connaissance a priori de la phase et de la vitesse de croissance au début de la croissance de chaque couche.

4.10.3.2 La méthode du fit :

Cette méthode est développée pour contrôler en temps réel la croissance. Le principe du contrôle de la croissance par ce procédé consiste à anticiper l'épaisseur optique via le comportement de la réflectivité de l'échantillon. Pour ce faire, la valeur de la réflectivité expérimentale est comparée à chaque instant à un modèle théorique de la réflectivité dont les paramètres sont ajustés pour que le modèle et le réflectogramme coïncident. Cette simulation en temps réel de la réflectivité calcule la valeur de tous les paramètres optiques de la couche en croissance, dont l'épaisseur optique. L'arrêt de la croissance intervient lorsque les propriétés calculées correspondent aux spécifications de départ. Le critère d'arrêt de croissance n'est donc plus une valeur a priori du temps de croissance, mais l'épaisseur optique réelle de la couche. L'avantage de la démarche est de tenir compte de façon intrinsèque des variations de vitesse de croissance pendant la couche.

Principe du programme :

Le principe du programme consiste, pour chaque échantillonnage de la courbe expérimentale, à trouver le bon jeu de paramètres pour lequel la fonction théorique correspond aux valeurs expérimentales. Le calcul de ce jeu de paramètres se fait de proche en proche en affinant les valeurs d'un jeu de paramètres courants. A cette fin, le programme évalue la qualité du fit pour le jeu de paramètres courant en calculant la valeur d'une fonction de mérite χ^2 :

$$\chi^2(a) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(t_i; a)}{\sigma_i} \right)^2 \quad 4.21$$

où y_i est la valeur expérimentale à l'instant t_i , σ_i , la déviation standard sur ces valeurs, N le nombre de valeurs expérimentales de l'échantillonnage., a représente le jeu de paramètres courants et $y=y(t_i, a)$ la valeur de la fonction théorique à l'instant t_i pour le jeu de paramètres courants. Le programme s'arrête pour le jeu de paramètres qui minimise la fonction de mérite. Le valeur des paramètres à chaque itération est calculé par l'algorithme de Levenberg-Marquardt[25], qui convient au traitement des modèles théoriques dont les paramètres ont une dépendance non-linéaire. Le modèle théorique utilisé dans le programme de fit comporte un jeu de six paramètres ajustables :

$$y(t, a) = a_1 \exp(-a_2 t) F(t, a_3, \dots, a_6) \quad 4.22$$

où F est le module de la réflectivité d'un empilement quelconque en croissance (4.16 et 4.17) :

$$R_{a/j/0} = \frac{r_{a,j} + R_{jj-1/0}}{1 + r_{a,j}R_{jj-1/0}} \quad 4.16$$

avec

$$R_{jj-1/0} = \frac{R_{aj-1/0} - r_{a,j}}{1 - r_{a,j}R_{aj-1/0}} \quad 4.17$$

L'indice a de la réflectivité fait référence au milieu externe, en l'occurrence l'atmosphère du réacteur.

a_1 est un coefficient de normalisation.

a_2 est le coefficient d'atténuation qui tient compte de l'absorption de l'arsenic sur les parois du réacteur.

a_3 est la vitesse de croissance.

a_4 est l'indice de réfraction de la couche en croissance .

a_5 est le coefficient d'extinction de la couche en croissance.

a_6, a_7 sont respectivement le module et l'argument de la réflectivité de l'échantillon au début de la croissance.

Avant de commencer la croissance, l'utilisateur définit :

- La longueur d'onde d'observation.
- La fréquence d'échantillonnage.
- La composition et l'épaisseur de chaque couche.
- Pour chaque première couche d'un même matériau de l'empilement, il définit la valeur a priori des paramètres ajustables, le nombre de paramètres courants, et l'ordre dans lesquels ces paramètres seront traités.

A la fin du programme, la valeur des différents paramètres courants est affichée ainsi que leurs écarts types.

4.11 Critère d'épaisseur et choix de la longueur d'onde :

Un point important de la mise en application de la réflectométrie in-situ est la connaissance de sa gamme de mesure des épaisseurs.

La périodicité du signal de réflectométrie contient l'essentiel de l'information sur l'épaisseur de la couche. La période du signal dépendant de la longueur d'onde et de l'indice à cette longueur d'onde, la gamme de mesure d'épaisseur dépendra donc de la longueur d'onde et de la nature du matériau. Il est évident aussi que cette gamme d'épaisseur va dépendre de la manière dont est extraite l'information (fit ou extrema), et de la résolution intrinsèque de l'appareillage utilisé pour la mesure.

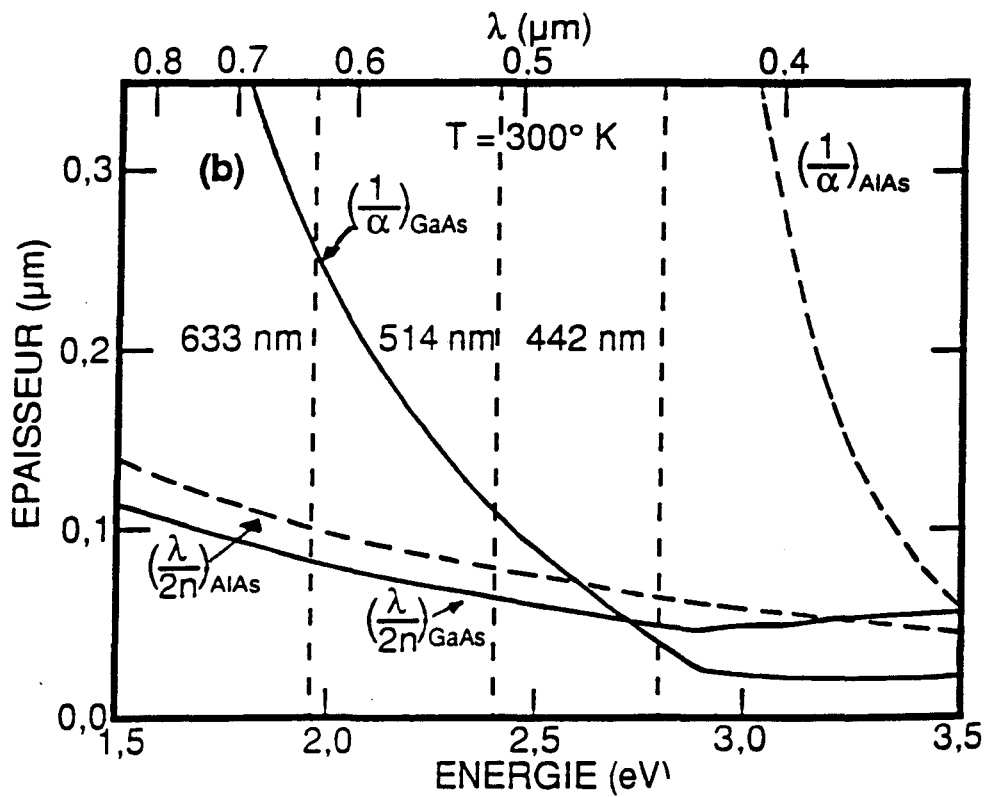
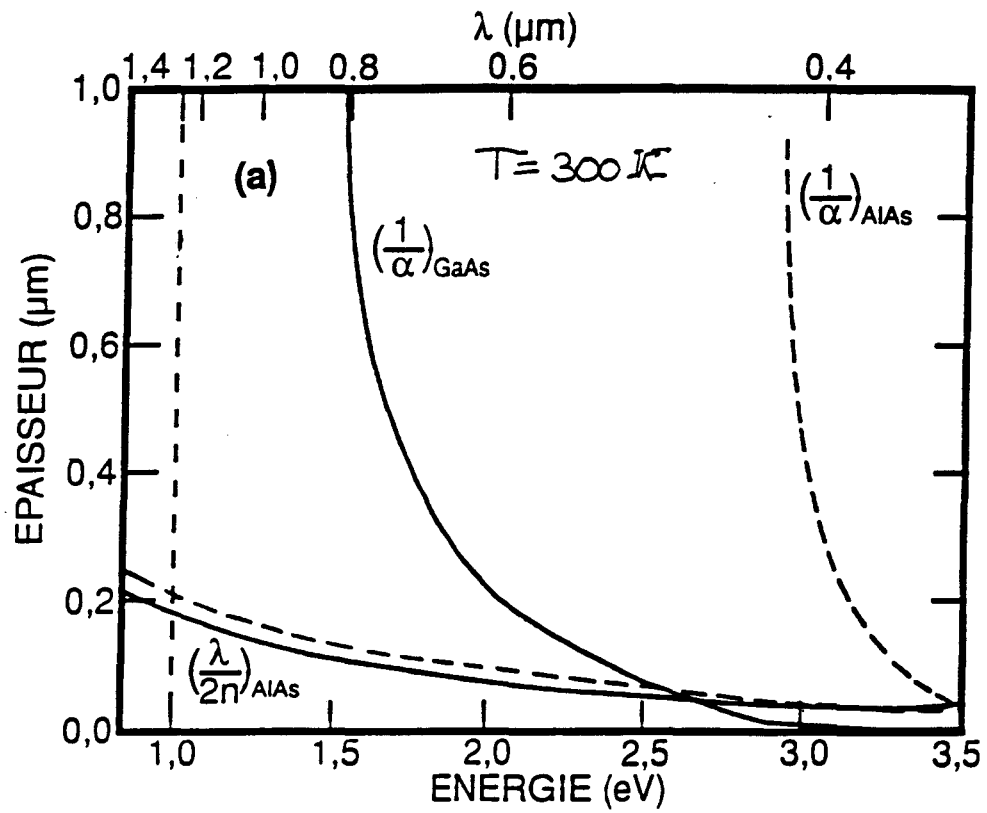


Figure 4.14a : évolution avec la longueur des critères de mesure à 300K de l'AlAs et du GaAs.

Figure 4.14b : détail de la figure 4.14a dans le spectre visible

En considérant que la méthode du repérage des extrema est la moins performante, il est possible de donner une valeur surestimée de la limite inférieure de la gamme de mesure des épaisseurs. Cette limite correspond à l'épaisseur nécessaire pour faire apparaître deux extrema successifs. Ces deux extrema sont séparés par une épaisseur égale à $\lambda/4n$, mais l'apparition du premier extremum dépend de la phase à la réflexion à "l'interface couche/reste de l'échantillon". Dans le cas plus défavorable, cette phase est légèrement inférieure à π , l'apparition du second extrema est alors retardée jusqu'à la croissance d'une épaisseur égale à $\lambda/2n$. La limite inférieure de la gamme de mesure est donc $\lambda/2n$, épaisseur garantissant deux extrema de réflectométrie.

Une limite supérieure se justifie uniquement dans le cas d'un matériau absorbant. L'amplitude des oscillations de réflectométrie diminue de façon quasi-exponentielle avec l'épaisseur pour ce type de matériau. La limite supérieure est atteinte lorsque l'épaisseur de la couche est telle que le contraste de réflectivité n'est plus suffisant pour faire une mesure précise. La précision de mesure dépendant beaucoup du dispositif expérimental, la définition théorique d'une valeur précise de la limite supérieure reste très subjective. En se contentant d'un ordre de grandeur, cette limite supérieure peut s'évaluer à l'inverse de l'absorption dans la couche : $1/\alpha$. En conclusion, la gamme d'épaisseur mesurable par réflectométrie est définie pour un matériau et pour une longueur d'onde donnée, par le critère suivant :

$$\frac{\lambda}{2n} \leq \text{épaisseur} \leq \frac{1}{\alpha}$$

4.23

La figure (4.14a) représente l'évolution de ce critère avec la longueur d'onde pour le GaAs et l'AlAs, les indices et le coefficient d'absorption des matériaux utilisés sont ceux mesurés par Aspnes [26] et Garriga [27].

Pour les matériaux étudiés, la résolution ultime est de l'ordre de 50 nm. Par conséquent, la réflectométrie ne permettra pas de mesurer des couches de taille quantique. En revanche pour une longueur d'onde où le matériau est transparent, il n'y a pas de limite supérieure à la gamme de mesure. C'est le cas en particulier, de la longueur d'onde 1.32 μm qui n'admet aucune limite supérieure pour le GaAs, ainsi que pour tous les alliages $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ dont le gap est encore plus grand. Par contre, la plus petite épaisseur appréciable par la mesure in-situ n'est que de 2000Å.

Pour caractériser des épaisseurs plus faibles, il faut avoir recours à de plus petites longueurs d'ondes (fig.4.14b). Mais la fenêtre d'observation des épaisseurs diminue rapidement avec

la longueur d'onde, en raison de l'absorption, et tout particulièrement pour le GaAs dont le gap est direct. A la limite dans le cas d'une longueur d'onde voisine de 442 nm, toute mesure d'épaisseur devient impossible.

4.12 Etalonnage de la réflectométrie :

L'épaisseur optique pendant la croissance peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur optique à température ambiante de la façon suivante :

$$ne = n_0 e_0 \left(1 + \frac{\delta n}{n_0} \right) \left(1 + \frac{\delta e}{e_0} \right) \quad 4.24$$

où

n_0 : indice du matériau à température ambiante.

e_0 : épaisseur de la couche à température ambiante.

n : indice à température de croissance.

e : épaisseur de la couche à température de croissance.

ΔT : différence de température entre la température de croissance et l'ambiante.

$$\delta n = n - n_0$$

$$\delta e = e - e_0 = \gamma \Delta T e_0$$

γ : coefficient de dilatation environ $\sim 10^{-6} \text{ T}^{-1}$ [28].

Pour déduire une valeur absolue de l'épaisseur de la couche à température ambiante, il faut connaître l'indice optique à la température de croissance.

A notre connaissance, aucune étude à ce jour ne mentionne, les indices de réfraction des alliages étudiés aux longueurs d'onde utilisées par la réflectométrie et pour une température de 720 °C ($\sim 1000 \text{ K}$). La solution retenue consiste à étalonner la mesure in-situ dans les conditions de croissance.

4.12.1 Principe de l'étalonnage :

L'étalonnage de la réflectométrie consiste à déterminer un indice de réfraction effectif, en comparant la mesure in-situ de l'épaisseur optique d'une couche avec la mesure ex-situ de son épaisseur. Ce procédé permet de s'affranchir d'une mesure absolue de l'indice de réfraction à la température de croissance.

$$n_{eff} = \frac{ne^*}{e_0} \quad 4.25$$

ne^* : épaisseur optique déduite de la mesure in-situ.

n_{eff} : indice de réfraction effectif de la couche pour une longueur d'onde et pour une température de croissance données.

Cependant pour que la méthode de calibration reste efficace, il faut :

- une mesure in-situ de l'épaisseur optique précise.
- une mesure ex-situ de l'épaisseur précise et absolue.

Ces deux dernières conditions sont réalisées en choisissant avec soin la structure de l'échantillon de calibration, et la méthode de caractérisation ex-situ.

4.12.2 Choix d'une structure d'échantillon et choix de la méthode de caractérisation ex-situ :

Pour une longueur d'onde donnée, la mesure in-situ se fait dans les meilleures conditions dans une gamme d'épaisseurs de couches respectant le critère :

$$\frac{\lambda}{2n} < e < \frac{1}{\alpha}$$

En conséquence, il faut distinguer deux catégories de longueurs d'onde, les longueurs d'onde visibles pour lesquelles l'épaisseur mesurable est fortement limitée par l'absorption, et la longueur d'onde 1.32 μm pour laquelle il n'y a pas cette limite.

4.12.3 Cas du repérage des extrema

Pour cette méthode, la mesure in-situ exprime l'épaisseur optique de la couche en terme d'un nombre fractionnaire Γ de périodes $\lambda/2$:

$$ne = \Gamma \frac{\lambda}{2} \quad 4.26$$

avec

$$\Gamma = \frac{t}{T} \quad 4.27$$

où Γ est le nombre d'oscillations de réflectométrie, t la durée de la croissance de la couche, T la durée moyenne d'une oscillation.

D'après (4.26) et (4.27) l'expression de l'indice effectif est :

$$n_{\text{eff}} = \Gamma \frac{\lambda}{2e_0} \quad 4.28$$

4.12.4 Précision sur mesure de l'indice :

L'erreur faite sur l'indice à chaque calibration est la somme de l'erreur sur la mesure in-situ et ex-situ :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} + \frac{\Delta e_0}{e_0}$$

Il est possible de diminuer l'incertitude sur la valeur de l'indice, en procédant à plusieurs calibrations. Néanmoins, la précision ultime est limitée par celle commise sur la mesure ex-situ.

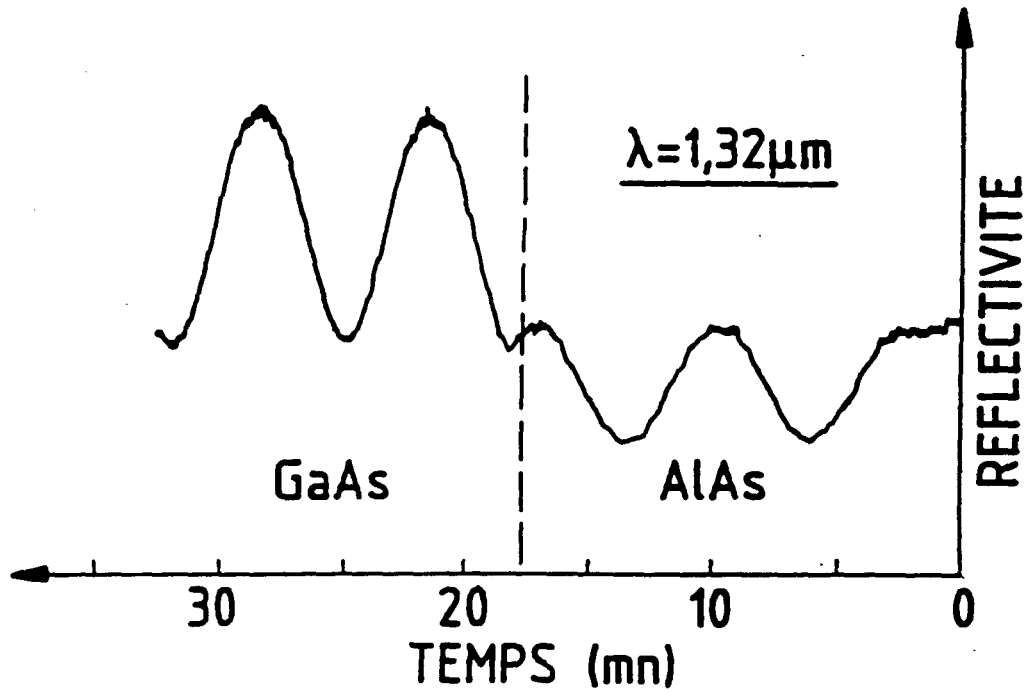


Figure 4.15 : réfectogramme expérimental enregistré à $1,32 \mu\text{m}$.

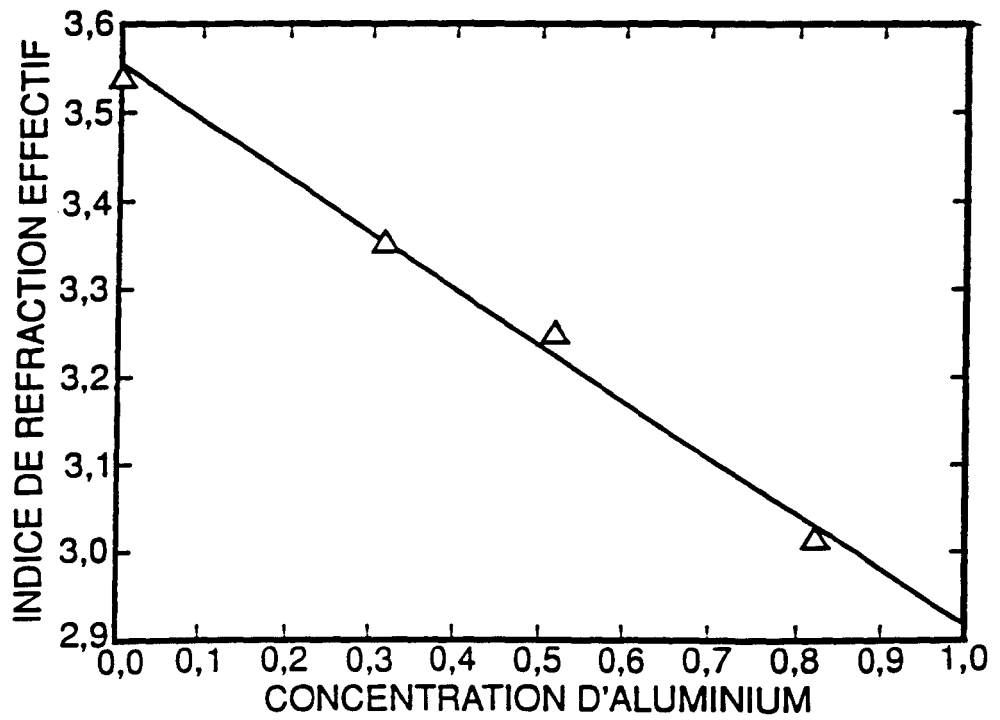


Figure 4.16 : variation de l'indice effectif du $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ à $1,32 \mu\text{m}$.

4.13 Calibration à 1.32 μm :

Le réflectogramme (4.15) montre le signal de réflectométrie enregistré au cours de la croissance d'une couche d'AlAs puis d'une couche de GaAs sur substrat GaAs.

La structure de calibration est une couche de plusieurs microns de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) épitaxiée sur un substrat d'InP.

La mesure ex-situ de l'épaisseur est une mesure profilométrique de hauteur de marche. Le profilomètre est de type Talystep. Pour la mesure, l'appareil est étalonné, dans cette gamme la précision est de 1%.

Les marches sont gravées chimiquement. L'InP est choisi comme substrat pour que aucune erreur de mesure d'épaisseur ne soit introduite par une gravure intempestive du substrat. Des solutions d'attaque standard à base d'acide orthophosphorique ($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ [6:3:100]) garantissent en effet une attaque rigoureusement sélective du GaAlAs sur InP.

La contrainte introduite par le désaccord de maille de 4% entre la couche et le substrat n'a pas de conséquence pratique sur la mesure in-situ de l'épaisseur optique, car l'épaisseur correspondant à une oscillation $\lambda/2n$ est très grande devant l'épaisseur de couche critique.

De même la rugosité de la surface, provoquée par l'émergence des dislocations de rattrapage du désaccord de réseau cristallin, est négligeable devant la hauteur de marche.

Le tableau 4.A. résume les indices effectifs obtenus par cette méthode pour différentes compositions d'alliages :

| | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|
| x(*) | 0 | 0.32 | 0.52 | 0.82 |
| n eff | 3.55 | 3.35 | 3.24 | 3.00 |
| $\lambda/2n(\text{nm})$ | 186 | 197 | 204 | 220 |

() La composition des alliages est mesurée ex-situ par photoluminescence pour les alliages à gap direct, et par diffraction x pour les alliages à gap indirect.*

La valeur de chaque indice effectif résulte de plusieurs mesures qui ont permis de réduire l'erreur due à la mesure in-situ, l'erreur introduite par le talystep étalonné est de l'ordre de 1% pour cette gamme de mesure.

