gen Zooobbal



UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

N° Ordre : 2028

THESE



présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Olivier DEHAESE

Contribution à l'étude d'interfaces de semi-conducteurs III-V par spectroscopies de photoélectrons : cas de l'interface GaAs-GaInP

Soutenue le 8 Juillet 1997 devant la commission d'examen

Président : Rapporteurs :

Examinateurs :

Pr. E. CONSTANT Dr. G. HOLLINGER Dr. J. MASSIES Dr. J.P. LANDESMAN Dr. F. MOLLOT Dr. D. STIEVENARD Dr. X. WALLART



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord dirigé par Monsieur E. CONSTANT, dans l'équipe de Physique Expérimentale du Département ISEN dirigé par Monsieur M. LANNOO.

Je tiens à remercier Monsieur E. CONSTANT pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury chargé de juger ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur G. HOLLINGER pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en participant à son examen en tant que rapporteur. Ma profonde gratitude va à Monsieur J. MASSIES qui, en plus de remplir le difficile rôle de rapporteur, m'a prodigué de précieux conseils et encouragements au cours de ce travail.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur J.P. LANDESMAN qui me fait un grand honneur en faisant partie des membres du jury.

Que Monsieur F. MOLLOT trouve ici toute l'expression de ma gratitude pour son inestimable aide et sa contribution à ce travail dont la portée va très au delà d'une simple présence dans le jury.

Ma reconnaissance va à Monsieur D. STIEVENARD qui m'a accueilli au sein de l'équipe Physique Expérimentale du département ISEN de l'IEMN et a permis à ce travail de se dérouler jusqu'à son terme dans de bonnes conditions matérielles.

J'adresse mes plus profonds remerciements à Monsieur X. WALLART. Sans sa compétence et ses conseils, nul doute que ce travail n'aurait pas abouti. Qu'il trouve aussi ici toute ma reconnaissance pour sa convivialité et son ouverture d'esprit qui ont permis que les années qui viennent de s'écouler se passent dans un climat très amical.

Je remercie Madame DECALUWE de la société Sinvaco pour son soutien technique et financier. Un grand merci aussi à Monsieur VANBECELAERE de la société Physical Electronics pour ses interventions aussi efficaces que rapides lors de l'installation du système d'analyse de surface au laboratoire.

Il m'est impossible de ne pas mentionner C. COINON et J.L. CODRON pour l'Epitaxie par Jets Moléculaires, P. BIGOTTE et J.P. NYS pour l'analyse de surface. Leur participation technique et leur accueil chaleureux ont permis de mener à bien cette étude dans de bonnes conditions.

Je ne peux oublier de citer J. COLLET, O. SCHULER mes collègues thésards les plus proches avec qui j'ai partagé nombre de moments sympathiques et qui ont été de solides soutiens.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué au bon déroulement de ce travail et en particulier à Y. DRUELLE, Y. CORDIER, J.L. LORRIAUX, B. LAYATI et J.F. LAMPIN de l'équipe d'Epitaxie, C. TETELIN, D. DERESMES, B. GRANDIDIER, J.J. GOUBET de l'équipe Physique Expérimentale ainsi qu'à C. PRIESTER pour le temps qu'elle a consacré à d'enrichissantes discussions sur les problèmes de modélisation de la ségrégation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Mise en évidence expérimentale de	
l'élargissement des interfaces entre matériaux III-V	4
I 1) Introduction	1 4
I 2) Flargissement des interfaces par ségrégation des éléments III	0 0
I 2 1) Premières études sur la ségrégation des éléments III	رر 0
I 2 2) Etude détaillée de la ségrégation des éléments III	10
a) Présentation et discussion des résultats expérimentaux	10
b) Influence des facteurs cinétiques	16
I.2.3) Conclusion	18
I.3) Interdiffusion aux interfaces Arséniure - Phosphure	19
I.3.1) Interdiffusion As/P hors croissance	20
a) Surfaces de phosphures sous arsenic	20
b) Surfaces d'arséniures sous phosphore	23
I.3.2) Caractérisation des interfaces entre un arséniure et	
un phosphure dans les hétérostructures	26
a) Substrat InP	26
b) Substrat GaAs	28
I.4) Conclusion et objectifs de ce travail	30
Bibliographie	33
CHAPITRE II : Dispositif expérimental et	
techniques d'analyse	38
II.1) Description de l'appareillage	38
II.1.1) Système d'épitaxie par jets moléculaires	
à sources gaz	40
II.1.2) Système d'analyse	42
a) Présentation générale	42
b) Caractéristiques de l'analyseur hémisphérique	44
II.2) Spectroscopies de photoélectrons	45
II.2.1) Analyse quantitative	48
II.2.2) Analyse angulaire	52
a) Méthode d'obtention des profils de concentration	52
b) Influence de la diffraction de photoélectrons	55