En accord avec les valeurs expérimentales (fig.4.16) l'indice effectif en fonction de la composition suit en première approximation une loi linéaire [29]:

$$n_{\text{eff}} = 3.56 - 0.64x$$

4.29

L'AlAs n'étant pas stable au contact de l'oxygène, il n'a pas été possible d'étalonner la valeur de son indice effectif. En supposant que cette loi est aussi vérifiée pour des compositions supérieures à 0.8, la valeur extrapolée de l'indice d'AlAs est 2.9.

La réflectométrie à 1.32 μm apparaît bien adaptée à la mesure in-situ de couches épaisses à partir de 200 nm environ.

4.14 Calibration aux longueurs d'onde visible :

Pour les longueurs d'onde visible, les matériaux III-V deviennent absorbants. Dans le cas des alliages GaAlAs, le GaAs est le matériau dont le gap est le plus petit, est le matériau le plus absorbant (tab.4.B.) :

Tableau 4.B : Valeurs à 300 K de l'absorption du GaAs [30]

| λ | $\alpha \cdot 10^3$ (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 633 nm | ~40 |
| 514 nm | ~90 |
| 442 nm | ~280 |

Les premières mesures de réflectométrie in-situ utilisant des longueurs d'onde visibles (fig.4.17, 4.18, 4.19) ont confirmé une forte absorption du GaAs à la température de croissance (720°C).

Pour la calibration de l'indice, les épaisseurs des couches de la structure ne pourront pas dépasser quelques dizaines de nanomètres. Cette gamme d'épaisseurs pose le problème du choix de la méthode de calibration ex-situ. Car pour de telles gammes d'épaisseurs, il existe assez peu de techniques capables de donner à la fois une mesure précise et absolue.

Une première technique de calibration a été tentée en utilisant comme moyen de caractérisation ex-situ, la mesure d'épaisseur à l'aide de l'image d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Il s'agit de mesurer sur cette image l'épaisseur de la couche sur la tranche de l'échantillon. Les premiers résultats obtenus ont montré une dispersion sur de la valeur des indices effectifs. La cause principale est que cette méthode, assez simple à mettre en oeuvre, ne garantit pas une mesure absolue de l'épaisseur. En effet, le contrôle approximatif de l'inclinaison de l'échantillon dans la microscope n'exclut pas des erreurs de parallaxe.

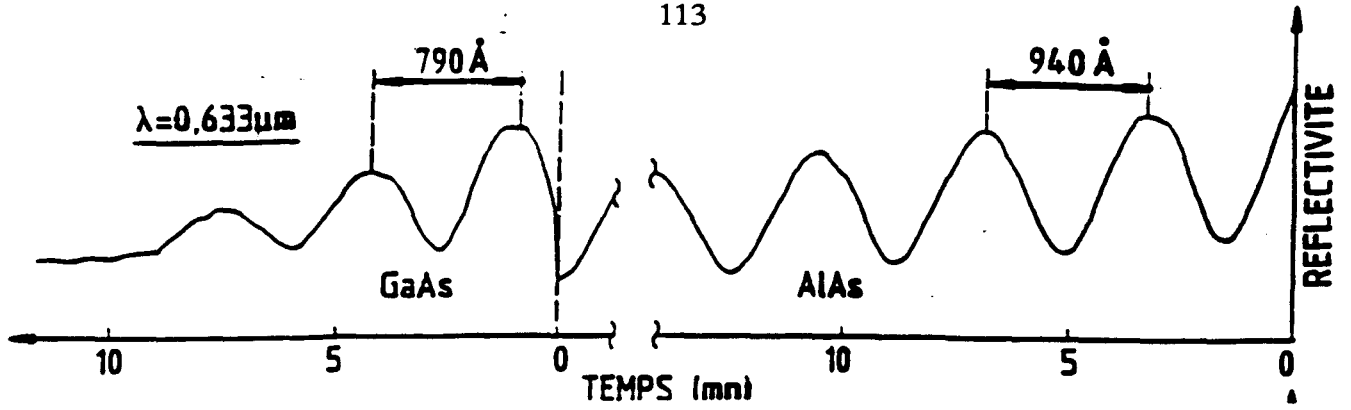


Figure 4.17 : réfectogramme expérimental enregistré à 633nm.

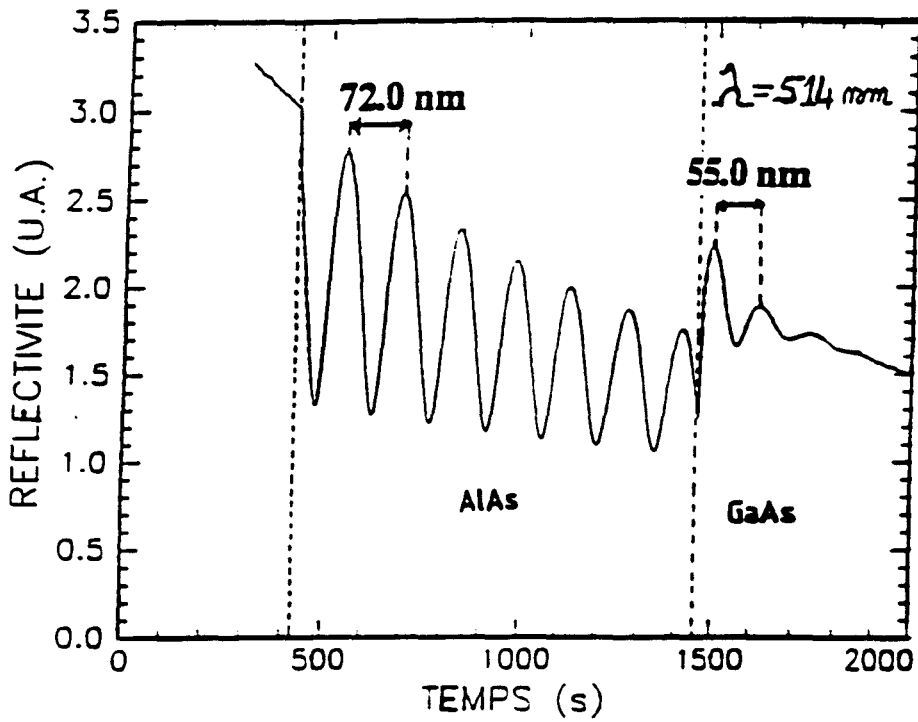
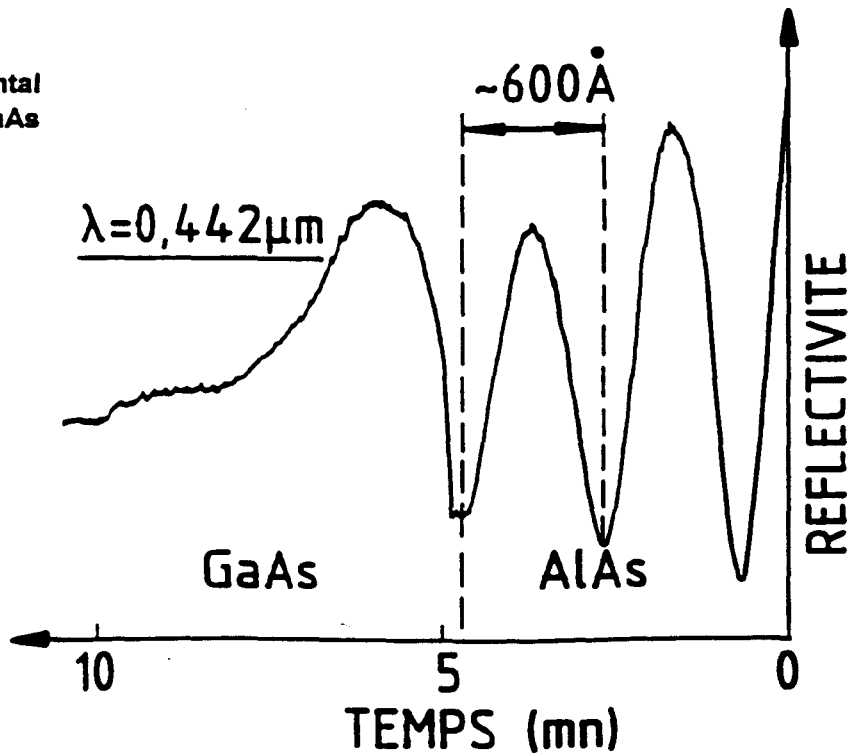


Figure 4.18 : réfectogramme expérimental enregistré à 514nm.

Figure 4.19 : réfectogramme expérimental enregistré à 442nm, l'absorption dans le GaAs ne permet pas d'observer d'oscillation.



Dans le registre de la microscopie électronique, la Microscopie Electronique en Transmission (MET) de haute résolution peut être aussi utilisée pour la calibration des indices. Par définition cette méthode est une mesure absolue et très précise, car sa résolution permet de visualiser la monocouche atomique. En revanche, cette méthode est destructive, et assez difficile à mettre en oeuvre en raison de la préparation de l'échantillon qui réclame un amincissement délicat.

La méthode de calibration adoptée dans cette étude est une solution originale qui repose sur la mesure ex-situ des épaisseurs par la diffraction x de haute résolution (HRD⁴) (cf Annexe I).

La structure adoptée pour la calibration de la réflectométrie aux longueurs d'onde visibles est une structure périodique, constituée de paires d'AlAs/GaAs épitaxiées sur un substrat GaAs (fig.4.20).

Pour une longueur d'onde donnée, l'épaisseur de chacun des matériaux est telle que :

$$\frac{\lambda}{2n} \leq \text{épaisseur} \leq \frac{1}{\alpha}$$

Une telle épaisseur garantit l'apparition de deux extrema de réflectivité, condition favorable pour une mesure in-situ et précise de l'épaisseur optique.

La méthode de caractérisation ex-situ est la diffraction X à haute résolution (HRD). La courbe de diffraction X de la structure de calibration est caractéristique d'un empilement périodique (fig.4.21). La périodicité de l'empilement dans la direction (001) se superpose à celle du cristal et définit ainsi une surstructure. Cette surstructure se traduit par l'apparition de pics de diffraction supplémentaires, dits "pics satellites". La mesure de l'écart angulaire qui sépare les différents pics satellites permet de déduire la période de l'empilement P :

$$P = d(\text{GaAs}) + d(\text{AlAs}) \quad 4.30$$

La composition moyenne \bar{x} se déduit de la mesure de l'écart angulaire qui sépare le pic d'ordre zéro de l'empilement du pic de réflexion principale du substrat (fig.4.21) :

$$\bar{x} = \frac{d(\text{AlAs})}{d(\text{AlAs}) + d(\text{GaAs})} \quad 4.31$$

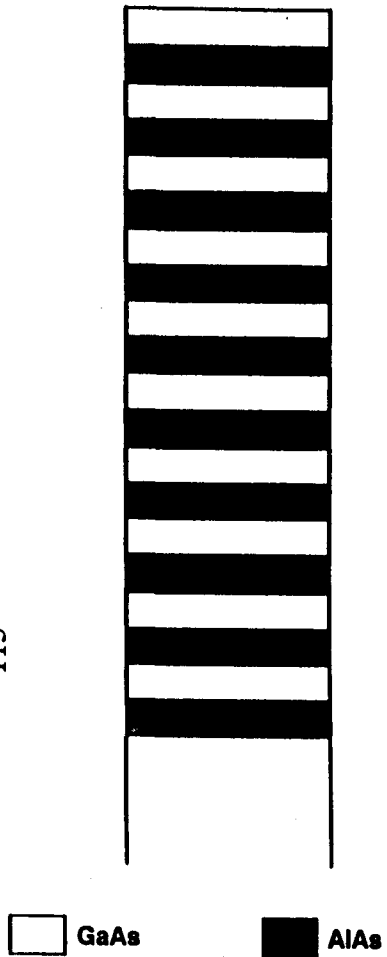


Figure 4.20 : structure de calibration.

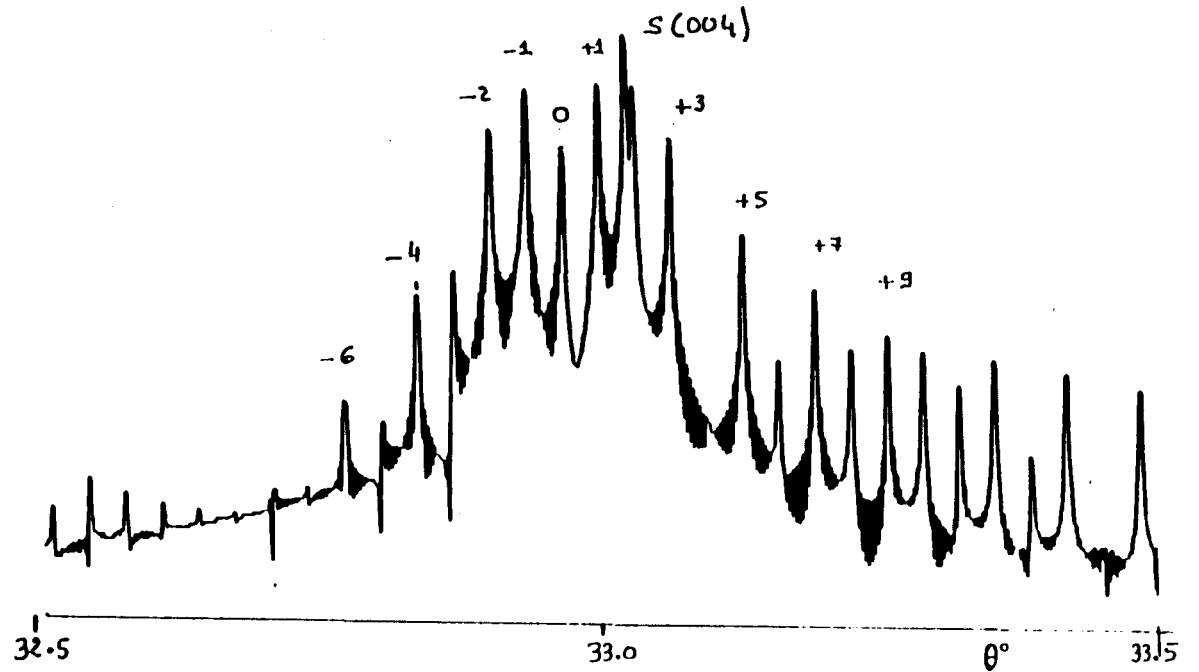


Figure 4.21 : courbe de diffraction X d'une structure de calibration autour de la réflexion principale [004] :

S = pic de réflexion principale du substrat

(l) = ordre de diffraction des pics satellites.

Pour un empilement périodique de deux binaires, tel que AlAs/GaAs, en supposant des interfaces abruptes et aucune relaxation des couches, la mesure de \bar{x} et de P permet donc de calculer l'épaisseur de GaAs et d'AlAs [31]:

$$d(\text{AlAs}) = \bar{x}.P \quad 4.32$$

$$d(\text{GaAs}) = (1 - \bar{x}).P \quad 4.33$$

La diffraction X caractérisant l'échantillon dans son volume, pour chacun des matériaux, la valeur de l'épaisseur mesurée est la valeur moyenne calculée sur tout l'empilement des épaisseurs de couche de ce matériau.

Cette méthode d'étalonnage présente l'avantage d'être une mesure :

- absolue de l'épaisseur.
- non-destructive.
- plus simple à mettre en oeuvre que la MET qui nécessite une préparation délicate des échantillons.

4.15 Exemple de la calibration de l'indice d'AlAs et de GaAs à 514 nm :

La structure de calibration est une structure périodique de 10 paires d'AlAs/GaAs épitaxiée sur un substrat de GaAs (fig.4.20).

Mesure in-situ :

La figure 4.22a représente le réflectogramme enregistré pendant la croissance de la structure de calibration. L'enveloppe de la réflectivité est affectée d'une décroissance exponentielle provoquée par le dépôt d'arsenic sur les parois du réacteur. Le détail du réflectogramme (fig.22b) pour la croissance de la sixième période montre que l'épaisseur de chacun des matériaux respecte le critère de mesure in-situ qui garantit l'apparition de deux extréma de réflectivité par couche. Ces conditions permettent pour chaque matériau de calculer l'épaisseur optique de chaque couche, notée Γ_i . Pour être comparable à la valeur moyenne déduite de la diffraction X, on prend pour chaque matériau la valeur moyenne des dix Γ_i .

Pour un matériau donné, l'erreur sur $\bar{\Gamma}$ correspond à l'écart-type calculé sur les dix valeurs d'épaisseurs. Cette dispersion des valeurs traduit l'erreur sur le pointé des extréma mais aussi d'éventuelles fluctuations de vitesse de croissance le long de la structure.

Mesure ex-situ :

La période et la composition moyenne de la structure, mesurées sur la courbe de diffraction x, permettent le calcul des épaisseurs moyennes d'AlAs et de GaAs.

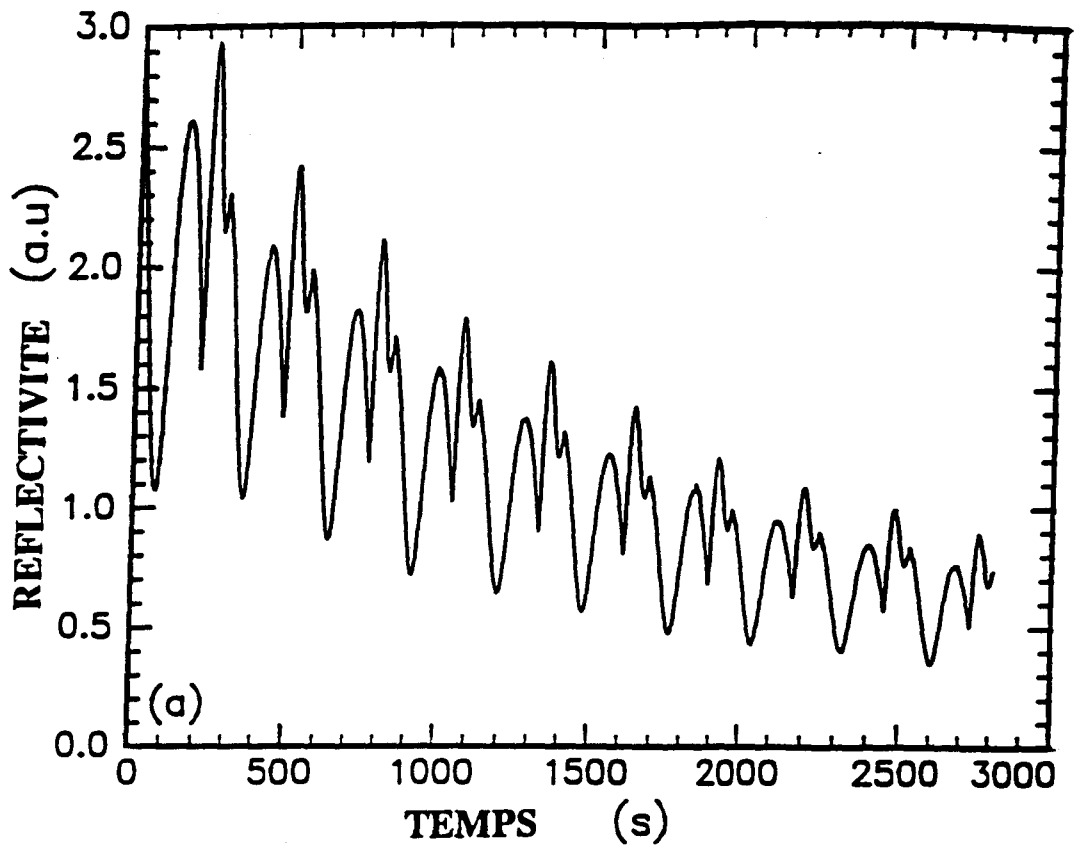


Figure 4.22a : réflectogramme enregistré pendant la croissance d'une structure de calibration ($\lambda=514\text{nm}$).

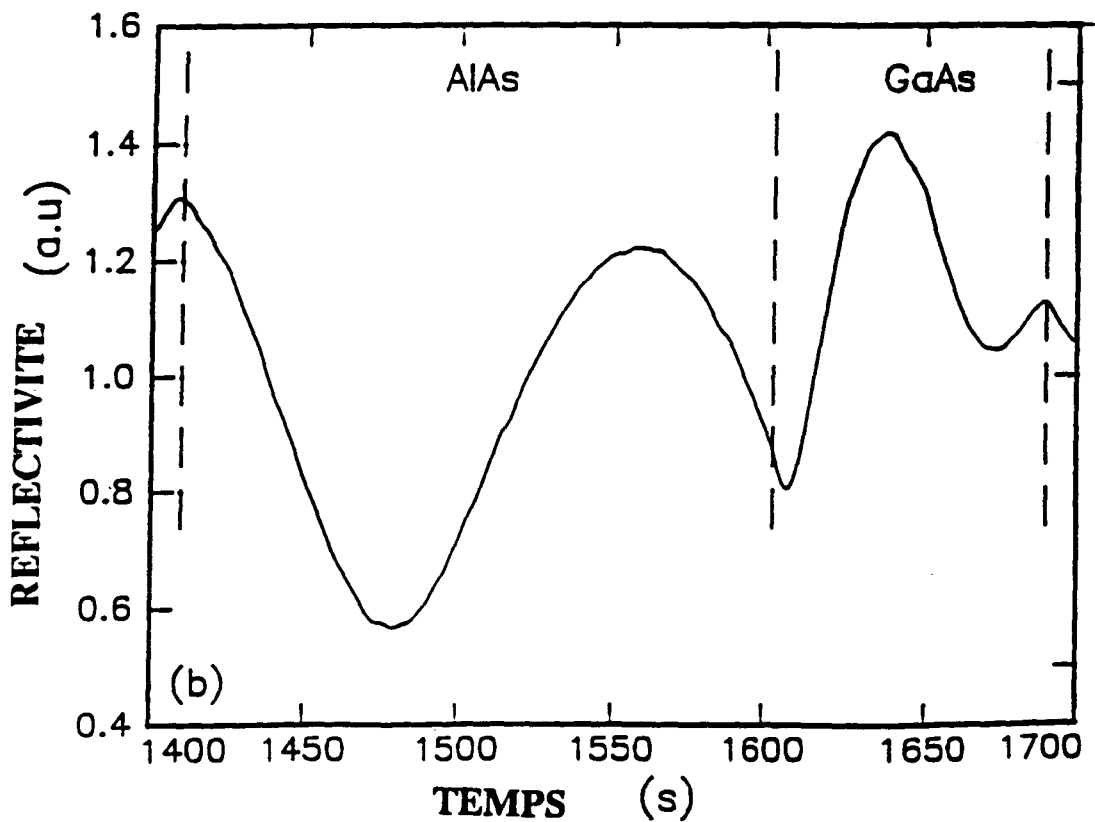


Figure 4.22b : détail de la sixième période du réflectogramme représenté figure 4.22a .