II.2.3) Choix d'une méthode de détermination des profils de concentration	59
II.3) Détermination expérimentale des paramètres d'analyse	61
II.3.1) Profondeurs d'échappement.	62
II.3.2) Standards d'intensité	68
II.4) Conclusion	72
Bibliographie	73
CHAPITRE III : Modélisation de la ségrégation pour	
les éléments III	75
III.1) Introduction	75
III.2) Modèle à taux d'échange constant	77
III.2.1) Equations du modèle à taux d'échange constant	78
III.2.2) Discussion	82
III.3) Modèle à l'équilibre thermodynamique	84
III.3.1) Equations du modèle d'échange	
à l'équilibre thermodynamique	85
III.3.2) Confrontation à l'expérience et discussion	90
III.4) Modèle cinétique de ségrégation	94
III.4.1) Equations du modèle cinétique d'échange	97
III.4.2) Evolution des profils de concentration avec les condit	ions
de croissance	103
III.4.3) Confrontation à l'expérience : étude de l'interface	
GaAs sur GaInAs	107
III.4.4) Limites du modèle cinétique d'échange	111
III.5) Conclusion	112
Bibliographie	115
CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux	
sur les interfaces GaInP - GaÀs	117
IV.1) Evolution d'une surface GaAs (2x4)	
sous un flux de phosphore	
IV.1.1) Evolution du diagramme RHEED	
IV.1.2) Diffraction de photoélectrons	
IV.1.3) Profil de composition en élément V	127
IV.1.4) Conclusion	130

IV.2.1) Couches épaisses de GaInP déposées sur GaAs131
a) Mise en évidence expérimentale de la présence d'arsenic
dans GaInP132
b) Discussion140
c) Profil de composition en arsenic à l'interface
GaInP / GaAs145
IV.2.2) Interfaces GaInP sur GaAs peu enterrées148
a) Profil de concentration en éléments III à l'interface
GaInP / GaAs149
b) Profil de concentration en éléments V à l'interface
GaInP / GaAs153
b.1) Nature de l'excès d'arsenic observé
b.2) Origine de l'excès d'arsenic dans GaInP162 b.3) Etude de l'interface GaInP sur GaAs après élimination des effets
expérimentaux conduisant à l'incorporation d'un excès d'arsenic166
b.4) Mesure du décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs171
IV.2.3) Conclusion
IV.3) Premiers résultats sur l'interface GaAs sur GaInP177
IV.3.1) Profil de concentration en éléments III à l'interface
GaAs sur GaInP177
IV.3.2) Profil de concentration en éléments V à l'interface
GaAs sur GaInP184
IV.3.3) Conclusion
Bibliographie
CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les progrès conjoints de la physique et des technologies ont entraîné le développement de l'électronique et de la micro-électronique. Celui-ci s'est organisé autour d'une recherche continue de l'augmentation de la vitesse de travail des dispositifs et circuits. Pour ce faire, plusieurs voies ont été suivies dont la réduction des dimensions des transistors ou l'utilisation d'autres matériaux semi-conducteurs que le silicium. Parmi ces matériaux, les semiconducteurs de type III-V, constitués de l'alliage d'un ou plusieurs éléments de la colonne III de la classification périodique (Al, Ga, In) avec un ou plusieurs éléments de la colonne V (N, P, As, Sb) possèdent des propriétés intéressantes. En particulier le caractère direct de la bande interdite ou la forte mobilité des électrons ont conduit à l'utilisation des semi-conducteurs III-V pour des applications optoélectroniques et hyperfréquences. De plus, dans ce groupe de matériaux, la grande variété de composés possibles permet de réaliser des hétérojonctions à l'origine de composants originaux (transistor à gaz d'électrons bi-dimensionnel par exemple). En effet, les largeurs et l'alignement des bandes interdites des différents matériaux en présence définissent les propriétés électroniques des hétérojonctions et par la même des dispositifs. De ce fait, la réalisation et la qualité des interfaces entre matériaux apparaissent comme des facteurs importants conditionnant les performances.

Les techniques de croissance cristalline telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) permettent en principe la réalisation d'interfaces abruptes. Néanmoins, ce cas idéal est rarement atteint comme le mettent en évidence les résultats expérimentaux publiés à ce jour que nous rapportons au **chapitre I**. Le cas le plus étudié est celui des interfaces entre deux arséniures ne différant que par les cations (GaAs / AlAs, GaInAs / GaAs ou GaInAs / AlInAs par exemple). Ces hétérojonctions, plus faciles à réaliser de par les spécificités des techniques telles que l'EJM, que celles entre matériaux ayant des anions différents ont donné lieu à nombre d'études. Ainsi, le caractère abrupt des interfaces entre arséniures est limité par un phénomène de ségrégation conduisant à un enrichissement de la surface en l'un des éléments III. De nombreux résultats décrivent ce phénomène et des modèles, construits sur un mécanisme d'échange entre cations situés l'un dans la monocouche de surface, l'autre dans celle immédiatement en dessous, ont été proposés et confrontés à l'expérience. Cependant, aucun des modèles développés avant le début de ce travail ne parvenait à prendre

1

correctement en compte les variations de la ségrégation avec les paramètres de croissance (vitesse et température).

Lorsque les matériaux semi-conducteurs constituant l'hétérojonction diffèrent à la fois par les cations et les anions, la plupart des résultats expérimentaux montre que les interfaces sont diffuses. De plus, la majorité des études s'est attachée à déterminer les conditions expérimentales optimales pour limiter les problèmes d'interdiffusion entre éléments V. Ceci provient du fait que la croissance des semi-conducteurs se fait, dans les conditions habituelles, en surpression d'élément V. Il est alors plus difficile de passer abruptement d'un élément à un autre même lorsqu'on dispose de sources sous forme de gaz. Aussi, la séparation entre les effets intrinsèques au système de matériaux étudié et ceux qui sont liés uniquement au dispositif expérimental n'est pas aisée. La difficulté est d'autant plus forte que les techniques d'analyse le plus souvent utilisées, la photoluminescence ou de la diffraction de rayons X n'ont pas de sensibilité chimique directe.