L'erreur sur P et $\bar{\chi}$ sont les erreurs sur la mesure des différents pics de diffraction.
Calcul de l'indice effectif :

$$n_{eff} = \frac{\Gamma\lambda}{2e}$$

En procédant à plusieurs étalonnages, la valeur des deux indices converge vers les valeurs suivantes [32]:

$$n_{eff}(AlAs) = 3.58 \pm 0.04$$

$$n_{eff}(GaAs) = 4.65 \pm 0.05$$

4.16 Indices effectifs et gamme de mesure d'épaisseur in-situ

Cette méthode de calibration des indices a été appliquée aux autres longueurs d'onde. Les tableaux 4.C. et 4.D. résument, pour les différentes longueurs d'onde, les indices effectifs de GaAs et d'AlAs ainsi que la limite inférieure et la limite supérieure de la gamme de mesure in-situ :

Tableau 4.C : Indice effectif du GaAs

| | | | |
|----------------------------|-----|------|------|
| λ (nm) | 442 | 514 | 633 |
| n_{eff} | - | 4.65 | 4.00 |
| $\lambda/2n_{eff}$ (nm) | - | 55.3 | 79.0 |
| $1/\alpha^*$ (nm) | - | ~100 | ~200 |

Tableau 4.D : Indice effectif de l'AAs.

| | | | |
|----------------------------|------|------|-------|
| λ (nm) | 442 | 514 | 633 |
| n_{eff} | 3.78 | 3.58 | 3.37 |
| $\lambda/2n_{eff}$ (nm) | 58.4 | 71.8 | 94.0 |
| $1/\alpha^*$ (nm) | ~400 | ~800 | >1000 |

La mesure exacte du coefficient d'absorption est difficile à réaliser sans simulation informatique. Premièrement, la décroissance de la réflectivité due à l'absorption dans le matériau ne suit pas une loi exponentielle. Par conséquent, il est difficile de déduire une valeur précise de l'absorption par le simple repérage des extrema. Deuxièmement, la décroissance du signal mesuré n'est pas tout à fait représentative des propriétés intrinsèques du matériau, car elle tient compte aussi de l'absorption par les dépôts sur la paroi du réacteur. L'influence relative de cette dernière est indépendante du matériau en croissance, mais dépend des conditions de croissance. En conséquence, le calcul exact du coefficient d'absorption n'a pas été fait, la valeur de la borne supérieure $1/\alpha^*$ est un ordre de grandeur qui tient compte de considérations pratiques.

4.17 Précision de la mesure d'épaisseur réflectométrie :

L'erreur sur la mesure d'épaisseur par réflectométrie est la somme de l'erreur sur la valeur de l'indice effectif et sur la mesure in-situ de l'épaisseur optique :

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} + \frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff}} \quad 4.34$$

où $\Delta n_{eff}/n_{eff}$ et $\Delta \Gamma/\Gamma$ sont respectivement sur l'erreur la valeur de l'indice effectif, et l'erreur sur la mesure de l'épaisseur optique.

En principe, l'erreur sur la mesure d'une valeur absolue devrait dépasser 3%, mais la pratique montre que cette erreur est plutôt voisine de 2%.

4.18 Conclusion :

La réflectométrie est une technique bien adaptée à la mesure in-situ des épaisseurs.

Le dispositif expérimental permet l'utilisation de la réflectométrie sans modification de la configuration du réacteur et des conditions de croissance.

La calibration des indices optiques dans les conditions de croissance permet la mesure absolue de l'épaisseur des couches en croissance.

L'utilisation de différentes longueurs d'onde laser rend possible la mesure in-situ d'épaisseurs de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{AS}$ ($0 \leq x \leq 1$) sur une gamme comprise entre 60 nm et plusieurs microns.

Le faisceau laser sonde l'échantillon en un point, en l'occurrence le centre. Le contrôle de la vitesse de croissance pendant la croissance de l'échantillon est ponctuelle et se fait en présumant une bonne uniformité.

1. D.E.Aspnes, *Thin Solid Films*, 233, p.1, 1993.
2. D.E. Aspnes, W.E. Quinn, and S.Gregory, *Appl.Phys.Lett.*, 56, p.2569, 1990.
3. Ellipsométrie : F.Bernoux, J.P Piel, J.H Lecat, J.L Stelhé, *Technique de l'ingénieur, traité de Mesures et Contrôle (6940)*.
4. J.Piel,J.LStehle, and O.Thomas, *Thin solid films*, 233, p.301, 1993.
5. B.Johs, D. Doerr, S.Pittal, I.B.Bhat, S.Dakshinamurthy, *Thin Solid Films*, 233, p. 293, 1993.
6. D.E.Aspnes, J.P.Harbison,A.A.Studna, and L.T.Florez, *Appl.Phys.Lett.*,52,p.957, 1988.
7. O.Acher, F.Omnes,R.Razhegi, and B.Drevillon, *Material Science and Engineering*,B5, p.223, 1990
8. D.E.Aspnes, J.P.Harbison,A.AStudna,and L.T.Florez,*J.Vac.Sci.Tedchno.*,A6(3), May/Jun 1988.
9. S.R.Armstrong, R.D.Hoare, M.E.Pemble, I.M.Povey, A.Staffod, A.G.Taylor, *Journal of Crystal Growth*, 124, p.37, 1992.
10. I.Kamiya, D.E.Aspnes, H.Tanaka, L.T.Florez, M.Koza, R.Bhat, and J.P.Harbison, fifth European Workshop of MOVPE, Malmö, Sweden, 1993.
11. F.Reinhardt, K.Ploska, K.C.Rose, M.Zorne,J.Jönson, R.Richter, and P.Kurpas, fifth European Workshop of MOVPE, Malmö, Sweden, 1993.
12. G.Hass, and R.E.Turn, *Physics of thin films*, vol3, Academic Press New York, 1966.
13. P.Bousquet and E.Pelletier, *Thin Solid Films*, 77, p.165, 1981.
14. A.J.SpringThorpe,T.P.Humphreys,A.Majeed, and W.T.Moore,*Appl.Phys.Lett.*55, 2138 (1989).
15. P.Blanconnier, M.Cerclet, PHenoc and A.M.Jean-Louis, *Thin Solid Films*, 55, p.375, 1978.
16. H.Kawai, S.Imanaga, K.Kaneko, and N.Watanabe, *J.Appl.Phys*, 1, p.328, 1987.
17. N.C.Frateschi, S.G.Hummel, P.D.Dapkus, *Electron.Lett.*, 27,p.157, 1991.
18. J.V.Armstrong, T.Farell, T.B.joyce,P.Kightley,T.J.Bullough and P.J.Goodhew, *Journal of Crystal Growth*, 120, 1992.
19. F.Abéles, *Annale de physique*, p.560, p. 706, 1950
20. W.J.Wild, K.Wilner and L.N.Durvasula, *Applied Optics*,1,p.2, 1981.
21. P.Bousquet and E.Pelletier, *Thin Solid Films*, 77, p.165, 1981.
22. Les auteurs de ce programme sont Andrei Mircea et Dragos Manulescu
23. K.P.Killeen,*J.Appl.Phys.*73 5 1match 1993
24. Bruhat, *Thermodynamique*, page 641, 5° edition Masson.
25. Marquardt,D. W.,*J.Sc.Ind.Appl.Math.*1963, Vol.11,pp. 431-441
26. D.E.Aspnes,S.M. Kelso,R.A.Logan,R.Bhat, *J.Appl.Phy.*,60, p.754, 1986.

27. M.Garriga, P.Lautenschlager, M.Cardonna, and K.Ploog, *Solid State Comm.*, 60, p.137, 1987.
28. S.I. Novikova, *Sol. stat.* 3,129-130 (1961)
29. R.Kuszelewicz, Y.Rafflé, R.Azoulay, G.Leroux,
30. D.E.Aspnes, S.M. Kelso, R.A.Logan, R.Bhat, *J.Appl.Phys.*, 60, p.754, 1986.
31. R.Azoulay, B.Jusserand, G.Le Roux, P.Ossart, and L.Dugrand, *Journal of Crystal Growth*, 77, p.546, 1986.
32. Y.Rafflé, R.Azoulay, G.Le Roux, L.Dugrand, R. Kuszelewicz, J.C.Michel, D.Manolescu, fifth workshop of MOVPE, Malmö, Sweden, 1993.

Chapitre V

Application de la réflectométrie à la croissance EPVOM

Table des matières

| | |
|---|-----|
| Chapitre V | 123 |
| 5 Application de la réflectométrie à la croissance EPVOM | 125 |
| 5.1 Etude de la croissance par réflectométrie laser | 125 |
| 5.1.1 Diagnostic de la croissance | 125 |
| 5.1.2 Influence des paramètres de croissance | 129 |
| 5.1.2.1 La température de croissance | 129 |
| 5.1.2.2 Débit d'hydrogène dans le bulleur de TMG (H ₂ /TMG) | 131 |
| 5.1.2.3 La vitesse de rotation du suscepteur ω | 131 |
| 5.2 Caractérisation des matériaux pendant la croissance | 133 |
| 5.2.1 Mesure de la composition de Ga _{1-x} Al _x As | 133 |
| 5.2.2 Caractérisation du début de la croissance d'une couche | 136 |
| 5.2.3 Mesure de la période de multipuits quantiques | 142 |
| 5.3 Croissance d'un transistor à effet de champs | 146 |
| 5.4 Croissance de réflecteurs de Bragg | 148 |
| 5.4.1 Choix de la longueur d'onde d'observation | 150 |
| 5.4.2 Contrôle in-situ de la croissance de réflecteurs de Bragg | 153 |
| 5.5 Méthode de la calibration in-situ de la vitesse de croissance | 153 |
| 5.6 Méthode du contrôle de couches quart-d'onde | 156 |
| 5.7 Contrôle et mesure de cavités Fabry-Pérot Non-Linéaires (FPNL) | 159 |
| 5.8 Contrôle en temps réel de l'épaisseur géométrique | 162 |

5 Application de la réflectométrie à la croissance EPVOM

5.1 Etude de la croissance par réflectométrie laser:

En mesurant en temps réel la vitesse de croissance, la réflectométrie in-situ sert à la mesure et éventuellement au contrôle des épaisseurs de couches de structures données. Mais la mesure in-situ des variations de la vitesse de croissance peut servir aussi de diagnostic de l'état du bâti.

5.1.1 Diagnostic de la croissance :

Actuellement, le protocole de croissance de chaque échantillon inclut la mesure in-situ de la vitesse de croissance de GaAs. La longueur d'onde utilisée pour cette mesure est de 1.32 μm . Pour obtenir un contraste de réflectivité, une fine couche d'AlAs (d'environ 1000 Å) est insérée entre la couche tampon de GaAs et la couche de GaAs qui sert à la mesure.

La valeur absolue de la vitesse de croissance est importante pour ajuster les temps de croissance calculés a priori. Dans ce cadre, l'outil in-situ sert à la calibration de la croissance. Mais, cette mesure standard sert aussi à l'utilisateur de "baromètre" de la croissance, une variation trop brutale entre deux croissances étant souvent le symptôme d'une anomalie de fonctionnement du bâti.

La mesure au quotidien a permis de confirmer une reproductibilité de la vitesse de croissance voisine de 10% (fig.5.1). De plus, toutes les observations confirment qu'il n'y a pas plus de corrélation entre deux croissances séparées d'une demi-journée et deux croissances séparées de plusieurs jours.

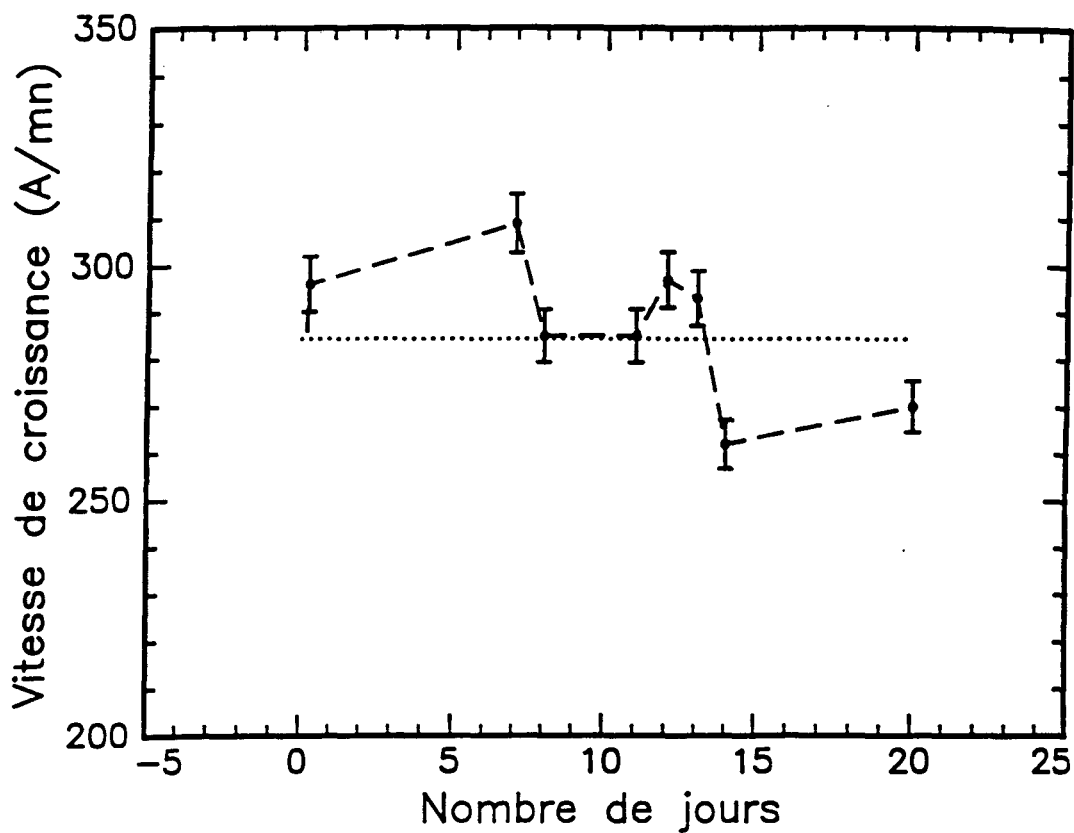


Figure 5.1 : variation quotidienne de la vitesse de croissance de GaAs ($H_2/TMGa = 10\text{cm}^2/\text{mn}$).

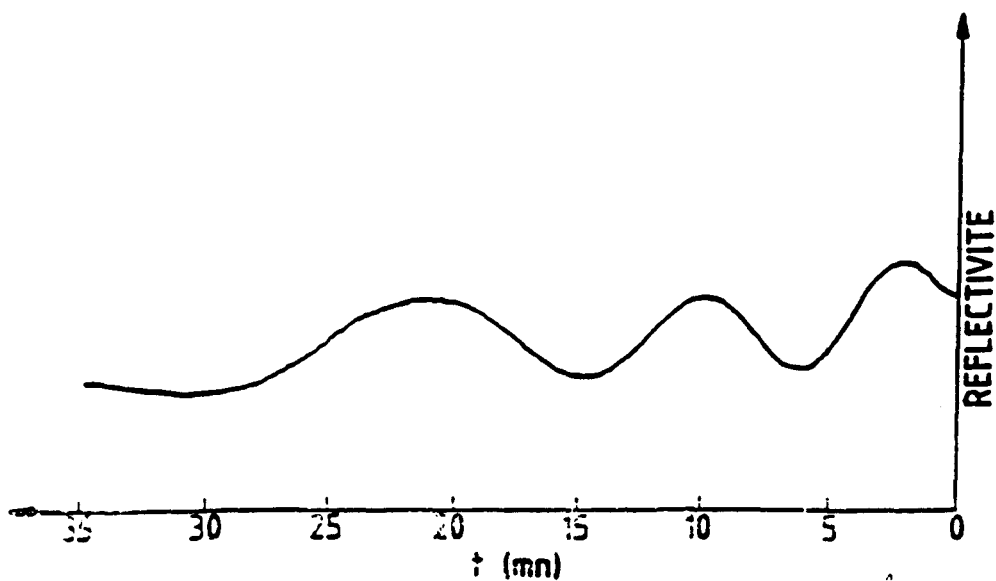


Figure 5.2 : variation de la vitesse de croissance du GaAs quand le bulleur de TMGa se vide !

La mesure de la vitesse de croissance **pendant la croissance** permet d'accéder à la notion de reproductibilité des conditions de croissance sur la durée d'une même épitaxie. Cette reproductibilité "instantanée" est intéressante, car elle est représentative, entre autre de la précision du contrôle des paramètres de croissance pendant la croissance.

Le suivi pendant la croissance n'est pas rigoureusement en temps réel, car la mesure in-situ de la vitesse est une mesure discrète. Par exemple, en utilisant la méthode des extrema, le pas de mesure est au moins égale au temps nécessaire pour épitaxier une épaisseur de $\lambda/2n$.

Une variation de la vitesse de croissance n'est significative que si son amplitude est supérieure à l'erreur sur la mesure in-situ. En pratique, la sensibilité de la mesure de fluctuations de croissance est d'environ 2% à 3%.

L'expérience montre que l'évolution de la vitesse de croissance peut prendre plusieurs aspects :

- La variation est monotone. Elle traduit une dérive des conditions de croissance à laquelle correspond le plus souvent une anomalie (Fig.5.2). Au delà du résultat, il faut souligner qu'aucune mesure ex-situ ne permet de diagnostiquer aussi simplement, une fluctuation de vitesse de croissance pendant la croissance d'une même couche.
- La variation est brutale, c'est la cas de la fermeture accidentelle de la vanne d'AsH₃ (fig.5.3).
- La valeur de la vitesse de croissance fluctue de façon aléatoire autour d'une valeur moyenne (fig.5.4). Cette dernière alternative est de loin la plus fréquente. Ce type de fluctuation traduit, dans la limite de précision de la mesure in-situ, la limite de reproductibilité des conditions de croissance déjà évoquée aux chapitre II.

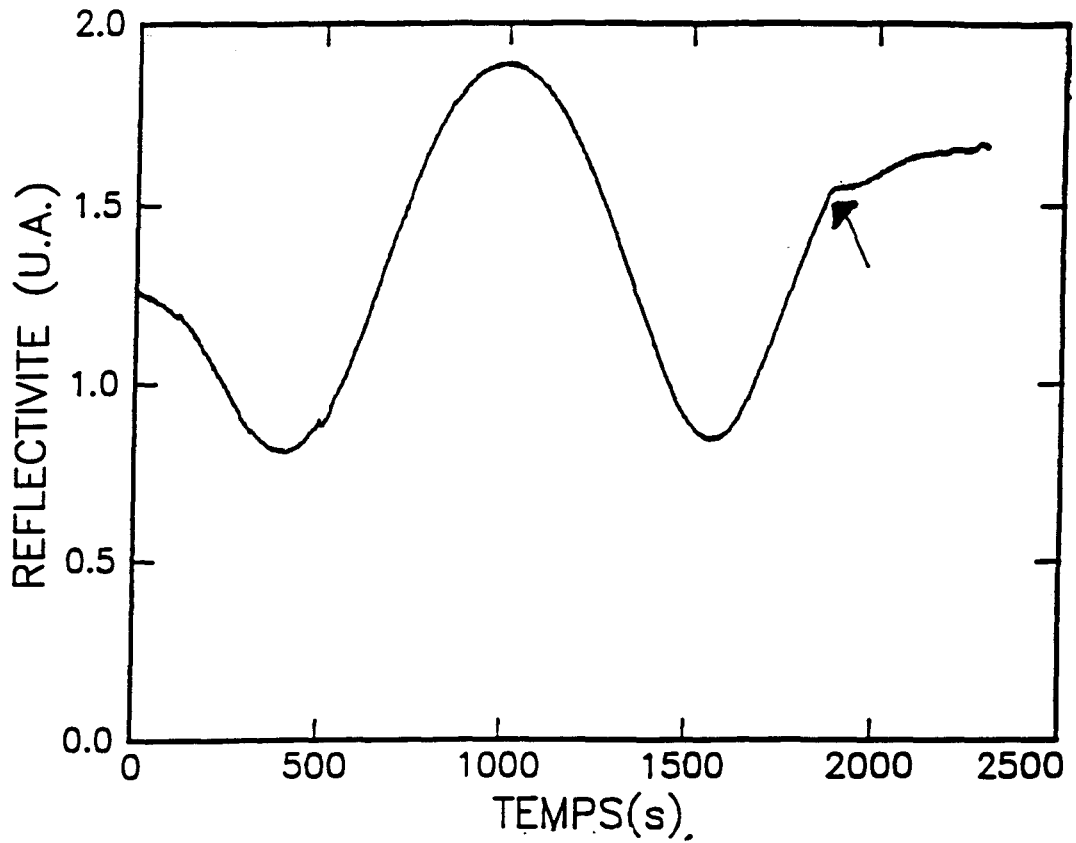


Figure 5.3 : variation brutale de la vitesse de croissance suite à la fermeture accidentelle de la vanne d'arsine.

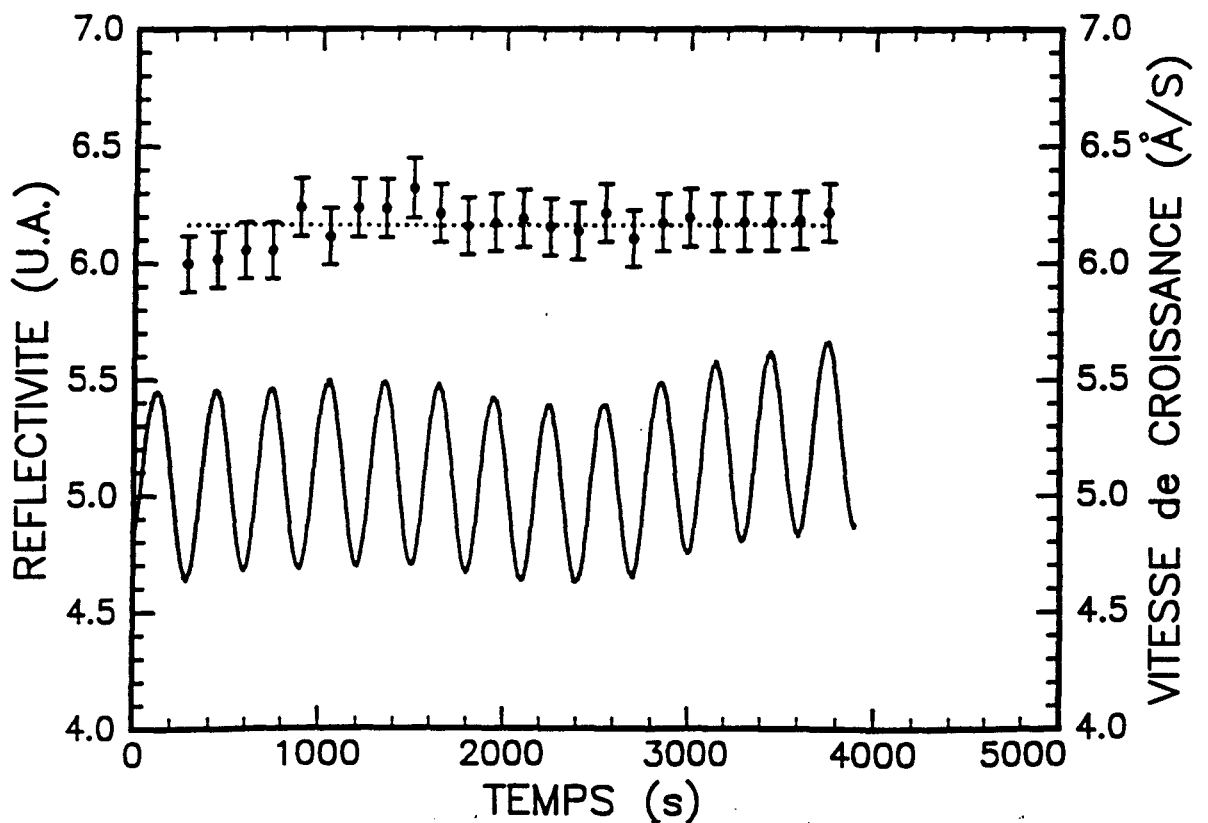


Figure 5.4 : fluctuation de la vitesse mesurée pendant la croissance d'une couche épaisse de GaAs ($H_2/TMGa = 10\text{cm}^3/\text{mn}$).