L'objectif de ce travail est de caractériser les interfaces arséniure - phosphure et de modéliser les phénomènes d'interdiffusion tant pour les éléments III que pour les V. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier les interfaces entre $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ et GaAs obtenues par épitaxie par jets moléculaires à sources gaz. Celles-ci constituent un modèle d'interfaces entre deux semi-conducteurs III-V différant à la fois par les cations et les anions. De plus, ce système de matériaux, bien que présentant un intérêt technologique pour la réalisation de composants, a jusqu'ici été peu étudié.

Afin de séparer l'influence des éléments III de celle des V à l'interface, nous avons utilisé une méthode d'analyse angulaire en spectroscopie de photoémission (XPS). Le **chapitre II** s'attachera, après une description du dispositif expérimental, à détailler les avantages de la sensibilité chimique de cette technique d'analyse. On montrera également comment, en XPS, il est possible de déterminer des profils de composition en cations comme en anions aux interfaces entre semi-conducteurs III-V lorsque celles-ci sont peu enterrées. Les principaux résultats expérimentaux de ce travail seront obtenus à partir de cette méthode d'analyse angulaire après détermination expérimentale des paramètres nécessaires à son exploitation. L'analyse XPS sera complétée par des observations en RHEED, des spectres à haute résolution en XPS et des diagrammes de diffraction de photoélectrons.

Le cœur de ce travail visera à décrire la formation des interfaces GaInP / GaAs. Une première étape est de comprendre les phénomènes intervenant pour les éléments III. C'est pourquoi le **chapitre III** présente le modèle cinétique de ségrégation développé au cours de ce travail. Celui-ci s'appuie sur les modèles publiés précédemment qui sont rappelés et discutés.

2

Les résultats de notre modèle cinétique sont confortés par l'étude de l'interface entre GaAs et $Ga_{0.8}In_{0.2}As$.

Enfin, le **chapitre IV** sera consacré aux résultats expérimentaux sur l'interface GaInP/GaAs. Ce dernier chapitre débute par l'observation de l'évolution d'une surface de GaAs soumise à un flux de phosphore, se poursuit par l'étude de l'interface GaInP sur GaAs en analysant d'abord des couches épaisses puis des interfaces peu enterrées. Cette partie s'attache dans un premier temps à séparer l'influence du dispositif expérimental des effets intrinsèques. Puis une première tentative de modélisation de ceux-ci est présentée en prenant notre modèle cinétique de ségrégation pour les éléments III comme base de travail. Enfin, avant de conclure, ce travail rapporte nos premiers résultats concernant l'interface GaAs sur GaInP.

CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DE L'ELARGISSEMENT DES INTERFACES ENTRE MATERIAUX III-V

CHAPITRE I

<u>Mise en évidence expérimentale de l'élargissement</u> <u>des interfaces entre matériaux III-V</u>

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux mettant en évidence l'existence d'interfaces non-abruptes entre matériaux semi-conducteurs III-V. De nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de ces interfaces du fait de leur importance sur les performances des composants à hétérojonction. Dans la présentation des résultats de ces études, les effets d'élargissement des interfaces dus aux éléments III sont distingués de ceux dus aux V. Afin de justifier cette organisation du chapitre, il semble utile en introduction de faire quelques rappels généraux sur les matériaux III-V, les principales techniques de croissance des III-V et les méthodes de caractérisation des interfaces.

I.1) Introduction

Les alliages binaires entre un élément chimique de la colonne III (Al, Ga, In) et un élément de la colonne V (P, As, Sb) comportent en moyenne quatre électrons de valence par atome. Il en est de même pour les ternaires composés d'un élément III et de deux éléments V (GaAsP) ou plus fréquemment de deux III et d'un V (GaInAs). Ces alliages sont des semiconducteurs dont le réseau cristallographique de type zinc blende (figure I-1) comporte deux sous-réseaux cubiques à faces centrées : l'un est occupé par les éléments III, l'autre par les V [1]. Le nombre de combinaisons possibles entre les éléments III et les V conduit à la réalisation d'une grande variété de semi-conducteurs ayant le même réseau cristallin, des paramètres de maille voisins et des largeurs de bande interdite différentes (figure I-2).



Figure I-1: Structure cristallographique des semi-conducteurs III-V



Figure I-2: Position des bandes de conduction et de valence pour les semi-conducteurs III-V

La réalisation de jonctions entre deux semi-conducteurs différents (hétérojonctions) permet d'obtenir des composants électroniques originaux. Par exemple, il est possible de confiner les porteurs (électrons et trous) dans une faible épaisseur (quelques dizaines d'angströms) d'un semi-conducteur III-V de petite largeur de bande interdite situé entre deux matériaux de plus grande largeur de bande interdite. Ce confinement peut être à l'origine d'une amélioration des propriétés de transport comme dans les transistors à effet de champ à gaz bidimensionnel d'électrons (TEGFET) [2]. Il facilite aussi la recombinaison radiative des porteurs comme dans les lasers [3,4]. Mais l'obtention de ce confinement nécessite un contrôle précis des épaisseurs et le passage d'un matériau à un autre en l'espace d'un plan atomique. Pour ces raisons, les interfaces entre semi-conducteurs III-V revêtent une importance de plus en plus grande et font l'objet de nombreuses études.

Les hétérojonctions entre semi-conducteurs III-V sont réalisées par épitaxie, c'est-àdire la croissance d'un matériau monocristallin sur un substrat qui fixe l'orientation. Pour les hétérojonctions entre semi-conducteurs III-V, la croissance cristalline est le plus souvent réalisée en phase gaz, les deux substrats les plus couramment utilisés sont l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP). Le plan de surface du substrat est généralement un plan réticulaire de type (100), ce qui fait de la direction [100] la direction de croissance.

En épitaxie en phase gaz à haute pression (1 à 1000 mbar), la source de la croissance est la décomposition par réaction chimique au contact de la surface du substrat des gaz en présence. Ceci nécessite des températures de substrat entre 650 et 900°C. Dans le cas des matériaux III-V, différents réactifs sont utilisés : des tétramères d'élément V (As₄, P₄), des chlorures (AsCl₃, GaCl, InCl), des hydrures (AsH₃, PH₃) ou des organométalliques (Ga(CH₃)₃, $In(C_2H_5)_3)$ [5]. L'emploi d'hydrures et d'organométalliques comme réactifs pour la croissance de semi-conducteurs III-V est à la base de l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM). Généralement, les réactifs sont mélangés avec un gaz porteur, le plus souvent de l'hydrogène. Le choix des réactifs conditionne la pression et la géométrie du réacteur ainsi que la température du substrat.

Pour des réacteurs d'épitaxie travaillant à des pressions inférieures à 10⁻⁵ Torr, le substrat chauffé à des températures de 400 à 600°C est soumis à des flux moléculaires, ce qui induit la croissance. Ces flux sont obtenus soit à partir des éléments solides dans des cellules à effusion soit sous forme de gaz préalablement crackés ou réagissant à la surface comme en

haute pression. Historiquement les sources solides ont été les premières utilisées donnant lieu à l'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) [6]. Puis, l'évolution s'est faite avec le développement de sources gaz pour les V afin de pallier les difficultés de réalisation de sources solides de phosphore [7] donnant lieu à la variante qu'est l'EJM à sources gaz. Des organo-métalliques se décomposant à la surface du substrat ont ensuite été utilisés pour les éléments III, constituant l'Epitaxie par Jets Chimiques (EJC) [8]. Cette dernière méthode s'inscrit à la frontière entre l'EJM et la EPVOM puisque la croissance se fait par décomposition de réactifs sur le substrat mais avec une pression de travail du même ordre qu'en EJM.

La différence des pressions de travail entre les deux méthodes conditionne la gamme des températures de croissance (plus basse à basse pression). De plus, en EJM et EJM à sources gaz, la vitesse de croissance est uniquement contrôlée par le flux d'élément III [9] puisqu'aux températures de croissance usuelles, le coefficient de collage des éléments III est proche de 1 tandis qu'il est quasiment de 0 pour les V sauf en présence d'élément III. Ceci n'est pas le cas à haute pression. L'EJM permet donc potentiellement une plus grande finesse dans la réalisation des interfaces (passage d'un matériau à un autre sur une monocouche). Néanmoins, que ce soit à haute ou à basse pression, la croissance en phase gaz des semiconducteurs III-V se fait toujours, pour des raisons thermodynamiques (réévaporation importante des éléments V), en excès de V. Aussi, l'obtention d'interfaces abruptes entre deux matériaux n'ayant pas la même composition en éléments V paraît-elle plus difficile que dans le cas où seules les compositions en élément III des deux matériaux diffèrent.

Ces caractéristiques des techniques de croissance cristalline expliquent pourquoi les élargissements des interfaces dus aux éléments III (particulièrement dans les arséniures) ont été beaucoup plus étudiés et sont mieux expliqués que ceux dus aux V.

Une autre différence essentielle entre la croissance en phase gaz à haute pression et l'EJM réside dans les techniques d'analyse qui peuvent être associées à ces deux méthodes de croissance. En effet, si la photoluminescence et la diffraction de rayons X sont utilisables, exsitu, quelle que soit la méthode de croissance, seule l'EJM est compatible, in-situ, avec les techniques d'analyse de surface (en particulier diffraction et spectroscopies d'électrons). Ces techniques d'analyse sont utilisées pour caractériser les interfaces.

La diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) est la technique d'analyse in-situ la plus courante sur les réacteurs EJM. Le diagramme de diffraction obtenu

par cette méthode fournit des renseignements sur la reconstruction de surface (le rapport V/III en surface) et le mode de croissance (couche par couche ou en ilôts) [10].

La base des spectroscopies d'électrons est l'analyse en énergie des électrons émis par le matériau sous l'effet d'une excitation primaire : électrons en spectroscopie d'électrons Auger (AES), photons X ou UV en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ou ultraviolet (UPS) [11]. La faible profondeur d'échappement des électrons (de 5 à 30 Å pour des énergies de 100 à 1500 eV) confère à ces techniques leur sensibilité de surface et impose la réalisation des analyses sous ultra-vide. De plus, ces techniques possèdent une sensibilité chimique, ce qui permet une quantification de la composition chimique des matériaux. Le plus souvent l'analyse quantitative concerne la surface de l'échantillon. Les épaisseurs analysées étant de quelques dizaines d'Angströms, il est possible de déterminer des profils de concentration aux interfaces soit à partir de variations angulaires de l'intensité des pics [11], soit à partir d'une mesure de la composition de surface et d'un modèle.

L'observation par photoluminescence de puits quantiques est la technique de caractérisation des interfaces entre semi-conducteurs III-V la plus fréquemment utilisée. La comparaison entre les positions et les largeurs expérimentales et théoriques des pics de photoluminescence est une image de la qualité des interfaces. Les énergies de transition théoriques sont calculées en résolvant l'équation de Schrödinger généralement par le formalisme de la fonction enveloppe [12]. L'ajustement entre théorie et expérience est réalisé en modifiant les profils de concentration aux interfaces et en supposant connues les positions des extremums de bandes d'énergie et les masses effectives des porteurs dans les différents matériaux.