5.1.2 Influence des paramètres de croissance :

Cette étude est faite en mesurant in-situ la vitesse de croissance du GaAs. La longueur d'onde utilisée est 1.32 μm . La structure de l'échantillon est constituée d'une fine couche d'AlAs épitaxiée entre le substrat de GaAs et la couche de GaAs qui sert à la mesure in-situ. Cette structure est identique pour tous les paramètres étudiés.

5.1.2.1 La température de croissance:

La température de croissance est mesurée par un thermocouple qui n'est pas directement au contact de l'échantillon. La température réelle du substrat est donc différente de celle mesurée. L'indication du thermocouple est étalonnée au préalable par la température de fusion d'un corps pur, en l'occurrence l'antimoine, qui fond à 630,8 °C. L'étalonnage indique que la température réelle de l'échantillon est de 20 °C inférieure à celle mesurée. Cet écart est considéré constant sur la gamme de température testée¹.

La couche d'AlAs servant de couche de contraste est épitaxiée à 720 °C. La couche de GaAs est épitaxiée à différentes températures comprises entre 400 et 900°C. La croissance est interrompue entre deux consignes de température. La croissance recommence lorsque la température mesurée par le thermocouple est stabilisée.

La figure 5.5 représente la vitesse de croissance mesurée in-situ en fonction de l'inverse de la température. La mesure de la vitesse de croissance n'est rigoureuse que pour les températures différentes de 720 °C, car il n'est pas tenu compte de la variation de l'indice effectif avec la température.

La loi empirique établie par Marple[1], prédit une variation linéaire de l'indice avec la température pour des photons dont l'énergie reste inférieure au gap :

$$n = 3.255(1 + 4.5 \cdot 10^{-5} T(K)) \quad 5.1$$

Par ailleurs, l'évolution du gap du GaAs avec la température est donnée par Thurmond[2] :

$$E_g(T) = 1.519 - \frac{5.409 \cdot 10^{-4} T^2(K)}{(T(K) + 204)} \quad 5.2$$

Pour une température voisine de 1000K (~700°C), le gap vaut environ 1.06 eV (1.16 μm). L'expression (5.1) reste applicable, et prédit une variation d'indice entre 300K et 1000K d'environ 3%. Il est raisonnable de penser que sur une plage de température allant de 700K (400°C) à 1200K(900°C), la variation d'indice reste du même ordre de grandeur, en dépit d'un gap à 900°C d'environ 0.98 eV, proche de l'énergie des photons (0.93eV).

¹ Les valeurs de températures citées par la suite sont celles indiquées par le thermocouple. La correction ne sera prise en compte qu'au niveau de l'interprétation finale des résultats (fig.5.5).

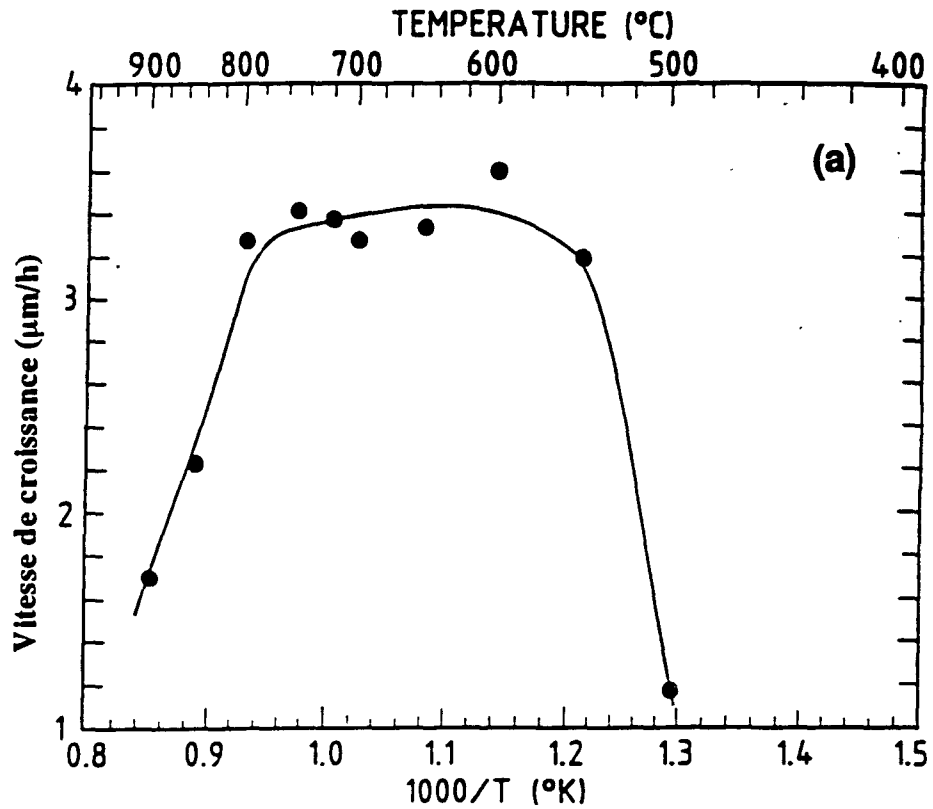


Figure 5.5a : mesure In-situ de la vitesse de croissance de GaAs en fonction de l'inverse de la température ($H_2/\text{TMGa} = 10\text{cm}^3/\text{mn}$).

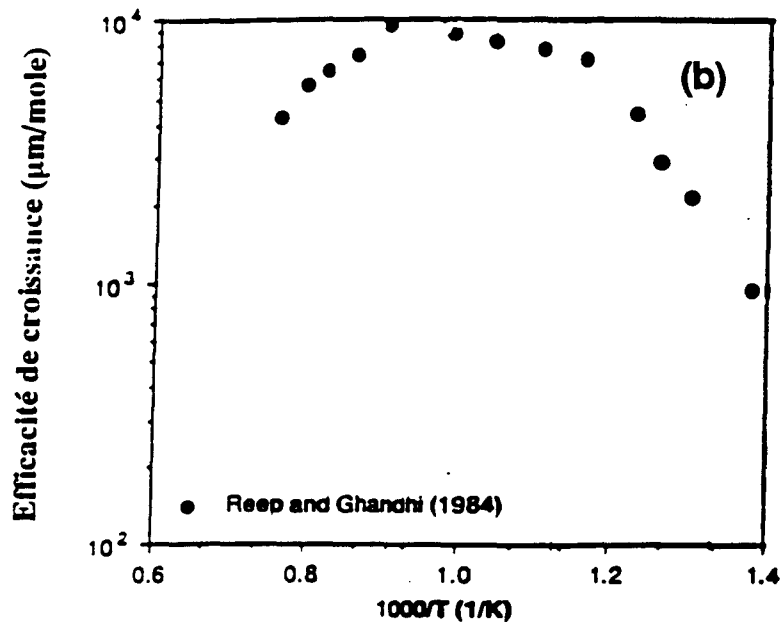


Figure 5.5b : efficacité de croissance (vitesse de croissance / flux molaire de TMGa) en fonction de l'inverse de la température.

Malgré tout, la courbe fait apparaître les trois différents régimes de croissance prévus par la théorie. Elle montre que la vitesse de croissance du GaAs est relativement insensible à la température entre 550°C et 800°C, gamme pour laquelle le régime de croissance est limité par la diffusion du TMG au travers de la couche limite. Ce résultat est comparable à la courbe classique (fig.5.5) établie par Reep et Gandhi[3]. Elle présente néanmoins un intérêt supplémentaire, n'ayant nécessité qu'une seule croissance : les résultats sont a priori plus cohérents entre eux.

La souplesse de la méthode autorise l'extension de cette étude à tous les autres alliages, y compris l'AlAs.

5.1.2.2 Débit d'hydrogène dans le bulleur de TMG (H₂/TMG) :

Pour cette étude, les conditions de croissance sont standard seul le débit H₂/TMG varie : la température de croissance est de 720°C, le débit d'AsH₃ de 12 cc/mn, le régime de croissance est alors limité par le transport de masse. Le débitmètre massique du H₂/TMG permet de contrôler un débit au maximum de 10cm³/mn, avec une précision, donnée par le constructeur, de ±1% de la pleine échelle.

A chaque nouveau point de consigne du débitmètre, la croissance est interrompue le temps nécessaire à la stabilisation du débit.

La vitesse de croissance a été mesurée pour un débit H₂/TMG de 10cm³/mn, au début et à la fin de la séquence de mesure. Ces mesures sont identiques, et permettent d'exclure toute dérive des conditions de croissance.

La figure 5.6 montre la variation de la vitesse de croissance avec le débit. La variation linéaire confirme la linéarité du contrôleur de débit massique, mais aussi la linéarité de la loi d'extraction des vapeurs organométalliques d'un bulleur (cf.Chapitre 2).

Il est intéressant de constater aussi que la linéarité du débitmètre est bien vérifiée pour un débit aussi faible que 1cm³/mn, pour lequel le constructeur garantit seulement 20% de précision.

5.1.2.3 La vitesse de rotation du suscepteur ω :

Le modèle de la couche limite prévoit que pour un réacteur vertical, la vitesse de croissance varie comme la racine carré de ω . La vitesse de croissance du GaAs a été mesurée in-situ pour différentes valeurs de ω (fig 5.7), comprises entre 0 et 300t/mn, valeur maximum autorisée par l'installation.

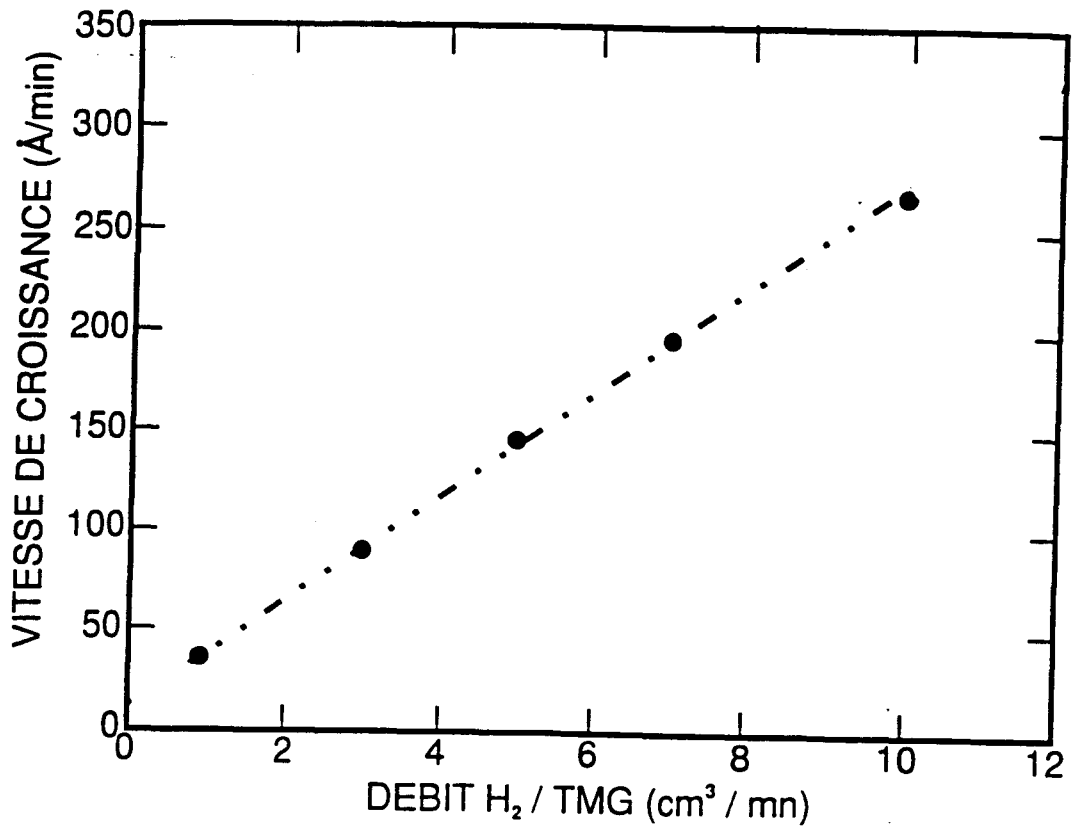


Figure 5.6 : vitesse de croissance en fonction du débit d'hydrogène dans le bulleur de TMGa.

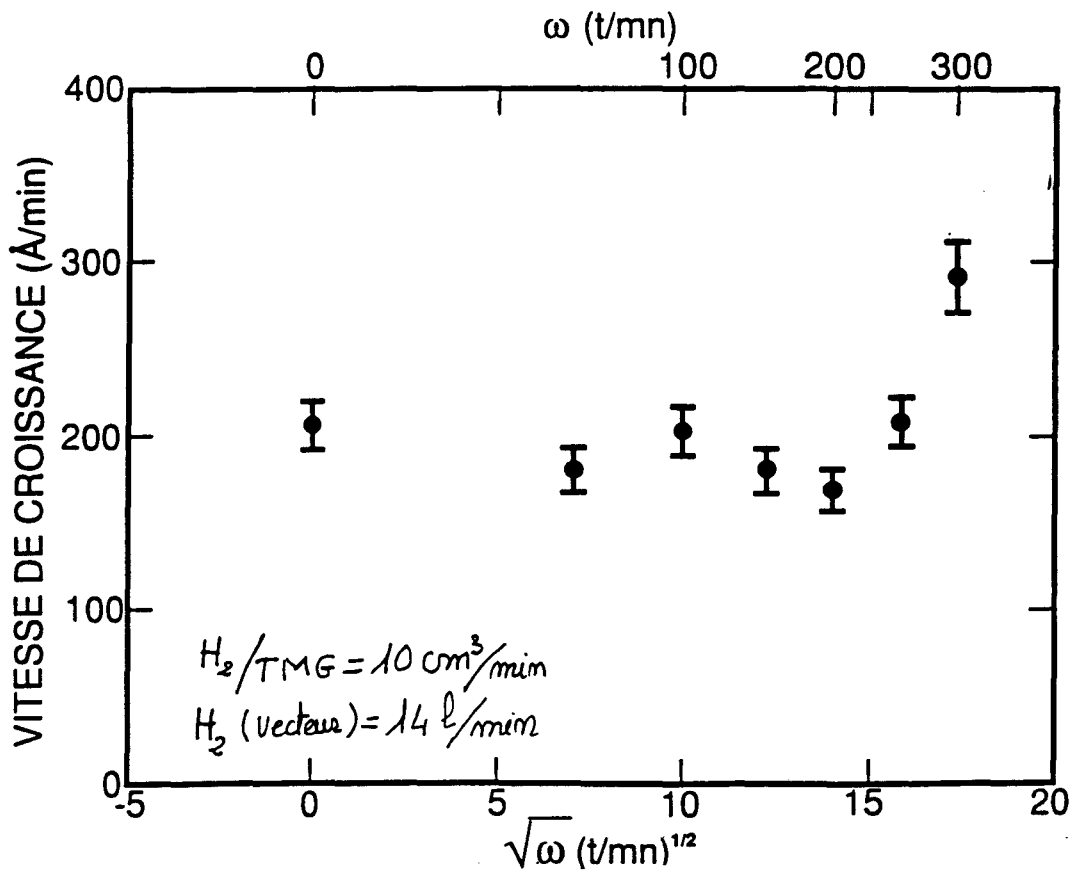


Figure 5.7 : variation de la vitesse de croissance en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation du suscepteur.

Les résultats montrent que le modèle de la couche limite n'est applicable qu'au dessus d'un seuil de vitesse de rotation. Pour un débit d'hydrogène de 14l/mn, le seuil du réacteur étudié est d'environ 200t/mn.

Pour des vitesses de rotation inférieures, la vitesse de croissance reste pratiquement constante. La figure met aussi en évidence l'intérêt d'une étude pour des vitesses de rotation supérieures à 300t/mn.

5.2 Caractérisation des matériaux pendant la croissance :

5.2.1 Mesure de la composition de $Ga_{1-x}Al_xAs$:

La démarche habituelle pour mesurer la composition d'un alliage à l'aide d'une méthode optique consiste à mesurer son indice de réfraction. Or, la mesure directe de l'indice par réflectométrie est délicate, car elle suppose une mesure absolue du contraste. En pratique, la seule information disponible est l'épaisseur optique, elle-même étant, le produit de l'indice et de l'épaisseur. Il n'est donc pas possible de mesurer la composition de l'alliage sur une seule couche de GaAlAs. Nous allons donc comparer successivement la vitesse de croissance de GaAs et de GaAlAs, en utilisant le même débit de TMG pour la croissance des deux alliages. En conséquence, nous pouvons écrire que :

$$V(Ga_{1-x}Al_xAs) = V(GaAs) \left(1 + \frac{x}{1-x} \right) \quad 5.3$$

où $V(GaAlAs)$, $V(GaAs)$ sont respectivement les vitesses de croissance du GaAlAs et GaAs, et x la composition dans la phase solide du GaAlAs.

Cette relation sous-entend que :

- la composition dans la phase solide est identique à celle de la phase gazeuse, ce qui est parfaitement justifié dans le cas du GaAlAs.

La mesure in-situ de la vitesse de croissance de GaAs, puis de GaAlAs donne les expressions suivantes :

$$V(GaAs) = \frac{\lambda}{2n_{eff}(0)T_0} \quad 5.4$$

où T_0 est la durée moyenne d'une oscillation de réflectométrie du GaAs, et $n(0)$ l'indice effectif de réflectométrie du GaAs à λ .

$$V(GaAlAs) = \frac{\lambda}{2n_{eff}(x)T} \quad 5.5$$

où T est la durée moyenne de l'oscillation de réflectométrie du GaAlAs, et $n(x)$ l'indice effectif du GaAlAs de composition de x .

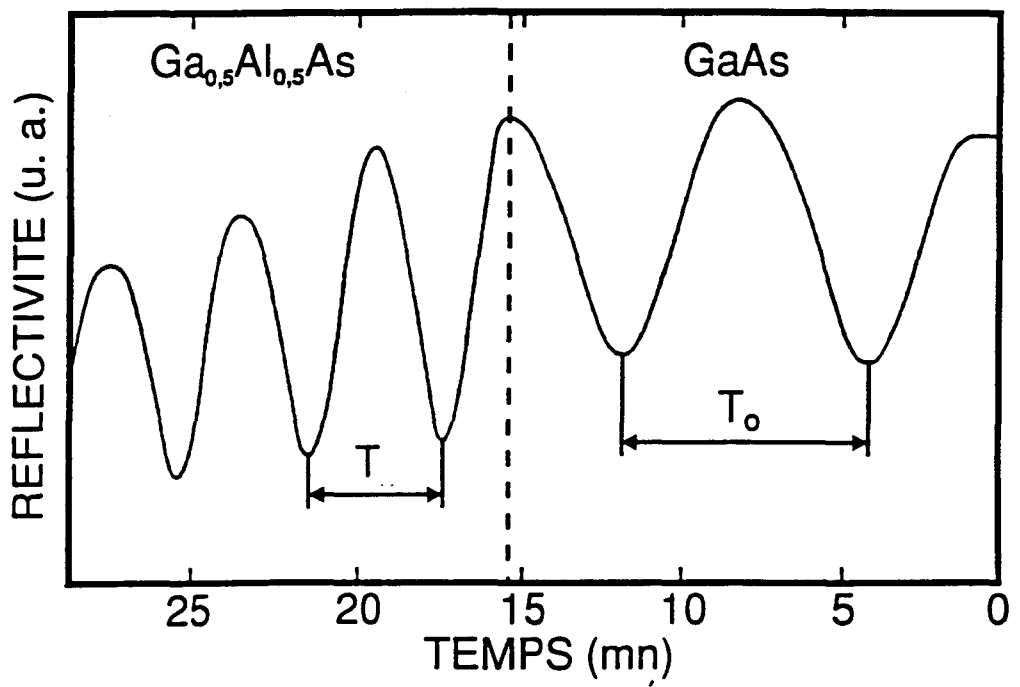


Figure 5.8 : réfectogramme de l'alternance de GaAs et d'un alliage de GaAlAs de composition présumée $x=0,5$.

En remplaçant, 5.4 et 5.5 dans 5.3, et en supposant connue la variation de l'indice effectif avec la composition, la mesure des périodes de réflectométrie donne de façon univoque, la valeur de la composition :

$$x = 1 - \frac{n_{eff}(0)T_0}{n_{eff}(X)T} \quad 5.6$$

Cette méthode a été mise en application en utilisant la réflectométrie à 1.32 μm (fig.5.8), pour laquelle l'expression de l'indice effectif en fonction de la composition a été établie plus haut [4]:

$$n_{eff}(x) = 3.56 - 0.64x \quad 5.7$$

La relation 5.6 devient :

$$x = \frac{1 - (T_0/T)}{1 - 0.18(T_0/T)} \quad 5.8$$

Le tableau 5.A compare la mesure in-situ et ex-situ de la composition de 5 alliages de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$.

Tableau 5.A : Comparaison des compositions mesurées par réflectométrie in-situ et par des méthodes classiques ex-situ telles que la diffraction X et la photoluminescence :

| Echantillon | x in-situ (%) | x (a) ex-situ (%) |
|-------------|---------------------|-------------------------|
| I | 11.0±0.2 | 10.0±0.1 |
| II | 20.0±0.4 | 20.0±0.1 |
| III | 30.0±0.6 | 31.0±0.3 |
| IV | 50.0±1.0 | 50.0±0.5 |
| V | 69.0±1.5 | 70.0±0.7 |

(a) la mesure de la composition ex-situ est faite par photoluminescence pour les alliages de composition inférieure à 0.4, et par diffraction X pour les alliages de composition supérieure. La précision sur les valeurs mesurée ex-situ sont des précisions standard pour la gamme d'épaisseurs caractérisée.

L'erreur sur $x(\text{in-situ})$ est par principe supérieure à celle sur $x(\text{ex-situ})$, puisqu'elle prend en compte l'erreur de mesure des extréma, et l'erreur sur $n_{\text{eff}}(x)$. L'erreur totale est de 4%, soit 2% pour le repérage des extréma et 2% sur la connaissance des indices.

La formule (5.8) fait apparaître, au travers du coefficient T_0/T , que la mesure précise de faibles compositions nécessite un grand nombre d'oscillations de réflectométrie. La plus petite variation significative de périodes d'oscillation étant d'environ 2 %, la sensibilité de la mesure in-situ de la composition sera donc limitée à environ 3%.

Un telle sensibilité peut surprendre, car l'indice optique est finalement assez peu sensible à la composition. Un alliage de $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ ne génère que 2% de variation d'indice optique par rapport au GaAs. En revanche, la variation de vitesse de croissance entre les deux matériaux est de 11%. Grossièrement, la mesure in-situ de la composition est en première approximation la mesure d'un rapport de vitesse de croissance, sachant que la correction apportée à l'épaisseur optique par la variation de l'indice avec la composition reste minime.

Un bon accord des mesures in-situ et ex-situ confirme que la vitesse de croissance dans le régime de transport de masse est bien proportionnelle à la somme des pressions partielles des organométalliques. D'autre part, le bon accord pour les compositions les plus élevées confirme a posteriori, la précision sur la valeur des indices effectifs du GaAlAs.

5.2.2 Caractérisation du début de la croissance d'une couche :

Le début de la croissance d'une couche correspond à la commutation d'une (ou plusieurs) vanes gaz de l'évent vers le réacteur. Il s'ensuit un régime transitoire de la croissance qui se limite en pratique à l'interface. Durant le transitoire, la vitesse de croissance peut varier. Par ailleurs, il est possible d'agir sur l'amplitude et la durée du transitoire, en faisant varier le paramètre ΔP , différence de pression entre l'évent et le réacteur :

$$\Delta P = P_{\text{évent}} - P_{\text{réacteur}} \quad 5.9$$

L'étude de l'influence de ΔP sur l'interface a été menée suivant deux méthodes :

- 1) En mesurant ex-situ l'impact du transitoire de croissance du TMA sur l'interface GaAs/GaAlAs.
- 2) En mesurant in-situ l'impact du transitoire du TMG sur le réflectogramme du début de croissance d'une couche de GaAs.

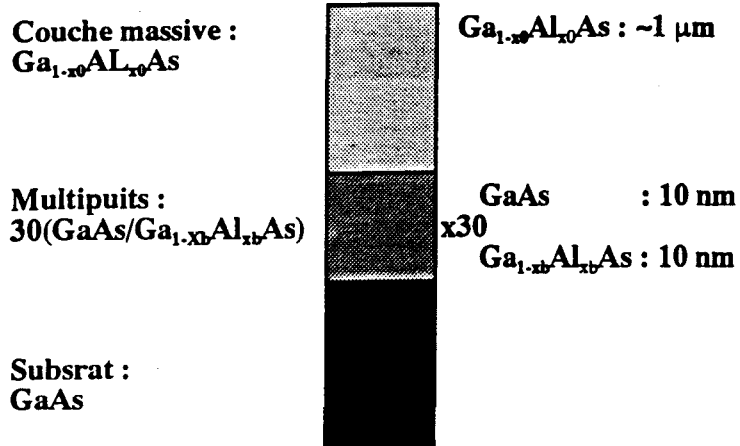


Figure 5.9 : structure pour l'étude de l'interface de multipuits GaAs/GaAlAs. La valeur optimale de ΔP est telle que la composition de la barrière x_B soit égale à celle de la couche massive x_c .

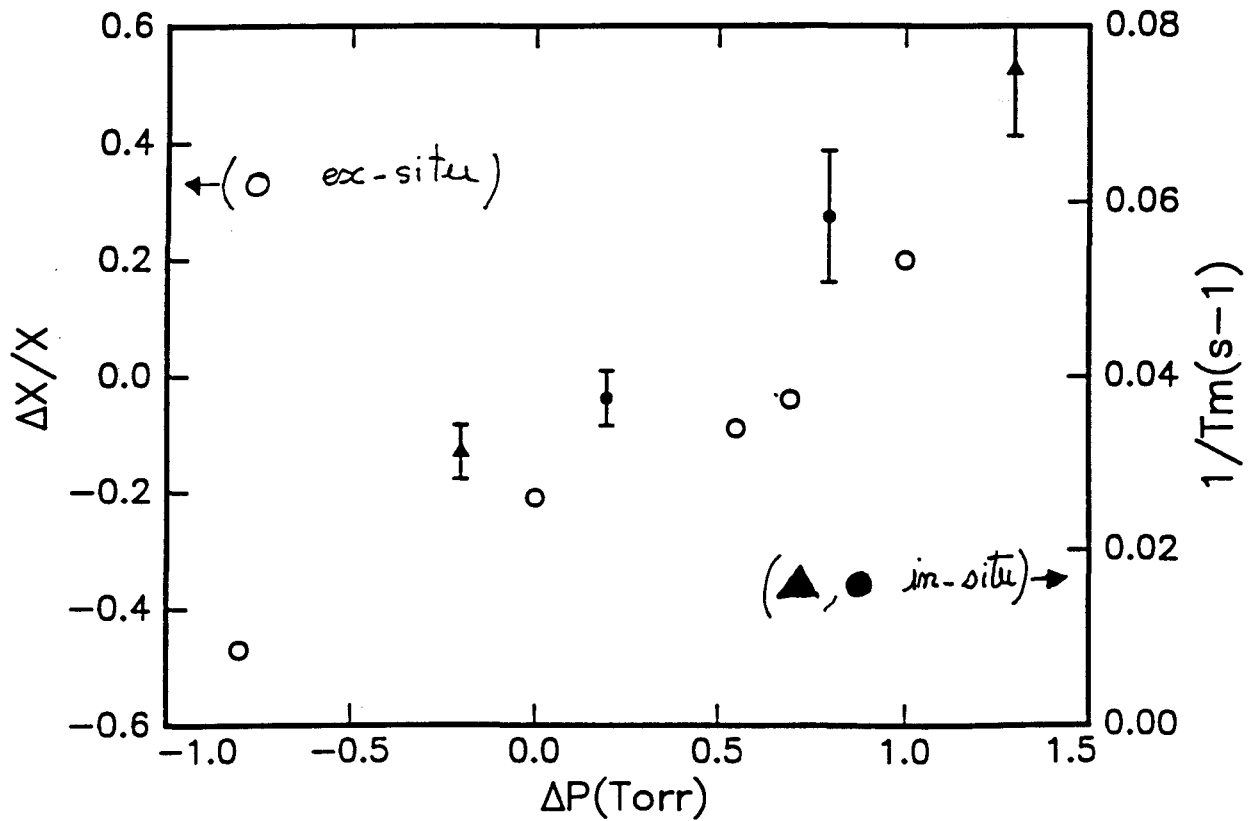


Figure 5.10 : effet du paramètre ΔP sur la composition de la barrière (o) et sur le paramètre $(1/T_m)$ (\blacktriangle, \bullet)

1) "Méthode ex-situ" :

L'étude se fait en étudiant l'influence de ΔP sur la largeur d'interface de multipuits quantiques GaAlAs/GaAs [5] :

Pour un ΔP donné, la croissance de chaque barrière de GaAlAs est obtenue en commutant le débit de TMA vers le réacteur, tout en conservant le débit de TMG ayant servi à la croissance du puits. Ainsi, l'interface de composition entre le puits de GaAs et la barrière de GaAlAs caractérise l'influence de ΔP sur la commutation du TMA. La structure des échantillons utilisée pour cette étude est décrite par la figure 5.9, dans laquelle X_0 et x_b sont en principe identiques.

Le même débit H2/TMG servant à la croissance du puits et de la barrière, les vitesses de croissance du GaAlAs ($V(\text{GaAlAs})$) et du GaAs notée ($V(\text{GaAs})$) vérifient la relation :

$$V(\text{GaAlAs}) = V(\text{GaAs}) \left(1 + \frac{xb}{1-xb} \right) = V(\text{GaAs}) \left(\frac{1}{1-xb} \right) \quad 5.10$$

où xb est la composition moyenne de la barrière.

En prenant le même temps de croissance² pour la barrière et pour le puits la relation (5.11) permet de relier l'épaisseur de la barrière ($d(\text{GaAlAs})$) à celle du puits ($d(\text{GaAs})$) :

$$d(\text{GaAlAs}) = d(\text{GaAs}) \frac{1}{(1-xb)} \quad 5.11$$

Par ailleurs, la caractérisation ex-situ par la double diffraction X permet de déterminer P , \bar{X} , X_0 , respectivement la période, la composition moyenne des multipuits quantiques, et la composition de la couche épaisse. Sachant que l'expression de la composition moyenne de la structure est :

$$\bar{X} = \frac{xb d(\text{GaAlAs})}{P} \quad 5.12$$

La composition moyenne dans la barrière se déduit de (5.11) et (5.12) :

$$xb = 2 \frac{\bar{X}}{1 + \bar{X}} \quad 5.13$$

Le même raisonnement en utilisant des temps de croissance de couches différents^e aurait conduit à :

$$xb = \frac{\bar{x}(t1 + t2)}{t2 + \bar{x}t1} \quad 5.14$$

où $t1$ et $t2$ sont respectivement le temps de croissance du puits et de la barrière.

2 Le même calcul peut être mené en considérant des temps différents.

Le tableau (5.B) résume les résultats obtenus sur différents multipuits quantiques épitaxiés pour différents ΔP .

Tableau 5.B : Influence de ΔP sur la composition x de la barrière de multipuits GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs :

| Echantillon | ΔP (Torr) | \bar{x} | xb | X_0 | $\Delta x/x$ (a) |
|-------------|----------------------|-----------|-------|-------|---------------------|
| 2128 | -0.80 | 0.083 | 0.153 | 0.289 | -0.47 |
| 2138 | +0.00 | 0.117 | 0.209 | 0.286 | -0.21 |
| 2141 | +0.55 | 0.150 | 0.261 | 0.287 | -0.09 |
| 2148 | +1.00 | 0.207 | 0.276 | 0.286 | +0.20 |
| 2155 | +0.70 | 0.160 | 0.343 | 0.286 | -0.04 |

$$(a) \Delta x/x = (xb - X_0)/X_0$$

L'amplitude et le signe de la différence $\Delta x/x$ traduisent l'influence de ΔP sur la commutation du TMA. Une différence positive correspond à un overshoot de croissance, l'opposé à un undershoot. L'influence du transitoire est minime, lorsque la différence est très petite (Fig.5.10).

2) Méthode in-situ :

En raison des faibles épaisseurs concernées, l'étude du régime transitoire n'est envisageable que si la phase varie très vite avec l'épaisseur, autrement dit si $\lambda/2n$ est petit devant l'épaisseur étudiée.

Afin de remplir au mieux cette condition, l'étude a été menée sur le transitoire de croissance du GaAs, en utilisant la plus petite longueur d'onde à notre disposition, soit 442 nm.

En raison de la forte absorption dans le GaAs à cette longueur d'onde, il n'y a pas d'oscillation de réflectivité, tout au plus un extrémum (cf chapitre III).

Soit Φ la phase de la réflectivité de l'échantillon avant la croissance du GaAs. Pour un Φ donné, l'apparition de l'extrémum correspondra à la croissance d'une épaisseur fixe de GaAs, notée E_m .

Soit T_m le temps entre la commutation du TMG vers le réacteur et l'apparition de l'extrémum, $1/T_m$ est donc proportionnel à la vitesse moyenne de croissance sur l'épaisseur E_m .

T_m a été mesurée sur une même croissance pour 4 valeurs différentes de ΔP .

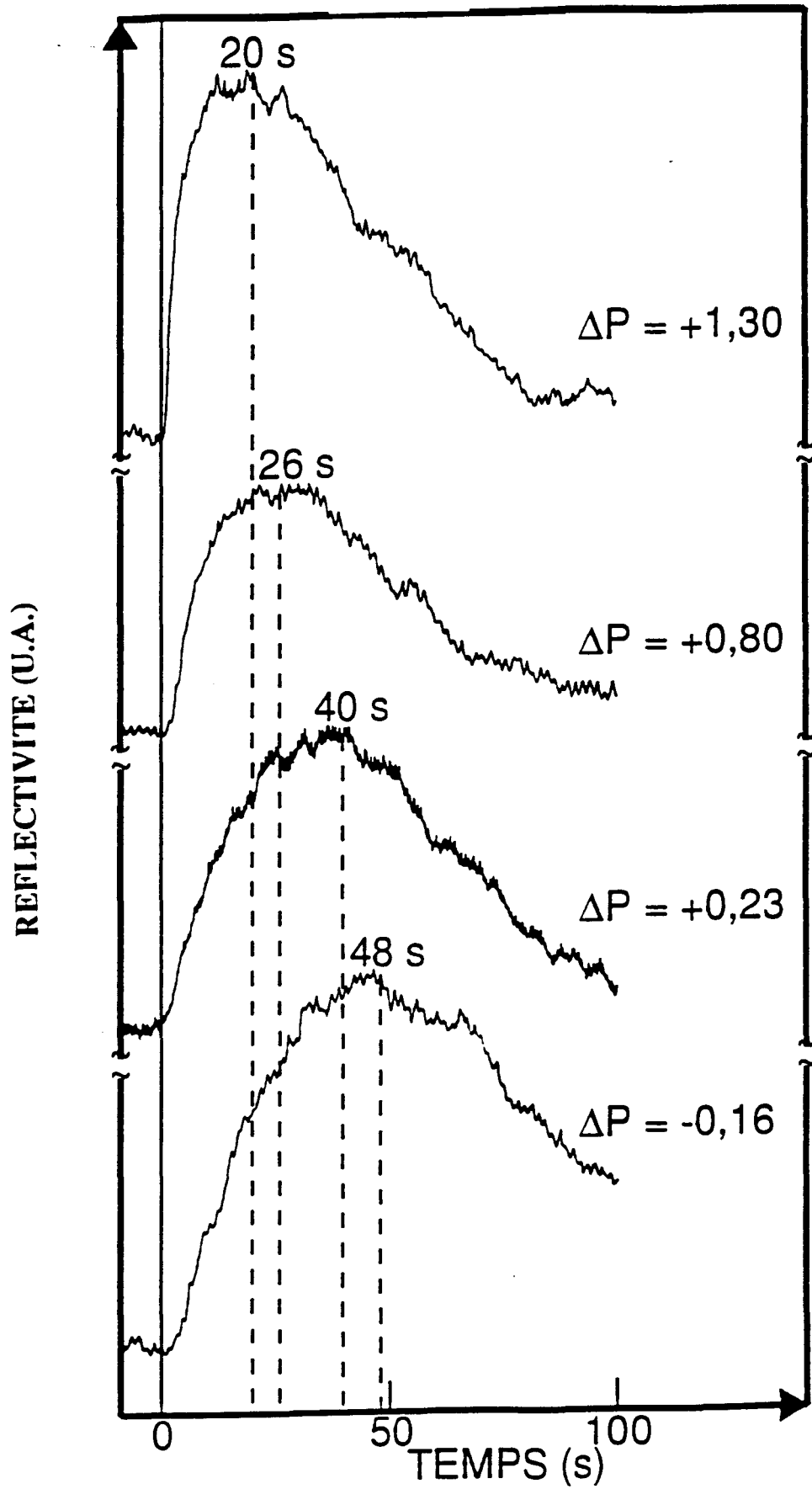


Figure 5.11 : réfectogramme à 442nm du début de croissance d'une couche de GaAs pour différentes valeurs de ΔP .

La structure utilisée est épitaxiée sur un substrat de GaAs, elle est constituée de 4 périodes d'AlAs/GaAs. Un arrêt de croissance d'environ 1mn est observé entre chaque couche. Chaque couche de GaAs a été épitaxiée pour une valeur différente de ΔP .

Les temps de croissance de l'AlAs (9mn) et du GaAs (5mn) ont été choisis très grands devant les temps caractéristiques du transitoire de croissance. Les débits H₂/TMA et H₂/TMG sont respectivement de 20cm³/min et 10cm³/mn. Considérant les vitesses standard pour de tels débits, les épaisseurs de GaAs et d'AlAs seront respectivement de l'ordre de 150 et 300nm. A cette longueur d'onde, une telle épaisseur de GaAs absorbe la totalité de l'intensité du faisceau. Ainsi, le réflectogramme de chaque couche d'AlAs se comporte comme si la couche précédente était à chaque fois le substrat. Autrement dit, la phase de réflectivité au début de la croissance de la couche d'AlAs reste constante. En conséquence, la phase de réflectivité au début de la croissance du GaAs dépendra uniquement de l'épaisseur de la couche d'AlAs qui précède.

La figure 5.11 montre le réflectogramme du début de croissance de couches de GaAs.

le tableau 5.C montre les différents résultats obtenus pour les différentes valeurs de ΔP :

| ΔP (Torr) | V(AlAs) (a) (Å/mn) | D(AlAs) (b) (nm) | T _m (s) | 1/T _m (s ⁻¹) |
|----------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|--|
| -0.16 | 274±3 | 247±3 | 48±3 | 2.0±0.1 |
| + 0.23 | 295±3 | 266±3 | 40±2 | 2.5±0.1 |
| +0.80 | 300±3 | 270±3 | 26±1 | 3.8±0.2 |
| +1.30 | 277±3 | 249±3 | 20±1 | 5.0±0.3 |

(a) V(AlAs) est la vitesse de l'AlAs mesurée in-situ en prenant un indice effectif de 3.78.

(b) D(AlAs) est l'épaisseur d'AlAs de la couche qui précède.

La figure (5.10) représente l'évolution de 1/T_m en fonction de ΔP .

En toute rigueur, seuls les points obtenus pour le même D(AlAs) sont comparables entre eux. Néanmoins, un alignement relatif de tous les points tend à démontrer l'influence modérée d'une variation significative de D(AlAs) sur la phase, et donc sur Em.

La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes confirme la même tendance, à savoir, une augmentation de ΔP correspond à une augmentation du rendement de croissance pour l'organométallique commuté.

La méthode in-situ, sans calibration au préalable de Em, ne permet pas de déterminer

la valeur optimale de ΔP qui minimise l'influence du transitoire de croissance. Par contre, il est à noter que eule une méthode de mesure en temps réel permet de mettre en évidence un transitoire de croissance dans un binaire.

5.2.3 Mesure de la période de multipuits quantiques :

La réflectométrie a été utilisée à la longueur d'onde de $1.32\mu\text{m}$ pour le suivi in-situ de la croissance de multipuits quantiques (MQW).

La figure (5.12) représente le réflectogramme enregistré lors de la croissance d'un MQW comportant 130 périodes $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/\text{GaAs}$. L'épaisseur visée de la période est de 200\AA , pour une épaisseur de puits et de barrières de 100\AA .

L'étude de l'enregistrement révèle que les oscillations de réflectométrie sont identiques à celles observées pendant la croissance d'un matériau massif. Ce comportement se justifie quand la longueur d'onde d'observation est grande devant l'épaisseur optique de chaque couche du multipuits.

La mesure in-situ de l'épaisseur optique totale de la structure permet de définir, comme pour un matériau massif, l'indice effectif d'un MQW :

La vitesse de croissance de cet alliage fictif vaut par définition :

$$\bar{V} = \frac{P}{(t1 + t2)} \quad 5.15$$

où \bar{V} est la vitesse moyenne de croissance du MQW, P la période du MQW, t1 et t2 sont les temps de croissance respectivement du puits et de la barrière.

D'après la mesure in-situ, la valeur moyenne de la vitesse de croissance vaut aussi :

$$\bar{V} = \frac{\lambda}{2n_{eff}T} \quad 5.16$$

où T est la durée moyenne d'une oscillation de réflectométrie, et n_{eff} est l'indice effectif du MQW.

Finalement :

$$n_{eff} = \frac{\lambda (t1 + t2)}{2p T} \quad 5.17$$

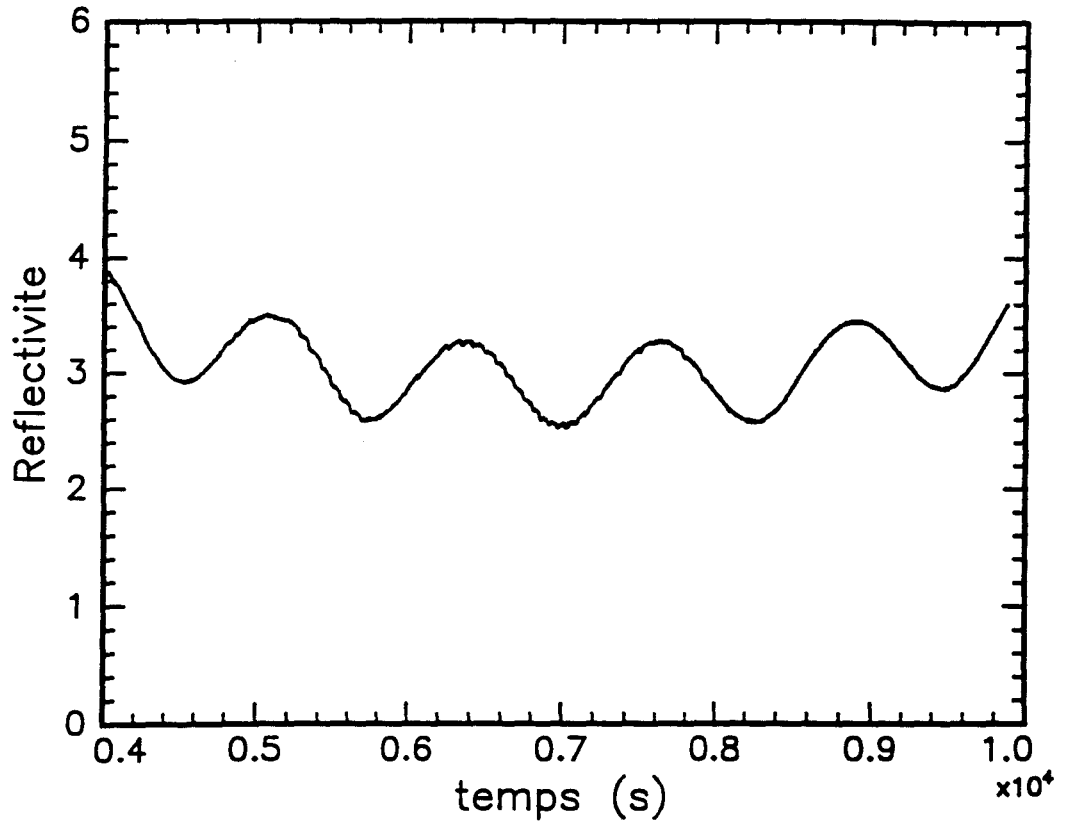


Figure 5.12 : extrait du réflectogramme à $1,32\mu\text{m}$ enregistré pendant la croissance d'un multipuits quantique GaAs/Ga_{0.70}Al_{0.30}As. Une période du réflectogramme correspond à une dizaine de multipuits.

Pour un multipuits quantique donné, le critère de mesure in-situ devient :

$$NP \geq \frac{\lambda}{2n_{eff}} \quad 5.18$$

où N est le nombre de période du MQW, et P est l'épaisseur de la période.

La mesure ex-situ de la période du MQW faite par diffraction X, permet de calculer un indice effectif de 3.46 pour une structure $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/\text{GaAs}$ ($100\text{\AA}/100\text{\AA}$).

La théorie [6] prévoit que l'indice effectif du MQW, pour une onde se propageant avec un vecteur d'onde perpendiculaire aux couches, est la moyenne quadratique des indices de chacune des couches :

$$n_{th}^2 = \frac{d_1}{P}n_1^2 + \frac{d_2}{P}n_2^2 \quad 5.19$$

où n_1 , d_1 , n_2 , d_2 sont les indices et les épaisseurs respectivement de la barrière et du puits, et $n_2(x) = 3.56 + 0.64x$.

Appliquée au multipuits $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/\text{GaAs}$ ($100\text{\AA}/100\text{\AA}$), cette formule donne un indice effectif de 3.465. Ce bon accord entre les valeurs déduites de la théorie et de la mesure in-situ confirme que le MQW se comporte d'une part comme un alliage homogène et d'autre part que la composition dans la barrière du MQW est proche de 30%.