La diffraction de rayons X est sensible à la différence entre les paramètres de maille des différents semi-conducteurs présents dans un échantillon [13]. L'existence d'une zone d'interdiffusion aux interfaces induit une modification des spectres de diffraction de rayons X par rapport à ceux obtenus dans des échantillons avec des interfaces abruptes. La détermination des profils de concentration aux interfaces se fait par l'ajustement entre une simulation à partir des équations de Takagi-Taupin [14-16] et le spectre expérimental. La photoluminescence comme la diffraction des rayons X n'ont pas la sensibilité chimique des spectroscopies d'électrons mais elles sondent les matériaux sur des épaisseurs plus importantes. Ainsi, la détermination des profils de concentration aux interfaces avec ces techniques n'est-elle quasiment jamais directe puisqu'elle nécessite l'utilisation d'un modèle.

I.2) Elargissement des interfaces par ségrégation des éléments III

La croissance en EJM de matériaux semi-conducteurs III-V se fait à des températures de substrat (de 600°C à 650 °C pour GaAs et GaAlAs, et autour de 500°C pour GaInAs, InP ou GaInP) plus faibles qu'en croissance cristalline à haute pression [10]. Dans ces conditions, les barrières de diffusion en volume sont fortes par rapport à l'énergie thermique tant pour les éléments III que pour les éléments V [17,18]. La diffusion en volume peut donc être négligée [19-22] et l'élargissement des interfaces entre matériaux III-V obtenus par EJM est lié à des phénomènes affectant la surface en cours de croissance. Ainsi, en 1978, lors d'une étude des processus de surface contrôlant la croissance de GaInAs et GaInP par épitaxie par jets moléculaires, Foxon et Joyce mettent en évidence par spectroscopie d'électrons Auger un enrichissement en indium de la surface de leurs échantillons [23]. La ségrégation en surface d'un élément III par rapport à un autre dans les ternaires a été montrée puis intensivement étudiée dans différents systèmes en commençant par GaAlAs.

I.2.1) Premières études sur la ségrégation des éléments III

L'utilisation prépondérante d'hétérostructures GaAs / GaAlAs pour les applications a conduit à l'étude intensive de la croissance par EJM de ces matériaux dès le début des années 1980. Ainsi en 1982, Chiang, Ludeke et Eastman étudient in-situ la surface d'un alliage $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ d'épaisseur supérieure à 500 Å, épitaxié sur un substrat GaAs(001) à 570°C [24]. En RHEED, ils obtiennent une reconstruction similaire à celle de GaAs. De plus, par spectroscopie de photoélectrons sur des niveaux de coeur, ils observent une déplétion complète de la surface en aluminium. Enfin ils constatent que cette déplétion est uniquement limitée à la surface et ne s'étend pas en volume, la composition de celui-ci étant celle attendue (70 % d'aluminium). Ils concluent à la ségrégation des atomes de gallium vers la surface en

cours de croissance, ce qui conduit à une surface très proche de celle de GaAs pour les alliages $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$.

La ségrégation du gallium à la surface de GaAlAs ainsi décrite a rapidement été rapprochée de celle des dopants (en particulier Sn dans GaAs). Elle a aussi été associée à l'augmentation de la rugosité de la surface de l'alliage lors de la croissance en épitaxie par jets moléculaires dans une certaine gamme de température [25,26]. Ce dernier résultat peut s'expliquer, comme l'ont fait Massies et al. [27] en considérant que la ségrégation du gallium n'est effective qu'au dessus de 600°C. La différence de composition entre volume et surface se traduit alors par une rugosité de la surface et des interfaces. Lorsque la température de croissance augmente (vers 680°C), la désorption du gallium, beaucoup plus forte que celle de l'aluminium, devient prépondérante et permet de rétablir l'égalité des compositions de surface et de volume. Cette expliquer la ségrégation. De plus, le même article [27] s'intéresse à l'enrichissement de surface en indium pour AlInAs et GaInAs, ce qui permet de généraliser le phénomène : l'élément III le moins lié ségrège à la surface des alliages ternaires de semi-conducteurs III-V en EJM. Cette généralisation ouvre la voie à une étude plus complète du phénomène.

I.2.2) Etude détaillée de la ségrégation des éléments III a) Présentation et discussion des résultats expérimentaux

Malgré les premières démonstrations sur la ségrégation du gallium dans GaAlAs, le phénomène n'était pas bien caractérisé. Ainsi, bien que l'existence d'un enrichissement en indium de la surface de GaInAs et AlInAs ait été rapportée, aucune étude complète sur le phénomène n'avait été menée.

1 mc InAs	1 mc GaAs	1 mc InAs	1 mc AlAs	1 mc AlAs	1 mc GaAs
GaAs	InAs	AlAs	InAs	GaAs	AlAs

(a) 1^{ère} série d'hétérostructures

100 Å AlAs	100 Å GaAs
GaAs	AlAs

(b) 2^{ème} série d'hétérostructures



(c) 3^{ème} série d'hétérostructures

Figure I-3: Hétérostructures pour la mise en évidence de la ségrégationdes éléments III (d'après [28])

Moison et al. [28] entreprennent d'étudier en détail la ségrégation des éléments III. Ils s'intéressent aux alliages ternaires GaAlAs, GaInAs et AlInAs mais aussi à des hétérostructures entre binaires (figure I-3). L'analyse in-situ des échantillons par AES, XPS, UPS et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) permet de mettre en évidence une composition de surface différente de celle de volume pour les alliages ternaires. L'élément le plus lourd est en excès à la surface pour les températures de croissance utilisées (600°C pour GaAlAs, 480 et 520°C pour GaInAs et AlInAs).

De plus, l'utilisation de plusieurs pics Auger ou XPS à des énergies différentes, et donc sondant des épaisseurs différentes, permet de conclure que le phénomène de ségrégation ne s'étend pas au delà de quelques monocouches. Le considérer limité à la première monocouche est donc une approximation correcte. Enfin, dans le cas des hétérostructures, la ségrégation de l'indium par rapport au gallium ou à l'aluminium est importante et semble pratiquement indépendante de la température entre 420°C et 560°C. Par contre la ségrégation du gallium vis à vis de l'aluminium s'avère faible pour les interfaces entre les binaires AlAs et GaAs.

Moison et al. expliquent le phénomène de ségrégation par un échange entre un atome de la couche de surface et un atome de nature différente sur le premier plan enterré d'élément III. Cet échange nécessite un déplacement des atomes et donc des sites libres, ce qui le limite à la surface. Il est supposé rapide par rapport aux vitesses de croissance pour les températures utilisées en EJM. La ségrégation est donc un phénomène quasi à l'équilibre, ce qui explique la faible variation en température des compositions de surface et de volume. La force à l'origine de l'échange entre les éléments III n'est pas clairement établie mais plusieurs causes sont suggérées : la différence des énergies de liaison entre les éléments III et l'arsenic, la taille des atomes, leurs longueurs de diffusion en surface, l'existence d'une contrainte ou encore des effets dus à la relaxation et à la reconstruction de la surface. Excepté ce dernier point qui ne permet pas de prédiction simple, toutes les autres forces possibles sont en accord avec des enrichissements de surface suivant l'ordre des masses atomiques (In>Ga>Al) tels qu'ils ont été mis en évidence expérimentalement.

La ségrégation du gallium est différente dans AlGaAs et dans les hétérostructures AlAs/GaAs. Ce résultat est attribué à la présence d'un flux continu d'élément ségrégeant dans les alliages ce qui n'est pas le cas pour les échantillons AlAs/GaAs. Ceci entraînerait une ségrégation quasi inexistante lors de la réalisation d'interfaces entre les binaires. Néanmoins, d'autres résultats obtenus par Moison et al. [29] présentent des profils de concentration où l'effet de la ségrégation du gallium, quoique faible, est présent aux deux interfaces pour des

12

hétérostructures AlAs/GaAs/AlAs. De plus, en accord avec d'autres résultats expérimentaux [30], ces profils tenant compte de la ségrégation du gallium contribuent à expliquer la rugosité de l'interface GaAs sur AlAs. Celle-ci résulte de l'interdiffusion des deux éléments III pour se rapprocher de la composition d'équilibre de surface supposée être Ga_{0.7}Al_{0.3}As.

La première étude détaillée de Moison et al. [28] contient tous les éléments pour le développement d'un intense travail qui, prenant le cas de l'indium dans GaInAs comme exemple, a pour objectif de mieux décrire le phénomène de ségrégation et ses variations avec les paramètres de croissance. Ceci doit permettre de limiter la portée de ce phénomène sur les applications.

Pour ce faire, toutes les études débutent par un constat. L'enrichissement en indium de la surface de GaInAs ou AlInAs et en gallium de GaAlAs par rapport à la composition nominale est la première manifestation avérée de la ségrégation des éléments III [23-28]. Par exemple, des mesures en RHEED [31-33] ou par spectroscopies d'électrons [27,28,34-37] montrent que la concentration d'indium en surface d'une épaisseur de 10 à 15 monocouches de Ga_{0.8}In_{0.2}As est de 60 à 80% selon les conditions de croissance. Des résultats XPS et AES sur des pics d'un même élément III à des énergies cinétiques différentes, donc sondant des épaisseurs différentes, prouvent que la composition des alliages varie avec la profondeur [24,28]. Une étude en RHEED des changements de reconstruction de surface d'une couche de GaInAs déposée sur GaAs aboutit à la même conclusion [33], tout comme un profil de concentration en SIMS (Secondary Ion Mass' Spectroscopy) sur des puits quantiques de GaInAs dans GaAs [38]. De plus, comme la réévaporation des éléments III est négligeable aux températures de croissance usuelles [9], les interfaces sont graduelles en élément III. En effet, la quantité d'élément ségrégeant en excès en surface par rapport à la composition nominale correspond à une déplétion des premières monocouches déposées après l'interface. Le caractère diffus des interfaces, déduit des mesures XPS ou AES, est confirmé par les positions différentes des pics théoriques et expérimentaux de puits de GaInAs dans GaAs en photoluminescence [39,40] ou par une visualisation directe des interfaces entre GaInAs et GaAs en Microscopie à Effet Tunnel [41]. Les manifestations de la ségrégation étant clairement démontrées, un objectif majeur va être d'expliquer l'origine physique de ce phénomène.

Les coefficients de diffusion en volume des éléments III comme des éléments V dans les semi-conducteurs III-V sont négligeables aux températures de croissance usuelles [17-22]. L'enrichissement de la surface d'un alliage en l'un des éléments le composant est donc uniquement dû à un phénomène affectant la surface au fur et à mesure de la croissance. C'est pourquoi, la ségrégation des éléments III va être décrite en supposant un échange entre un atome de l'élément non-ségrégeant en surface et un atome de l'élément ségrégeant situé sur la première monocouche sous la surface. La table I-1 donne pour chaque alliage ou hétérostructure la position et la nature des atomes intervenant dans l'échange expliquant la ségrégation.