Intuitivement il apparaît que l'indice effectif du MQW dépendra de la composition de la barrière et plus précisément de la composition moyenne du MQW. Pour le mettre en évidence, il est intéressant d'exprimer cet indice non plus en fonction de la moyenne quadratique, mais en fonction de la moyenne arithmétique des indices de la barrière et du puits:

$$n = \frac{n_1d_1 + n_2d_2}{P} \quad 5.20$$

Calcul de l'erreur commise en prenant cette nouvelle définition :

Moyenne quadratique :

$$n_{th}^2 = \frac{d_1}{P}n_1^2 + \frac{d_2}{P}n_2^2$$

En élevant au carré n :

$$n_{th}^2 - n^2 = \frac{d_1d_2(n_1 - n_2)^2}{P^2} \quad 5.21$$

Dans le cas particulier d'un MQW alternant GaAs et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ observée in-situ à la longueur d'onde de $1.32\mu\text{m}$, n_2 peut se remplacer par :

$$n_2 = n_1 - 0.64x$$

L'expression (5.21) devient :

$$n_{ih}^2 - n^2 = \frac{d_1 d_2}{P^2} 0.4x^2 \quad 5.22$$

où x est la composition de la barrière.

La valeur maximum de l'expression $d_1 d_2 / P^2$ est de 0.25 pour $d_1 = d_2$ d'où :

$$\frac{n_{ih} - n - \frac{n_{ih}^2 - n^2}{2n}}{n} \leq 5.10^{-2} \frac{x^2}{n^2} \leq 610^{-3} x^2 \quad 5.23$$

Pour une composition de la barrière de 30 %, l'approximation de l'indice effectif du MQW calculé par la moyenne arithmétique entraîne une erreur tout à fait négligeable ($\sim 10^{-3}$). Par la suite, l'indice effectif calculé par la moyenne arithmétique sera noté \bar{n}_{eff} donc :

$$\bar{n}_{eff} = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2}{P} = n_1 \frac{d_1}{P} + n_2 \frac{d_2}{P} = n_1 + (n_2 - n_1) \frac{d_2}{P}$$

Sachant que $n_2 = n_1 - 0.64x$:

$$\bar{n}_{eff} = n_1 - 0.64 \left(x \frac{d_2}{P} \right) = n_1 - 0.64 \bar{x} \quad 5.24$$

où \bar{x} est la composition moyenne du MQW.

Cette nouvelle définition de l'indice effectif d'un MQW moins rigoureuse que la précédente, met mieux en évidence la notion de l'alliage fictif :

- A un MQW $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/\text{GaAs}$ ($100\text{\AA}/100\text{\AA}$) correspond un alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ de composition $\bar{x} = 0.15$.

Ces résultats ont conduit à la mesure in-situ de la période de MQW $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/\text{GaAs}$ de différentes compositions moyennes.

Le tableau 5.D présente les résultats obtenus pour des composition moyennes visées de 0.15 et 0.18.

| Echantillon | N | \bar{x} visé | P ex-situ (nm) | P in-situ (nm) | $\Delta P/P$ |
|-------------|-----|----------------|-------------------|-------------------|--------------|
| 2535 | 130 | 0.15 | 24.8 | 24.0 | 3.2% |
| 2529 | 130 | 0.15 | 14.8 | 15.0 | 1.3% |
| 2555 | 130 | 0.15 | 20.1 | 20.1 | <1% |
| 2566 | 40 | 0.18 | 15.6 | 15.5 | <1% |
| 2567 | 40 | 0.18 | 36.2 | 35.5 | 2% |
| 2571 | 40 | 0.18 | 26.9 | 26.4 | 2% |
| 2574 | 40 | 0.18 | 10.4 | 10.4 | <1% |

Le bon accord entre les valeurs mesurées in-situ et ex-situ confirme que \bar{x} s'écarte peu de la valeur visée ou du moins que l'amplitude de cet écart ne fausse pas la mesure de la période.

5.3 Croissance d'un transistor à effet de champ :

La longueur d'onde de 1.32 μm autorise le suivi in-situ de plusieurs microns d'épaisseurs. Cette propriété est mise à profit pour le contrôle de la croissance de transistor à effet de champ de type MESFET (MEtal Semiconductor Field Effect Transistor)(fig.5.13).

Le choix du substrat d'InP est justifié par l'intégration monolithique du MESFET et d'un laser, émettant à 1.3 μm , à base de matériaux accordés sur InP.

L'observation d'un signal de réflectométrie peut se faire sans modification de cette structure, car la différence d'indice optique entre InP et GaAs suffit à garantir un contraste de réflectivité suffisant.

La figure 5.14 représente le réflectogramme enregistré au cours de la croissance d'une des structures MESFET.

| | | | |
|-----------------|---|-------------------------------|---|
| substrat InP | couche tampon GaAs (N.I.D) 3 μ m | canal GaAs (n) 100nm | couche de contact GaAs (n) [*] 50nm |
|-----------------|---|-------------------------------|---|

Figure 5.13 : structure du transistor MESFET GaAs/InP.

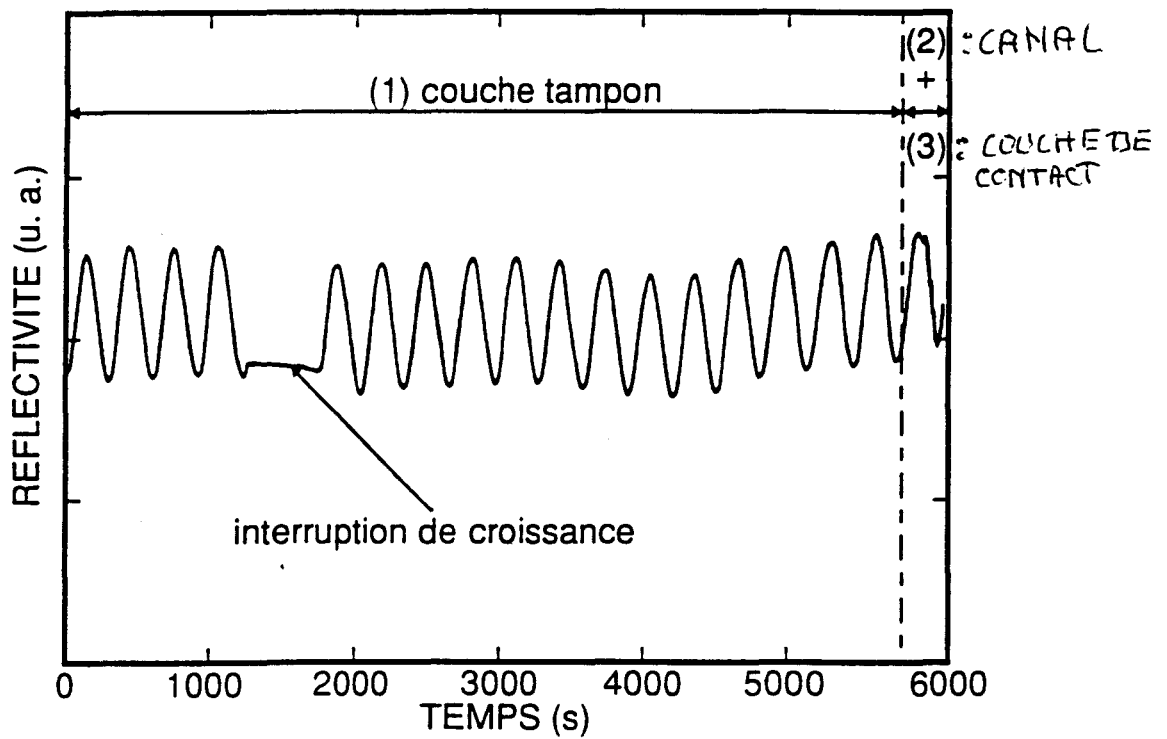


Figure 5.14 : réflectogramme à 1,32 μ m du contrôle de la croissance d'un transistor MESFET GaAs/InP.

Pour réaliser le contrôle in-situ, la croissance de la couche tampon est interrompue, après l'apparition de quelques oscillations de réflectivité. L'arrêt de croissance est obtenu en commutant le TMG vers l'évent, et en maintenant constant les autres paramètres de la croissance. Cette interruption dure le temps nécessaire au calcul de la vitesse de croissance du GaAs, et la remise à jour des paramètres du protocole d'épitaxie. Après quoi, la croissance reprend.

Les paramètres modifiés dans le protocole sont les temps de croissance des couches, mais aussi les débits de silane du canal et de la couche de contact, car le niveau de dopage de type n est en première approximation inversement proportionnel à la vitesse de croissance (cf. chapitre.II). Cette démarche permet d'obtenir à la fois la bonne épaisseur de couche et le bon dopage, tout en maintenant constant le produit $N.W$ (N concentration de dopant, W épaisseur de couche).

Le contrôle in-situ de la structure s'est concrétisé par une reproductibilité de 3% de la résistance carrée du canal R_s (équation : 5.25).

$$R_s = \frac{\rho}{W} = \frac{1}{(q\mu N_D W)} \quad 5.25$$

où q est la charge de l'électron, μ la mobilité des électrons, N_D la concentration de donneurs, W épaisseur de la couche.

Les équipes du CNET chargées de l'intégration ont utilisé ces structures MESFET pour réaliser les circuits de commande laser. Ils ont obtenus un débit de 10 Gbit/s avec des grilles de $0.25\mu\text{m}$ [7].

5.4 Croissance de réflecteurs de Bragg

La structure d'un réflecteur de Bragg est un empilement périodique alternant deux matériaux d'indices différents. Pour obtenir le maximum de réflectivité à une longueur d'onde donnée λ_0 , l'épaisseur de chaque couche est calculée de sorte que :

$$\frac{\lambda_0}{2} = n_h(\lambda)d_h + n_b(\lambda)d_b$$

où $n_h d_h$, $n_b d_b$ sont respectivement les épaisseurs optiques se rapportant aux couches de haut et de bas indices de réfraction à λ_0 .

Toute chose égale par ailleurs, le maximum de réflectivité est un maximum absolu si en plus :

$$\frac{\lambda}{4} = n_h d_h = n_b d_b \quad 5.26$$

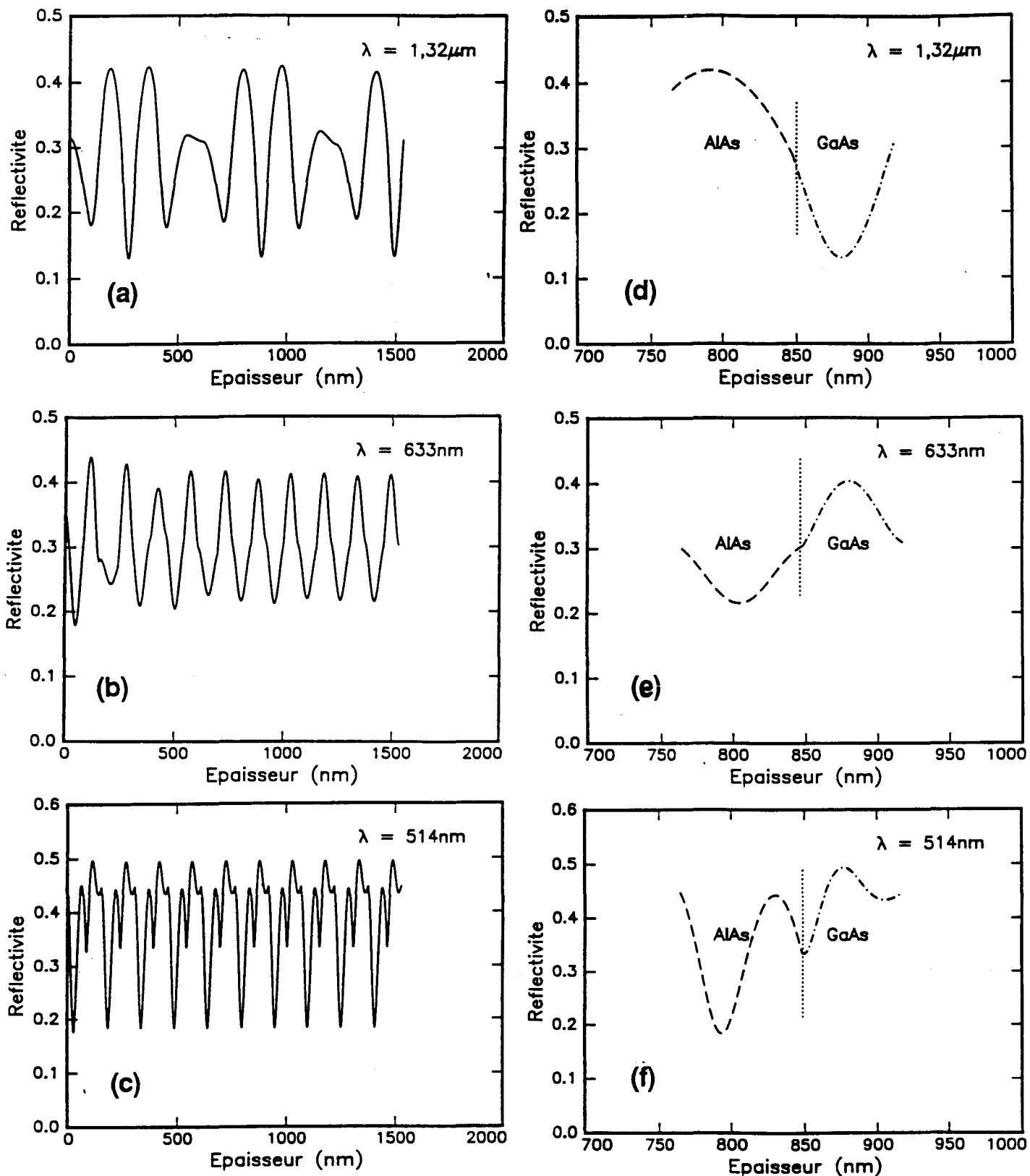


Figure 5.15 : réfectogrammes simulés de la croissance d'un miroir centré à 980nm, $10 \times [\text{AlAs}(83\text{nm}) / \text{GaAs}(70\text{nm})]$, pour différentes longueurs d'onde d'observation :

(a) $1,32\mu\text{m}$, (b) 633nm , (c) 514nm .

Détail de la 5^{ème} période du miroir :

(d) $1,32\mu\text{m}$, (e) 633nm , (f) 514nm .

Les indices complexes utilisés pour la simulation sont les suivant :

$1,32\mu\text{m}$: $n_{\text{AlAs}} = 2,92$ et $n_{\text{GaAs}} = 3,56$

633nm : $n_{\text{AlAs}} = 3,37+0,03i$ et $n_{\text{GaAs}} = 3,90+0,23i$

514nm : $n_{\text{AlAs}} = 3,58+0,20i$ et $n_{\text{GaAs}} = 4,65+1,40i$

(* d'après T. Farrell et al, Appl. Phys. Lett., 59 (10) 1991)

5.4.1 Choix de la longueur d'onde d'observation :

Pour des réflecteurs de Bragg à base de GaAlAs centrés entre 840 et 980 nm, les épaisseurs du matériau d'indice le plus fort varient entre 59 et 69.6 nm, et les épaisseurs du matériau d'indice le plus faible entre 74 et 82.9 nm.

La figure (fig. 5.15) représente les réflectogrammes simulés, de la croissance d'un miroir de Bragg GaAs/AlAs centré à 980 nm, obtenus respectivement pour les longueurs d'onde laser 1.32µm, 633nm, 514nm. Les épaisseurs de la couche d'AlAs et de GaAs sont respectivement 83 et 70 nm.

La comparaison des réflectogrammes est avant tout une illustration du critère de mesure des épaisseurs. Il est possible de "résoudre" chaque couche au sens du critère de mesure in-situ que si :

$$\frac{\lambda}{2n_{eff}} \leq E \leq \frac{1}{\alpha^*}$$

où E est l'épaisseur de la couche.

Le tableau (5.E) rappelle la gamme de mesure in-situ de la réflectométrie à 514 nm.

Tableau 5.E : Gamme de mesure in-situ en utilisant une longueur d'onde de 514 nm :

| matériau | n_{eff} | $\lambda/2n$ (nm) | $1/\alpha^*$ (nm) |
|----------|-----------|----------------------|----------------------|
| AlAs | 3.58 | 72.0 | ~800 |
| GaAs | 4.65 | 55.3 | ~100 |

Il apparaît qu'en choisissant une telle longueur d'onde, le suivi couche par couche est possible pour tous les réflecteurs dont la longueur d'onde de Bragg est comprise entre 0.840µm et environ 1µm.

La figure 5.16 présente les résultats obtenus par le suivi in-situ d'un empilement alternant 10 paires AlAs/GaAs d'épaisseurs respectives 90nm et 71nm.

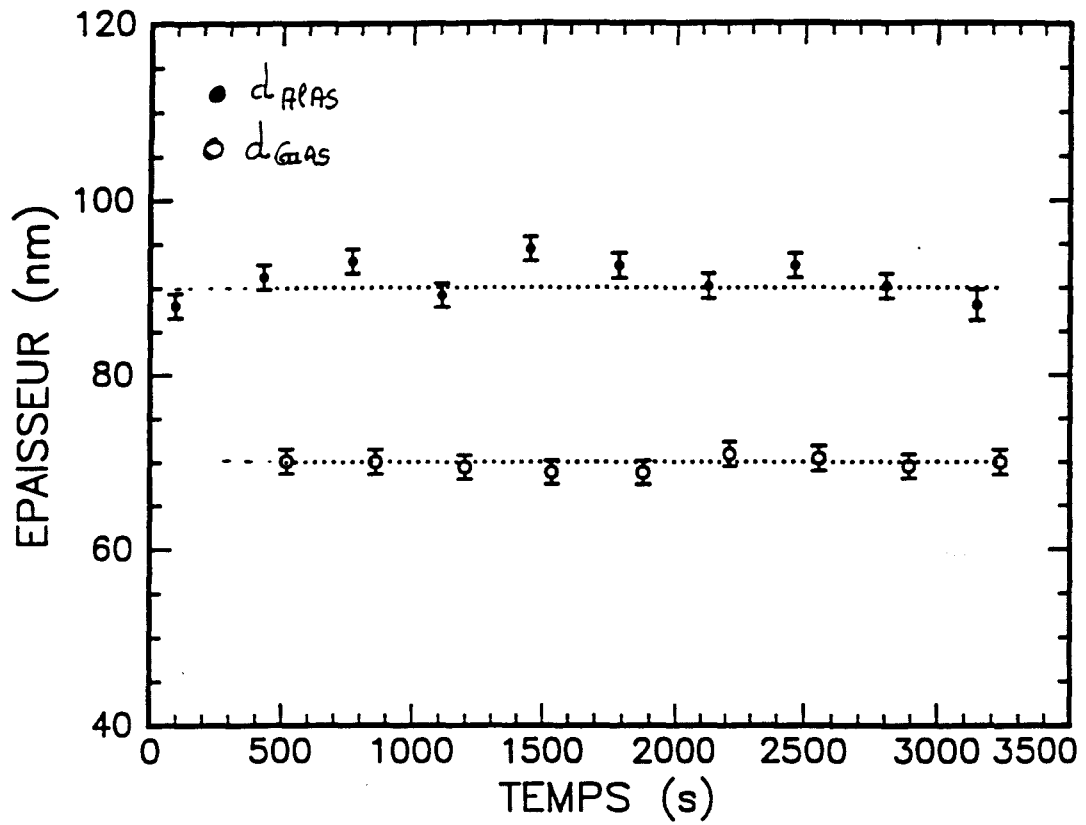


Figure 5.16 : mesure in-situ à 514 nm de l'épaisseur de chaque couche d'un empilement de 10 paires AlAs/GaAs d'épaisseurs respectives 90nm et 71nm.

Le tableau 5.F compare les résultats obtenus par réflectométrie et diffraction X sur 4 structures périodiques alternant 10 paires AlAs/GaAs. La différence d'épaisseurs d'un échantillon à l'autre provient des variations de vitesses de croissance. La méthode in-situ permet la mesure de chaque couche de l'empilement.

Tableau 5.F : Comparaison des résultats obtenus par la diffraction X et la mesure in-situ :

| Echantillons | dAlAs in-situ (nm) | dAlAs HRD (nm) | dGaAs in-situ (nm) | dGaAs HRD (nm) |
|--------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| A | $< \lambda/2n_{eff}$ | 52.8±0.6 | 75.7±1.7 | 75.5±0.7 |
| B | 89.0±0.9 | 88.9±1.0 | 73.9±0.8 | 74.7±0.9 |
| C | 74.0±0.8 | 74.0±0.9 | 81.2±1.5 | 81.3±0.9 |
| D | 90.3±0.8 | 90.2±1.1 | 71.2±0.7 | 70.8±1.0 |

Pour un matériau donné, le résultat qui figure dans la colonne in-situ est la moyenne des épaisseurs mesurées par réflectométrie sur chaque couche. La barre d'erreur correspond à l'écart type des épaisseurs mesurées.

Les résultats figurant dans la colonne HRD, correspondent aux mesures faites par diffraction X à haute résolution. Les épaisseurs sont calculés comme il a été décrit chapitre 4. L'erreur sur la mesure provient de l'erreur commise sur la valeur de la période et de \bar{x} .

La longueur d'onde de 514 nm a donc été retenue pour l'étude des réflecteurs de Bragg dont la longueur d'onde est comprise entre 840 nm et 980 nm.

La limite supérieure des λ_b est justifiée par l'absorption intrinsèque du GaAs.

L'absorption du matériau peut malgré tout être mise à profit pour simplifier l'interprétation du signal de réflectométrie :

Les couches qui constituent le réflecteur forment une structure périodique. Dans l'absolu, le réflectogramme d'une telle structure doit aussi adopter cette périodicité. En réalité ce n'est pas le cas, en raison de l'asymétrie des milieux semi-infinis, c'est à dire la différence d'indice optique entre l'atmosphère du réacteur et le substrat. La contribution du substrat au réflectogramme se fait ressentir tant que la lumière voit l'interface couche/substrat. Dans le cas d'un milieu absorbant, le signal de réflectométrie perdra la "mémoire du substrat", quand l'épaisseur de matériau absorbant traversée sera supérieure à $1/\alpha$.

A une longueur d'onde de 1.32 μm , le réflectogramme du réflecteur centré à 0.98 μm n'est

toujours pas périodique, après la croissance de 10 périodes, soit une épaisseur cumulée d'environ 1.5 μm (fig5.15). Par contre, à 514 nm, le signal optique devient périodique dès la seconde période du réflecteur, car l'absorption dans le GaAs est si importante qu'une épaisseur d'environ 0.1 μm suffit à écranter le substrat. Ce principe peut s'étendre à l'empilement entier. L'absorption limite la profondeur d'investigation de la réflectométrie, mais limite aussi l'impact d'éventuelles fluctuations d'épaisseur des couches précédentes.

Cette propriété facilite la simulation en temps réel de la réflectivité, car il n'est pas nécessaire de tenir compte de tout l'empilement pour prédire précisément le comportement de la couche en croissance. Ainsi une erreur de mesure d'une épaisseur de couche n'aura de répercussion notable que sur les deux ou trois couches qui suivent.

5.4.2 Contrôle in-situ de la croissance de réflecteurs de Bragg

5.5 Méthode de la calibration in-situ de la vitesse de croissance :

Le problème de la fabrication de réflecteurs de Bragg est d'obtenir le maximum de réflectivité à la longueur d'onde visée. En remarquant que la dispersion sur la longueur d'onde de Bragg résulte essentiellement de la méconnaissance de la vitesse de croissance au début de chaque épitaxie, une première solution consiste à calibrer in-situ cette dernière.

La méthode a été appliquée à la croissance de miroirs AlAs/GaAs centrés à 980 nm. La longueur d'onde utilisée par la mesure in-situ est de 514 nm [8].

La vitesse de croissance est calibrée in-situ sur une structure dite "de calibration", comportant 4 paires AlAs/GaAs, épitaxiées entre le substrat et la structure du miroir. Le temps de croissance de chaque couche est calculé a priori pour obtenir une épaisseur voisine de celle du réflecteur.

La croissance est interrompue après l'épitaxie de la structure de calibration. A ce moment, les débits d'organométalliques sont commutés vers l'événement, la température de croissance et les points de consignes des débitmètres sont maintenus constants. Les vitesses de croissance d'AlAs et de GaAs sont déduites du réflectogramme de la structure de calibration. Ces valeurs servent ensuite à calculer les temps de croissance des couches d'AlAs et du GaAs du réflecteur. Le protocole d'épitaxie se poursuit par la croissance du réflecteur, après y avoir rectifié les temps de croissance de chaque couche.

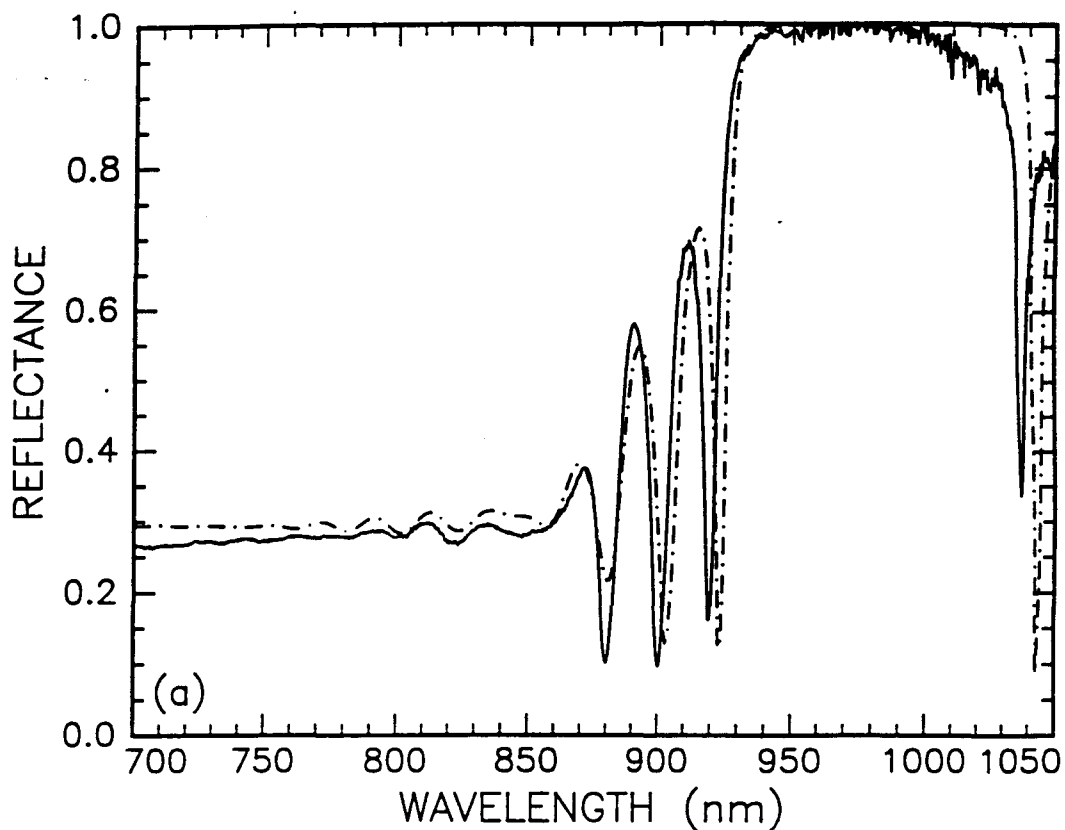


Figure 5.17 : (—) spectre de réflectivité expérimental de l'échantillon 2498, (- o -) spectre de réflectivité simulé du miroir visé.

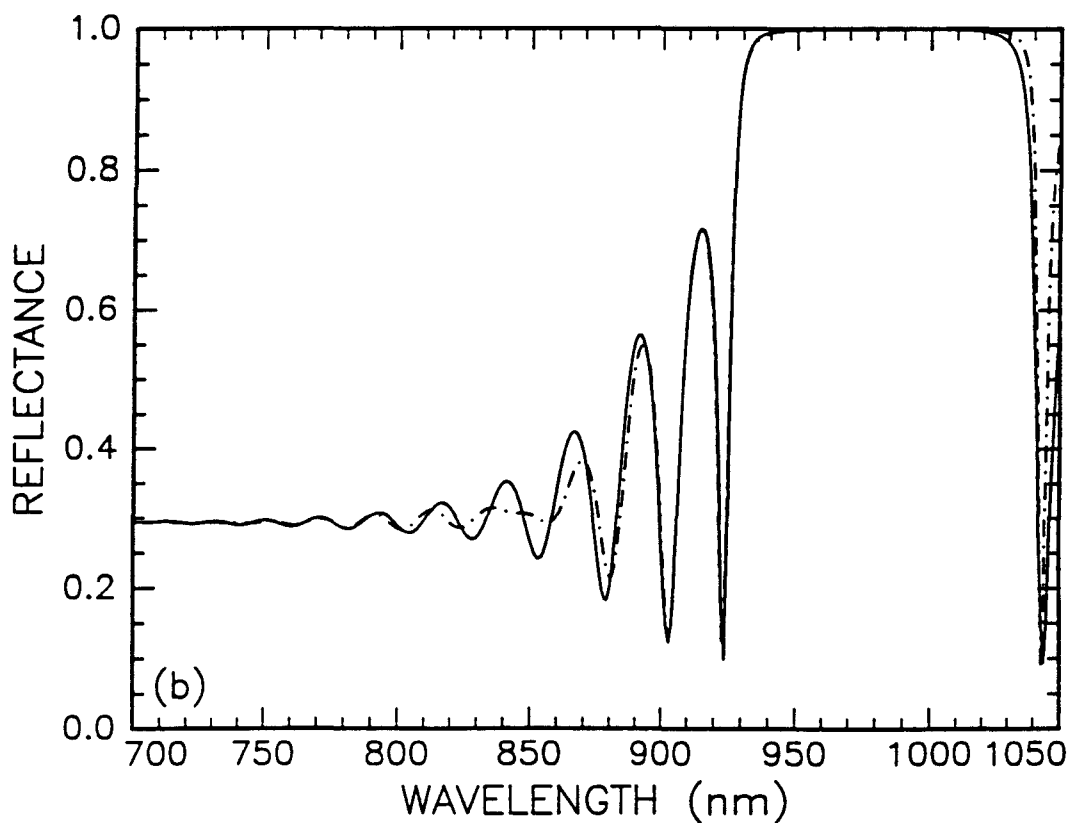


Figure 5.18 : spectre simulé avec (- o -) et sans (—) les couches de calibration.

Le tableau 5.G présente les résultats obtenus pour trois réflecteurs centrés à 980 nm, dont la croissance a été calibrée in-situ.

Tableau 5.G :

| Echantillons | N (a) | P (c) (nm) | λ_b (d) (nm) |
|--------------|----------|------------------|-------------------------|
| Idéal | ... | 152.5 | 980 |
| 2498 | 23 | 152.0±0.8 | 979±5 |
| 2502 | 15 | 154.0±0.8 | 990±5 |
| 2511 | 15 | 154.0±0.8 | 990±5 |

(a) Nombre de paires de l'empilement.

(b) $V(\text{GaAs})$ et $V(\text{AlAs})$ sont les vitesses de croissance respectivement de GaAs et de AlAs déduites du réflectogramme de la structure de calibration.

(c) Période de l'empilement mesurée par diffraction X à haute résolution.

(d) La longueur d'onde de Bragg est mesurée sur le spectre de réflectivité du réflecteur, elle est choisie comme le milieu à mi-hauteur de la bande passante.

Malgré des variations de vitesse de croissance d'un échantillon à l'autre pouvant atteindre 20%, il est possible grâce à une calibration in-situ de **maintenir une précision et une reproductibilité sur la valeur de la longueur d'onde de Bragg de l'ordre de 1%**.

La figure (5.17) superpose le spectre de réflectivité expérimental de l'échantillon I au spectre calculé de l'échantillon idéal comportant en plus la structure de calibration. La réflectivité expérimentale est normalisée par la réflectivité d'un miroir or. La comparaison de ces deux spectres montre un bon accord.

Les trois échantillons présentent une dégradation de la réflectivité pour les longueurs d'onde supérieures 1 μm . La figure (5.18) démontre que cette anomalie n'est pas attribuable à la présence de la structure de calibration. Ce comportement systématique pourrait s'expliquer par un artéfact de mesure de la réflectivité pour cette gamme de longueur d'onde.

5.6 Méthode du contrôle de couches quart-d'onde :

L'observation se fait à la longueur d'onde de Bragg, le passage d'une couche à l'autre se fait lorsque le signal passe par un extrémum. Pour cette épaisseur, le déphasage introduit par la couche vaut π , son épaisseur optique est de $\lambda b/4$. Cette méthode qui permet de contrôler en temps réel la réflectivité de l'empilement ne nécessite pas de simulation numérique du signal. Car à la longueur d'onde de Bragg, la lumière "résout de fait, l'équation de la propagation de la lumière dans l'empilement". L'autre avantage est de pouvoir corriger automatiquement une erreur sur l'épaisseur d'une couche qui précédé, en rattrapant le déphasage sur la couche qui suit, en maintenant donc constant l'épaisseur optique de chaque période [9].

La difficulté pour obtenir un contrôle précis par cette méthode est de pouvoir apprécier la position d'un extrémum avant de le dépasser. Ceci est d'autant plus vrai en fin de croissance, où la réflectivité de l'empilement tend vers sa valeur optimale. Dans ces conditions, le contraste du signal diminue, car la contribution d'une nouvelle période à la réflectivité totale de l'échantillon devient négligeable (Fig.5.19).

Cette méthode de contrôle a été transposée à la croissance épitaxiale par Armstrong et al.[10] pour le contrôle d'un réflecteur AlAs/Ga_{0,6}Al_{0,4}As de Bragg à l'aide de la réflectométrie à 670nm. Il est intéressant de constater que la longueur d'onde du réflecteur de Bragg obtenue est de 655nm et non de 670nm. Ce décalage provient de la variations des indices des matériaux entre la température ambiante et la température de croissance. A cette température la longueur d'onde de Bragg est bien de 670nm.

Cet exemple met en évidence deux limitations pour l'application de ce type de contrôle à la croissance épitaxiale. Premièrement, pour chaque longueur d'onde de Bragg visée à l'ambiante, il faut disposer de la longueur d'onde laser $\lambda(Tc)$, pour laquelle l'empilement visé se comporte, à la température de croissance, comme un empilement de couche $\lambda(Tc)/4$. Et deuxièmement, les structures contrôlables sont limitées à celles dont l'indice des deux matériaux varie de la même façon avec la température. Ceci n'est pas toujours vrai dans le système GaAlAs, en particulier pour le contrôle de longueur de Bragg dont l'énergie correspondante ($1.24/\lambda(300K)$), est proche du gap de l'un des matériaux. Par exemple dans le cas des réflecteurs Ga_{0,9}Al_{0,1}As/AlAs centrés à $\lambda(300K)= 860$ nm, où le comportement de l'indice du Ga_{0,9}Al_{0,1}As est influencé par la proximité de l'énergie de bande interdite.

Miroir 1.32 a 1000K

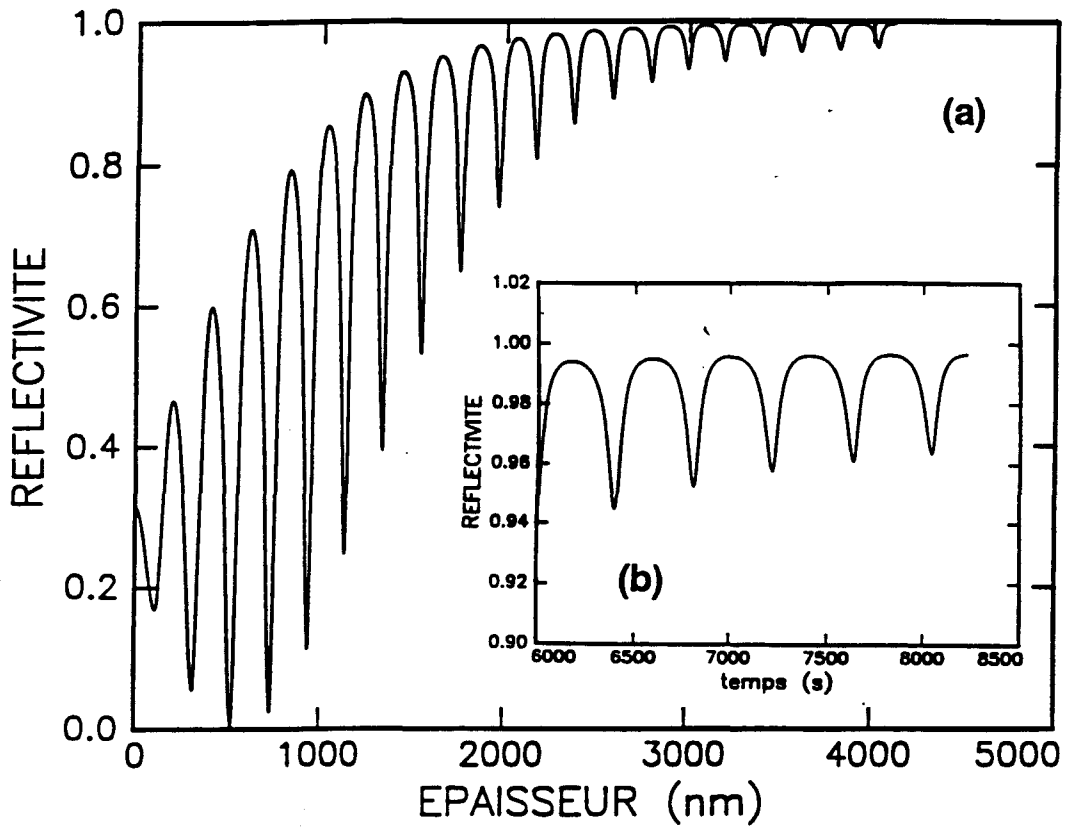


Figure 5.19 :

(a) réfectogramme simulé de la croissance à $T=720^{\circ}\text{C}$ d'un miroir de Bragg centré à $1,32\mu\text{m}$ en prenant $n_{\text{GaAs}}=3,56$ et $n_{\text{AlAs}}=2,92$
 (b) détails des dernières périodes.

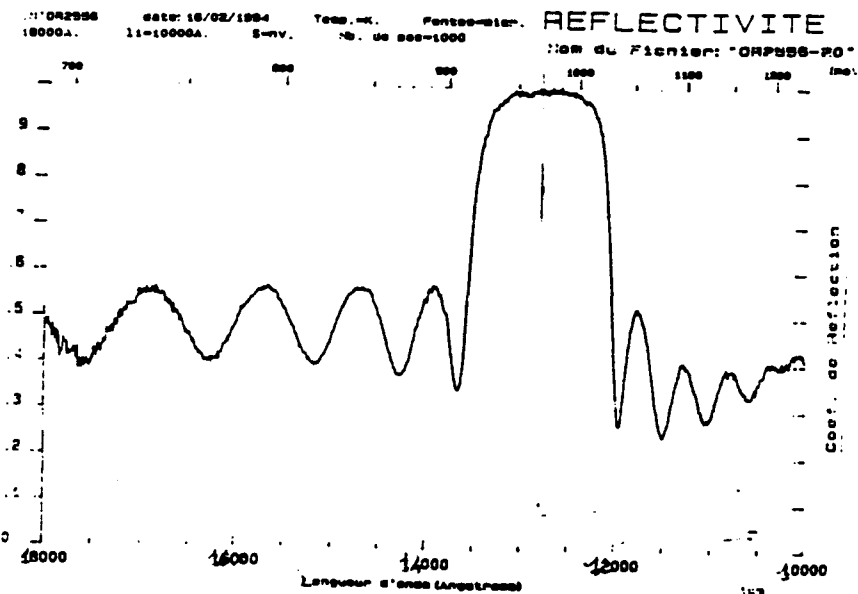


Figure 5.20 : spectre de réflectivité du miroir contrôlé in-situ. $\lambda_B=1,28\mu\text{m}$ à 300K.

Pour éviter ce problème, il faut prendre pour le matériau d'indice le plus faible, une composition d'aluminium plus élevée, de sorte que la position de la bande interdite soit rejetée vers les longueurs d'onde plus grandes, supérieure à $\lambda(300K)$. Cette solution est pénalisante, car la différence d'indice entre le matériau de haut et de bas indice diminue, avec pour conséquence d'augmenter le nombre de périodes du réflecteur.

En revanche, ce type de contrôle s'applique plus facilement au cas de miroirs de Bragg GaAs/AlAs de longueur d'onde de Bragg plus grande, par exemple $\lambda_b(T = 300K) = 1.3 \mu\text{m}$. L'expérience a été tentée en utilisant la réflectométrie in-situ pour une longueur d'onde laser de $1.32 \mu\text{m}$, soit une énergie correspondante de 0.940 eV. Cette énergie reste inférieure au gap dont l'énergie à température de croissance est évaluée à 1.1 eV par la formule suivante :

$$E_g(T) = 1.519 - \frac{5.409 \cdot 10^{-4} T^2(K)}{(T(K) + 204)}$$

Dans ces conditions, nous supposons que l'indice du GaAs et de l'AlAs varie de la même façon avec la température. La loi empirique établie par Marple, prédit une variation linéaire de l'indice avec la température pour des photons d'énergie bien inférieure au gap :

$$n = 3.255(1 + 4.5 \cdot 10^{-5} T(K))$$

Pour une température de croissance d'environ 990 K, la variation d'indice $[n(990K) - n(300K)]/n$ vaut +3%. Il faut donc s'attendre à une longueur de Bragg à 300K, inférieure à $1.32 \mu\text{m}$, et si cette loi est rigoureusement respectée $\lambda_b(300K) = 1.28 \mu\text{m}$. Il est à noter que la valeur de l'indice effectif n'intervient ni dans le calcul, ni dans le processus de contrôle.

Nous avons entrepris le contrôle en temps réel de réflecteur de Bragg AlAs/GaAs en utilisant la longueur d'onde $1,32 \mu\text{m}$:

Le passage d'une couche à l'autre est commandé par l'apparition de l'extremum de réflectivité, qui correspond dans chacun des cas à la croissance d'une couche d'épaisseur optique égale à $\lambda/4$. La commutation du GaAs vers l'AlAs se fait donc au passage du maximum de réflectivité, la commutation de l'AlAs au passage du minimum.

N'ayant pas encore de traitement en temps réel du signal de réflectométrie, la position de l'extrémum est soumise à l'appréciation de l'expérimentateur. En raison du mode d'exploitation du signal, il est quasiment impossible d'obtenir un empilement parfait, en particulier, vers la fin de la croissance où le contraste est minimum. La croissance a d'ailleurs été interrompue au bout de 17 périodes, car au delà il n'était plus possible de repérer un extrémum. La caractérisation ex-situ par diffraction X confirme que l'empilement est imparfait, il ne présente d'ailleurs aucune périodicité. Néanmoins, le spectre de réflectivité à 300k (fig.5.20) indique que l'empilement se comporte à la manière d'un réflecteur de Bragg. La réflectivité

moyenne de la bande passante est proche de 100%, en prenant comme définition de la longueur d'onde de Bragg, le centre de la bande passante mesurée à mi hauteur, $\lambda_b = 1.278 \mu\text{m}$. Cette longueur d'onde est comme prévue, inférieure à $\lambda(T = 990\text{K}) = 1.32 \mu\text{m}$. L'écart d'environ 3% confirme un bon accord avec la théorie.

5.7 Contrôle et mesure de cavités Fabry-Pérot Non-Linéaires (FPNL) :

La longueur d'onde laser de $1.32 \mu\text{m}$ est mieux adaptée que celle de 514 nm , pour le contrôle des cavités Fabry-Pérot non-linéaires, dont la gamme d'épaisseurs varie de 0.2 à $3 \mu\text{m}$.

Le contrôle des cavités a été mis en oeuvre dans le cas de FPNL, dont la cavité est à base de matériaux massifs, GaAs, GaAlAs[11].

Le contrôle a été obtenu en calibrant la vitesse de croissance de ces matériaux massifs. De plus, le suivi pendant la croissance a permis de mesurer l'épaisseur de la cavité.

Le tableau 5.H, résume les résultats obtenus sur trois structures FPNL dont la cavité est en GaAs.

Tableau H : Comparaison des épaisseurs de la cavité obtenus par diffraction X et mesure in-situ :

| Période du miroir de Bragg : P | | | Epaisseur de cavité : d | | |
|--------------------------------|---------------|--------------|-------------------------|---------------------|--------------|
| Visée | mesurée (HRD) | $\Delta P/P$ | Visée | mesurée in-situ | $\Delta d/d$ |
| 128.9 nm | 125.7 nm | -2.5% | 1.045 μm | 1.033 μm | -1.1% |
| 128.9 nm | 128.5 nm | -0.3% | 1.045 μm | 1.083 μm | +3.6% |
| 137.8 nm | 142.0 nm | +3.0% | 371.4 nm | 384.2 nm | +3.4% |

Par ailleurs, ces trois structures se sont révélées bistables. La figure 5.21 montre la photo du cycle d'hystérésis de la deuxième structure.

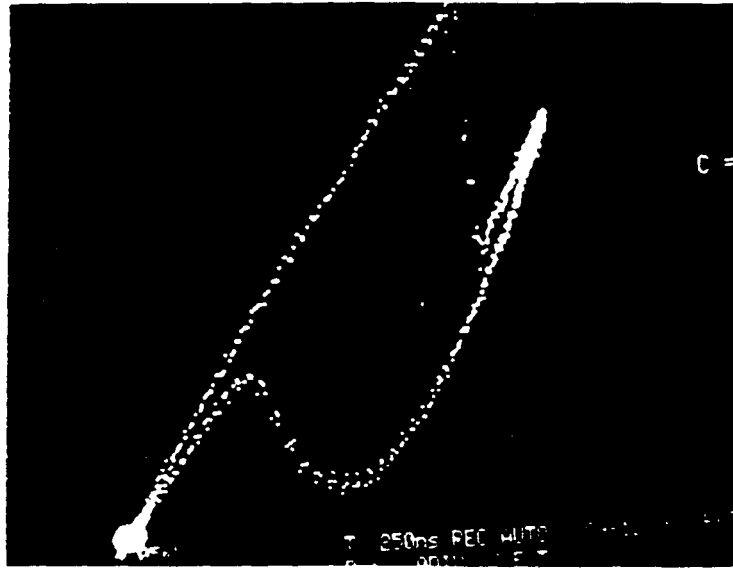


Figure 5.21 : cycle d'hystérésis d'un bistable fonctionnant à 826nm pour un seuil de bistabilité de 1mW.