Lorsque le taux d'échange entre la monocouche de volume et celle de surface est supposé constant tout au long de la croissance, l'accord entre une mesure de la composition de surface des alliages par AES ou XPS et celle calculée à partir d'un modèle faisant la même hypothèse est obtenu en supposant un taux d'échange de 0.8 pour la ségrégation de l'indium par rapport au gallium dans GaInAs [28,32,38,42] et de 0.5 dans GaInP [43] à une température de croissance de 500°C. Pour ce qui est de la ségrégation du gallium par rapport à l'aluminium dans GaAlAs vers 600°C, l'accord est obtenu pour un taux d'échange de 0.4 à 0.6 [28].

Alliage ou	Ga _x Al _(1-x) As	Ga _x In _(1-x) As	Al _x In _(1-x) As
hétérostructure	AlAs/GaAs	GaAs/InAs	AlAs/InAs
Monocouche de			
« surface »	Al	Ga	Al
Monocouche de			
« volume »	Ga	In	In

Table I-1 : Nature chimiques des atomes participant à l'échange origine de la ségrégation; dans la direction [100] (direction usuelle de croissance) et dans des conditions normales en EJM (surface stabilisée V), la monocouche de « surface » est composée du premier plan d'élément V et du premier plan d'élément III, celle de « volume » du second plan V et du second plan III. De plus, le taux d'échange dépend des conditions de croissance. En particulier, il augmente avec la température de croissance [44]. Toutefois au delà de ces résultats expérimentaux, l'hypothèse d'un taux d'échange constant ne relève pas d'une justification physique de la ségrégation d'un élément III par rapport à un autre dans les alliages ou hétérostructures de semiconducteurs III-V.

Une évolution dans la compréhension du phénomène s'appuie sur les travaux de métallurgistes concernant les phénomènes de ségrégation aux joints de grains et dans les alliages [45,46]. Ceux-ci supposent que l'échange entre un atome de surface et un atome de volume est régi par une équation d'équilibre thermodynamique strictement équivalente à celle d'une réaction chimique exothermique. La constante d'équilibre dépend de la constante de Boltzmann, la température de croissance et l'énergie de ségrégation (E_s). Cette dernière est positive et représente le gain total d'énergie pour le système lors d'un échange entre un atome de l'élément ségrégeant en volume et un atome de l'élément non-ségrégeant en surface. Ce gain peut provenir de différents termes : la minimisation de l'énergie de surface en faisant remonter les atomes de l'élément le moins lié (In-As 1.41 eV, Ga-As 1.59 eV, Al-As 1.98 eV) [28], la diminution de l'énergie élastique emmagasinée par la relaxation de la contrainte en surface ou encore une modification de la reconstruction de surface. Il s'agit des véritables forces à l'origine de l'échange conduisant à la ségrégation de l'indium dans GaInAs et AlInAs et du gallium dans GaAlAs.

La confrontation de profils de concentrations calculés en faisant l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre surface et volume à divers résultats expérimentaux en spectroscopie d'électrons [28.34,35], en RHEED [31] ou en photoluminescence sur des puits judicieusement choisis [47] aboutit à la détermination d'une énergie de ségrégation E_s de 0.18 à 0.23 eV pour l'indium dans GaInAs et 0.25 à 0.3 eV dans AlInAs pour une croissance au dessus de 500°C et de 0.1 à 0.15 eV pour le gallium dans GaAlAs vers 580°C. Malgré l'accord entre simulations et expérience, la nature de la force poussant à la ségrégation n'est pas définitivement tranchée. La différence des énergies de liaison semble être le moteur prépondérant pour la ségrégation. La contrainte ne paraît pas avoir d'influence directe [36] tandis que l'influence des reconstructions n'est pas bien établie. Ainsi, pour la croissance de GaAs sur InAs ou de GaInAs, la reconstruction (2x3) de la surface observée en RHEED a été attribuée à la présence d'un excès d'As adsorbé en surface et à l'enrichissement en indium du à la ségrégation [48,49]. Cependant, cette reconstruction semblerait être plutôt une conséquence de la ségrégation qu'une cause. Malgré les succès du modèle, différents problèmes viennent remettre en cause l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.

b) Influence des facteurs cinétiques

Gérard et Marzin [50] invoquent un blocage cinétique lié à la faible densité de marches sur GaAs lors du dépôt de la première monocouche d'InAs pour expliquer une déviation de leurs résultats par rapport à des simulations supposant un équilibre thermodynamique. Ce premier exemple contradictoire avec le modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique introduit la notion de cinétique et soulève le problème de la dépendance de la ségrégation avec la température de croissance. En effet, si dans l'étude de Moison et al., il n'a pas été constaté de variations notables des enrichissements de surface avec la température de croissance [28], ce résultat est en contradiction avec nombre d'autres qui démontrent une augmentation de la ségrégation avec la température de croissance jusqu'à une gamme où la réévaporation de l'élément III le moins fortement lié n'est plus négligeable [27,34-36,38,42,51]. Or, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique implique une augmentation de la ségrégation lorsque la température de croissance diminue du fait du signe positif de l'énergie de ségrégation. Il apparaît donc nécessaire d'inclure des paramètres cinétiques (vitesse de croissance, température, pression en élément V) dans la description de la ségrégation. Cependant, au début de ce travail, il n'existait aucun modèle prenant en compte les aspects cinétiques pour décrire la ségrégation des éléments III. C'est pourquoi, l'un des premiers objectifs de ce travail a été l'élaboration d'un modèle cinétique d'échange. Celui-ci sera présenté et discuté au chapitre III en même temps que d'autres modèles développés simultanément. Ces modèles cinétiques parviennent à prévoir les variations, observées expérimentalement, de la ségrégation avec la température ou la vitesse de croissance. Ceci souligne l'importance de la cinétique de croissance dans le phénomène d'échange entre les atomes des différents éléments III qui conduit à la ségrégation et donc à des interfaces diffuses entre semi-conducteurs III-V. Aussi, l'idée d'une limitation cinétique de la ségrégation a rapidement germé pour trouver son expression selon plusieurs méthodes.