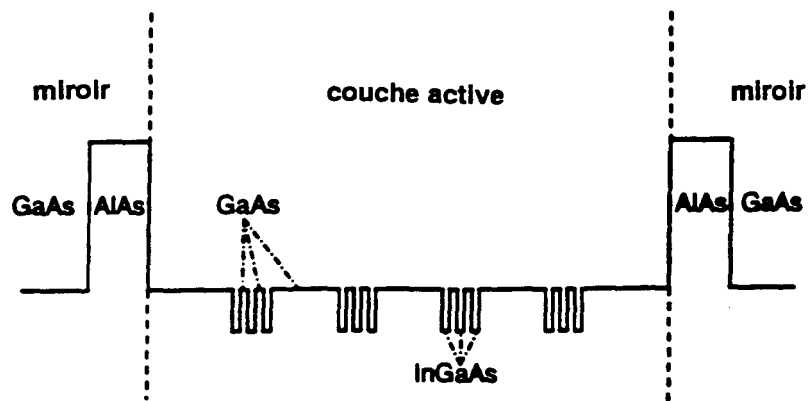


Figure 5.22 : schéma de la couche active à puits distribués d'un résonateur à 980nm.

La mesure in-situ a été aussi appliquée au suivi de cavités à puits distribués (Fig.22). Ces cavités sont celles utilisées par des bistables fonctionnant à 0.98 μm .

La température de croissance de la cavité est de 650 °C, cette température est celle optimisée pour la croissance du GaInAs. La croissance du GaInAs des barrières est obtenue avec le même débit H2/TMG ayant servi à la croissance des puits et du GaAs massif. De ce fait, la vitesse de croissance du $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ est reliée à la vitesse de croissance du GaAs par la relation suivante :

$$V(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}) = V(\text{GaAs}) \left(1 + \frac{x}{1-x} \right) \quad 5.27$$

$V(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As})$, $V(\text{GaAs})$, sont respectivement les vitesses de croissance du GaInAs et du GaAs.

L'exploitation du réflectogramme a été faite en prenant les hypothèses suivantes :

- L'indice effectif du GaAs à 1.32 μm ne subit pas de variation significative entre 720 °C et 650 °C.

- L'indice effectif de la structure est assimilé à celui du GaAs, soit 3.56. Cette approximation est justifiée par une très faible proportion d'indium de la cavité.

Le démarche consiste d'abord à déterminer la vitesse moyenne de la vitesse de croissance de la cavité, en prenant un indice de 3.56. Suivant les hypothèses, cette vitesse est donc assimilée à celle du GaAs.

Connaissant les temps de croissance, cette vitesse permet de déduire immédiatement l'épaisseur des séparateurs et des puits.

En supposant que la composition des barrières est bien celle visée, la vitesse de GaAs permet aussi de déduire la vitesse du GaInAs dans la barrière et donc son épaisseur. Le tableau 5.I compare les résultats obtenus par diffraction X et par la mesure in-situ :

Tableau 5.I : Comparaison des résultats obtenus par diffraction X et par réflectométrie :

| ΔHRD (nm) | $\Delta\text{in-situ}$ (nm) | $d_1\text{HRD}$ (nm) | $d_1\text{in-situ}$ (nm) | $d_2\text{HRD}$ (nm) | $d_1\text{in-situ}$ (nm) |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 93.8 | 93.3 | 12.7 | 12.3 | 10.5 | 10.2 |

Δ épaisseur du séparateur, d_1 , d_2 sont respectivement les épaisseurs du puits et de la barrière.

Cette structure ainsi contrôlée a permis d'obtenir la bistabilité à 980 nm pour un seuil de puissance de 9 mW.

5.8 Contrôle en temps réel de l'épaisseur géométrique :

La méthode du repérage des extrema permet de faire le contrôle en temps réel de couches quart d'onde, cette méthode a d'ailleurs été utilisée pour le contrôle de l'épaisseur optique du miroir centré autour de $1.3 \mu\text{m}$ (cf.5.6). En revanche le repérage des extrema n'est pas adapté pour le contrôle en temps réel d'épaisseurs géométriques aussi fines que celles des miroirs. En effet pour ce type de contrôle il est nécessaire dans le cas des couches fines d'exploiter rapidement et précisément le signal de réflectométrie afin d'anticiper l'arrêt de la couche. Ce type de contrôle ne peut pas se faire sans l'intermédiaire du programme informatique de contrôle de croissance.

Le prototype de programme de contrôle que nous avons développé n'est pas totalement opérationnel. Néanmoins, la version actuel du programme permet de faire l'acquisition du signal de réflectométrie ainsi que sa simulation en "temps réel" par la méthode du fit (Cf chapitre 4).

Nous avons utilisé le programme pour simuler le contrôle de la croissance par la réflectométrie à 514 nm de 3 structures identiques à celles utilisées pour la calibration de l'indice effectif à 514 nm . Ces structures sont constituées de 10 périodes d'AlAs/GaAs.

La simulation est faite en utilisant les réflectogrammes expérimentaux enregistrés pendant la croissance de ces structures. Les premiers résultats montrent, les vitesses de croissance de GaAs ($V(\text{GaAs})$) et d'AlAs ($V(\text{AlAs})$) calculées par le programme sont en accord avec celles déduites par diffraction X (5.J).

Tableau 5.J: Comparaison des vitesses de croissance de GaAs et d'AlAs simulées par le programme de contrôle (fit) et mesurées par diffraction (Rx)

| Echantillon | V(AlAs) RX ($\text{\AA}/\text{s}$) | V(AlAs) fit ($\text{\AA}/\text{s}$) | V(GaAs) RX ($\text{\AA}/\text{s}$) | V(GaAs) fit ($\text{\AA}/\text{s}$) |
|-------------|--|---|--|---|
| 2420 | 3.78 ± 0.05 | 3.6 ± 0.15 ^(*) | 6.50 ± 0.06 | 6.63 ± 0.03 |
| 2421 | 4.56 ± 0.06 | 4.60 ± 0.02 | 8.70 ± 0.1 | 8.50 ± 0.03 |
| 2424 | 4.73 ± 0.06 | 4.70 ± 0.01 | 4.20 ± 0.06 | 4.28 ± 0.02 |

L'erreur sur la vitesse mesurée par diffraction X tient compte de l'erreur sur la période et la composition moyenne.

L'erreur sur la vitesse simulée est l'écart type des valeurs sur les différentes couches.

(a) Cette valeur correspond à la simulation d'une couche d'ALAs dont l'épaisseur est inférieure à $\frac{\lambda}{2n}$, ceci peut expliquer la forte dispersion des valeurs simulées.

A terme ce programme nous permettra de mesurer en temps réel la vitesse de croissance et en agissant sur l'automate du bâti d'assurer le contrôle en temps réel de l'épaisseur des couches épitaxiées.

1. D.T.F.Marple, *J.Apll.Phys.*, 35, 1241 (1964)
2. C.D.Thurmond, *J.Electrochem.Soc.*, 122, 1133 (1975)
3. D.H.Reep and S.K.Ghandi, *J.electrochem.Soc.* 131, 2697 (1984)
4. R.Kuszelewicz, Y.Raffle, R.Azoulay, L.Dugrand, G.Le Roux, soumis à *Journal Crystal of Growyh*.
5. R.Azoulay, B.Jusserand, G.Leroux, P.Ossart, and L.Dugrand, *Journal of Crystal Growth*, 77, p.546, 1986.
6. B.Djafari Rouhani, J.Sapriel, *Phys., Rev.B* 34, 7114 (1986)
7. O.Calliger, A.Clei, D.Robein, R.Azoulay, B.Pierre, S.Biblemont, and C.Kazmiersky, *SIOE'94 Conference*, Cardiff, 1994.
8. Y.Raffle, R.Kuszelewicz, R.Azoulay, G.Le Roux, J.C.Michel, L.Dugrand, and E.Toussaere, *Appl.Phys.Lett.*, 63, p.3479, 1993.
9. H.A.Macleod and E.Pelletier, *Optica Acta*, 24, p.907, 1977.
10. J.V.Armstrong et al., *Appl.Phys.Lett*, Vol. 61, 2770 (1992).
11. R.Azoulay, Y.Raffle, R.Kuszelewicz, G.Le Roux, L.Dugrand, J.C.Michel, *Proceedings of 7th International Conference of Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*, 1994.

Chapitre VI

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a permis la mise au point d'une technique de réflectométrie in-situ dans un bâti EPVOM. L'implantation de la méthode s'est faite sans modification ni du réacteur, ni des conditions de croissance. Le montage optique permet l'utilisation de différentes longueurs d'onde : 1.32 μm , 633nm, 514nm, 442nm.

Cette méthode nous permet de mesurer ou contrôler l'épaisseur métallurgique de couches à base de GaAs ou GaAlAs. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde permet d'adapter la mesure in-situ sur une large gamme d'épaisseurs allant de 50 nm à plusieurs microns.

L'étude de la mesure in-situ pour chaque longueur d'onde a permis d'établir la gamme de mesure d'épaisseur de chaque matériau en définissant un critère de mesure in-situ.

Afin de mesurer de façon absolue les épaisseurs, nous avons procédé à la calibration de l'indice optique des matériaux pour les différentes longueurs d'onde. Cette calibration s'est faite en comparant l'épaisseur mesurée in-situ à celle mesurée par des méthodes de caractérisation ex-situ adéquates, la profilométrie pour la longueur d'onde laser de 1.32 μm et la diffraction X pour les longueurs d'onde dans le visible.

L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde laser permet d'étendre le domaine d'application de la réflectométrie in-situ.

La longueur d'onde de 1.32 μm , qui n'est pas absorbée par les dépôts sur les parois du réacteur, permet une utilisation très souple. De ce point de vue, la réflectométrie à 1.32 μm est utilisée au quotidien comme moyen de mesure de calibration et de diagnostic de croissance.

En utilisant cette longueur d'onde, il est possible de mesurer pendant la croissance la composition d'un alliage de GaAlAs, ainsi que la période de multi-puits quantiques GaAs/GaAlAs.

La longueur d'onde de 1.32 μm , permet le suivi de la croissance de plusieurs microns d'un même matériau, mais elle n'est pas adaptée aux couches inférieures à 200 nm. Néanmoins, elle a permis de mesurer les épaisseurs des différentes cavités Fabry-Perot non linéaires.

L'utilisation de la longueur d'onde de 514 nm est plus spécifique, son domaine de mesure étant mieux adapté au suivi et au contrôle de la croissance des réflecteurs de Bragg. En particulier, la calibration de la croissance de réflecteurs centrés à 980 nm, par la réflectométrie à 514 nm, a permis d'atteindre une reproductibilité et une précision de 1 % de la longueur d'onde de Bragg.

La longueur d'onde de 442 nm, très vite absorbée par le matériau, permet d'observer le comportement de la croissance au voisinage de l'interface. En utilisant cette longueur d'onde, il a été possible d'observer en temps réel les transitoires de début de croissance de GaAs.

Concernant le contrôle en temps réel, nous avons utilisé la longueur d'onde de 1.32 μm pour effectuer le contrôle optique de la croissance de couches quart d'onde, le passage d'une couche à l'autre se faisant en "manuel". Cette méthode permet de contrôler la croissance de miroirs centrés autour de 1.3 μm . Par contre, le contrôle en temps réel de l'épaisseur géométrique des couches n'est pas encore possible car il nécessite le renfort d'un programme informatique de contrôle. Les premières simulations du contrôle de la croissance effectués à l'aide du prototype de programme de contrôle s'avèrent néanmoins très prometteuses.

La mise au point définitive de ce programme permettra d'achever l'intégration complète de la mesure in-situ au procédé de croissance.

L'étude a été menée sur un bâti EPVOM consacré à la croissance du GaAs et des alliages GaAlAs. Mais le protocole de calibration des indices et le principe de mesure sont transposables à différents matériaux semiconducteurs, en particulier ceux à l'accord de maille sur InP (GaInAs, AlInAs, GaInAsP...). Le contrôle de ces derniers permettra d'accéder entre autre au contrôle de la croissance des structures verticales fonctionnant à 1.3 μm et 1.55 μm .

Le champ d'application de la réflectométrie n'est pas restreint à la croissance EPVOM, cette technique en raison de sa souplesse peut être étendue aux différents types de bâti de croissance qu'ils soient sous vide ou en atmosphère gazeuse.

ANNEXE I

La diffraction X

La diffraction X est une méthode de caractérisation non-destructive des échantillons. Cette méthode qui est sensible à la périodicité cristalline est couramment utilisée pour la caractérisation des échantillons épitaxiés.

Le principe de la mesure consiste à mesurer l'angle et l'intensité des faisceaux diffractés par les plans du cristal.

L'apparition d'un pic de diffraction est conditionnée par la loi de Bragg :

$$2d(hkl)\sin(\theta) = N\lambda \quad \text{I.1}$$

où, $d(hkl)$ est la distance interéticulaire entre les plans repérés par la direction cristalline $[h,k,l]$, θ est angle de réflexion des rayons X sur le plan (hkl) , N est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X, ($\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1.5405981\text{\AA}$).

Dans le cas des échantillons épitaxiés, le plan du substrat étant orienté suivant la direction $[001]$, les plans diffractants seront ceux de la famille $(00l)$. De ce point de vue la caractérisation par diffraction X des structures épitaxiées permet de caractériser la périodicité dans la direction perpendiculaire au plan des couches épitaxiées.

La description qui suit est limitée au cas particulier de la caractérisation de structures périodiques à l'aide de la diffraction à haute résolution.

La diffraction X à haute résolution (ou High Resolution Difrraction (HRD)) fonctionne sur le même principe que la simple diffraction X. La seule différence réside dans le fait que pour la HRD, le faisceau de rayon X est rendu quasiment monochromatique par un système de réflexion sur 4 monocristaux en incidence de Bragg.

La courbe de diffraction X est caractéristique d'une structure comportant un empilement périodique de couches (fig.I.1), (fig.I.2) [1].

Mesure de la période de l'empilement

La périodicité de l'empilement dans la direction (001) se superpose à celle du cristal et définit ainsi une surstructure. Cette surstructure se traduit par l'apparition de pics de diffraction supplémentaires, dits "pics satellites". La position des satellites est donnée par l'équivalent de la loi de Bragg :

$$2P \sin(\theta) = N\lambda \quad \text{I.2}$$

P : période de l'empilement, assimilable à la distance interréticulaire de "plans" de types (00l) (l entier) définis par la structure.

θ : angle de chaque réflexion sur les plans de la surstructure.

N : ordre de diffraction.

Mesure de la composition moyenne de l'alliage

Prenons le cas d'un empilement périodique alternant AlAs et GaAs.

Il est commode alors de définir la notion d'un alliage effectif de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ de composition \bar{x} égale à la teneur moyenne en aluminium de l'empilement :

$$\bar{x} = \frac{d(\text{AlAs})}{d(\text{AlAs}) + d(\text{GaAs})} \quad \text{I.3}$$

Cette formule suppose implicitement que les couches ont des interfaces abruptes.

La formule peut se généraliser aux empilements de deux ternaires de compositions x_1 et x_2 et d'épaisseurs respectives d_1 et d_2 :

$$\bar{x} = \frac{x_1 d_1 + x_2 d_2}{d_1 + d_2} \quad \text{I.4}$$

La composition moyenne se déduit de la mesure de l'écart angulaire qui sépare le pic d'ordre zéro de l'empilement du pic de réflexion principale du substrat (fig.I.I)

La position du pic de réflexion du substrat est donnée par la loi de Bragg :

$$2d(00l)\sin(\theta) = \lambda \quad \text{I.5}$$

où $d(00l)$ est la distance interréticulaire des plans de la famille 00l.

Une relation équivalente peut être établie pour le pic d'ordre zéro de l'empilement :

$$2d(00l')\sin(\theta') = \lambda \quad \text{I.6}$$

En assimilant l'empilement à une couche d'un alliage de composition moyenne \bar{x} , $d(00l')$ s'interprète aussi comme le paramètre de maille de cet alliage dans la direction [001].

La différence angulaire entre les deux pics traduit une différence de paramètre de maille:

En différenciant la relation I.6 :

$$\frac{\Delta(\theta)}{\tan(\theta)} = -\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{mesuré}} \quad \text{I.7}$$

La composition d'un alliage est liée à son paramètre de maille par la relation de Végard :

$$a(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}) = (1-x) a(\text{GaAs}) + x a(\text{AlAs}) \quad \text{I.8}$$

où les paramètres de maille sont ceux des alliages relaxés.

La structure étant supposée entièrement contrainte, le paramètre de maille mesuré est un paramètre contraint. Le paramètre de maille relaxé du GaAlAs se déduit du paramètre de maille contraint en utilisant les coefficients d'élasticité de l'AlAs et du GaAs.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{relaxé}} = K \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{contraint}} \quad \text{I.9}$$

où K est une constante voisine de 1/2 pour les cristaux semi-conducteurs.

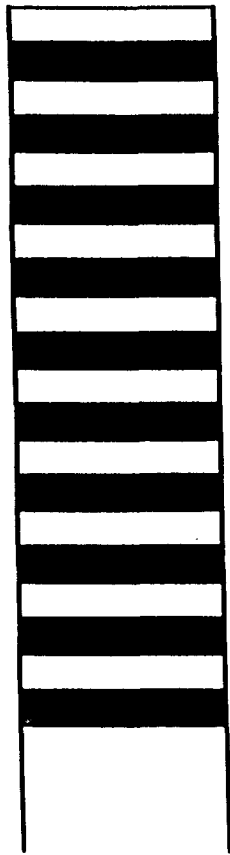
En résumé, pour un empilement périodique de deux binaires, tel que AlAs/GaAs, en supposant des interfaces abruptes et aucune relaxation des couches, la mesure de \bar{x} et de P permet de calculer l'épaisseur de GaAs et d'AlAs :

$$d(\text{AlAs}) = \bar{x}.P \quad \text{I.10}$$

$$d(\text{GaAs}) = (1 - \bar{x}).P \quad \text{I.11}$$

La diffraction X caractérise l'échantillon dans son volume. Pour chacun des matériaux, la valeur de l'épaisseur mesurée est la valeur moyenne calculée sur tout l'empilement des épaisseurs de couche de ce matériau.

De plus cette méthode présente l'avantage d'être une mesure absolue de l'épaisseur.



GaAs
 AlAs

Figure I.1 : structure de calibration.

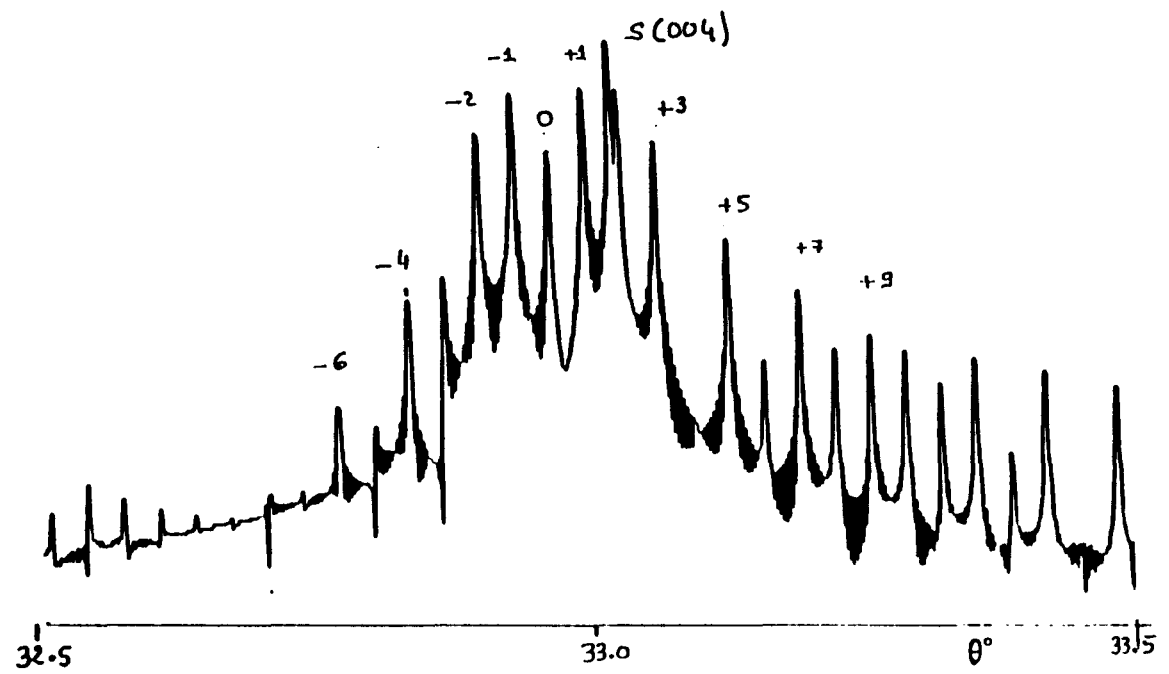


Figure I.2 : courbe de diffraction X d'une structure de calibration autour de la réflexion principale [004] :
 S = pic de réflexion principale du substrat
 (l) = ordre de diffraction des pics satellites.

1. J.Kervarec, M.Baudet, J.Caulet, P.Auvray, J.Y.Emry and A.Regreny, *J.Appl.Crystal*, 17, p.196, 1984.

ANNEXE II

La photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation optique non-destructive, appliquée aux semiconducteurs à gap direct, elle permet de déduire plusieurs de leur propriétés. Son principe consiste d'abord à créer des paires électron-trou par absorption de photons dont l'énergie est supérieure au gap du semiconducteur, puis à étudier les divers processus de désexcitation radiatifs du matériaux.

La photoluminescence est pratiquée à différentes températures :

- à basse température (4K), il est possible de discerner la structure fine de la bande de interdite. La mesure de l'énergie des différentes transitions de désexcitation permet entre autres de mettre en évidence la présence de d'impuretés, de mesurer l'énergie de transition entre les donneurs et les accepteur, de mesurer l'énergie de transition de l'exciton ...

La photoluminescence à basse température est utilisée pour les études fines du matériaux.

- à température ambiante, la photoluminescence est utilisée de façon plus systématique. A température ambiante l'agitation thermique des porteurs fait disparaître la structure fine de la bande interdite. En conséquence, pour une même transition, le pic de photoluminescence à 300 K est plus large que celui à 4K. Le maximum d'intensité du pic correspond à la transition la plus probable, c'est à dire la transition "bande à bande" entre la bande conduction et la bande de valence. La valeur de l'énergie associée à ce maximum permet donc de déduire directement la valeur de l'énergie de bande interdite (gap).

Si le matériau présente des impuretés ou des défauts cela aura pour conséquence d'augmenter la largeur du pic à mi-hauteur. La photoluminescence sert donc aussi à juger qualitativement la qualité du matériau.

La connaissance de l'énergie de gap d'un matériau permet aussi de déduire sa composition. Dans le cas des alliages GaAlAs, il existe une relation empirique qui relie la composition en aluminium à la valeur du gap [1]:

$$E_g(0 \leq x \leq 0.45) = 1.242 + 1.247x$$

où x est la composition en aluminium. La mesure suppose néanmoins que le dopage du matériaux reste inférieur à 10^{18} cm^{-3} et qu'il n'y a pas de contrainte dans la couche.

Pour les alliages dont la composition dépasse 0.45, la mesure de la composition n'est plus possible car ces alliages ont une transition de bande interdite indirecte incompatible avec la méthode de photoluminescence. Il faut avoir recours à d'autres méthodes de caractérisation telles que la diffraction x (Cf annexe I).

1. H.C.Panish and M.B.Casey, Heterostructure Lasers, Academic Press (New York), part A and B, 1978.