Tout d'abord, les effets cinétiques se manifestent par la diminution de la ségrégation en même temps que la température de croissance. Cette tendance, reproduite à l'identique dans les systèmes GaAlAs/GaAs [27], GaInAs/GaAs [42] ou GaInAs et AlInAs sur InP [36], a été

utilisée pour la croissance de puits quantiques de GaInAs dans GaAs avec des interfaces abruptes [38] ou la réduction des gradients de composition aux interfaces dans des structures destinées à la fabrication de transistors à haute mobilité [32]. Tout comme pour la température, une variation de la vitesse de croissance [38] est à l'origine d'une modification de la composition de surface des alliages et donc d'une limitation de la ségrégation. Le cas de la pression partielle d'élément V semble un plus complexe. En effet, plus la pression partielle d'arsenic est importante et moins elle a d'influence sur la ségrégation de l'indium dans GaInAs [34,35,41]. Ceci est justifié si l'échange entre les éléments III est limité à la surface et d'autant plus facile que le taux de couverture en arsenic est faible. A la limite, une surface stabilisée en élément III (reconstruction 4x2 des arséniures) favorise la ségrégation par rapport à une classique surface stabilisée V (reconstruction 2x4) [33]. Ainsi, la réduction de température de croissance de l'épitaxie à flux modulés entraîne une réduction de la ségrégation des éléments III [52]. Cependant, cet effet peut être compensé par celui de la pression d'élément V et de l'évolution de la reconstruction de surface.

En plus d'une action directe sur les paramètres de croissance (baisse de la température, augmentation de la vitesse ou de la pression partielle d'arsenic) d'autres façons de limiter la ségrégation des éléments III et d'obtenir des interfaces plus abruptes ont été proposées. Ainsi, dans GaInAs, l'ajout en surface de l'échantillon en cours de croissance d'une fraction de monocouche d'un autre élément dont la ségrégation est extrêmement efficace doit permettre de bloquer l'échange entre l'indium et le gallium. Un tel effet surfactant, quoique partiellement efficace seulement, a été observé avec l'insertion d'une monocouche de silicium à l'interface entre GaAs et InAs [53]. De la même façon, l'utilisation de silicium ou de germanium comme surfactant limite la ségrégation du gallium dans le système GaAs/AlAs [54]. Il a aussi été proposé d'utiliser l'indium lui-même comme surfactant. La surface de GaAs est recouverte d'une monocouche d'InAs avant la croissance du ternaire GaInAs. L'échange entre les atomes d'indium et de gallium permet de retrouver une monocouche d'InAs en surface à la fin de la croissance du matériau ternaire et même après le dépôt d'une ou deux monocouches de GaAs. L'InAs peut alors être désorbé par un recuit à 600 ou 620°C sous flux d'As. En effet cette température est supérieure à la température de sublimation de l'In dans InAs mais inférieure à celle de Ga dans GaAs. Cette méthode est efficace pour limiter l'effet de la ségrégation aux interfaces entre GaAs et GaInAs [44,47,55].

I.2.3) Conclusion

Pour ce qui concerne les éléments III, la ségrégation dans les alliages ternaires ou les hétérostructures est la principale limitation en EJM à l'obtention d'interfaces abruptes entre semi-conducteurs III-V. Ce phénomène a été mis en évidence principalement par des techniques d'analyse de surface (spectroscopies d'électrons ou RHEED) ou par photoluminescence dans les ternaires GaAlAs, GaInAs et AlInAs, GaInP. La ségrégation se traduit par une composition de surface différente de celle de volume. Au cours de la croissance, il se produit un échange entre les différents éléments III de manière à faire remonter en surface l'élément le plus faiblement lié. Ce mécanisme est analogue à celui d'une réaction chimique exothermique entre les atomes de la monocouche de surface et ceux de celle immédiatement en dessous. Cela permet de diminuer l'énergie totale du système, en particulier en réduisant son énergie de surface. Aux interfaces il en résulte un passage progressif à la composition de volume (sur 1 à 2 monocouches pour GaAlAs mais 5 à 10 pour GaInAs ou AlInAs) et un enrichissement de la surface en Ga pour GaAlAs et en In pour GaInAs et AlInAs. Afin de simuler ces résultats, plusieurs modèles ont été élaborés : phénoménologique avec taux d'échange constant ou en supposant l'échange à l'équilibre thermodynamique. Ces deux types de modèle ne parviennent pourtant pas à prévoir les variations de la ségrégation avec les paramètres de croissance (température et vitesse). Aussi il semble indispensable d'intégrer des éléments de cinétique pour bien décrire les résultats expérimentaux de la ségrégation. De plus, cette importance de la cinétique de croissance sur la ségrégation permet d'envisager une limitation de ses effets par une baisse de la température, une augmentation de la vitesse de croissance ou l'utilisation de surfactants.

L'importance de l'étude de la ségrégation d'un élément III par rapport à un autre dans les alliages ternaires de semi-conducteurs III-V ou dans les hétérostructures entre binaires tient à la fois aux nombreuses applications utilisant ce type de matériaux (en particulier tous les arséniures) et au succès des modèles d'échange, présentés au chapitre III, qui permettent de la décrire. Outre les interfaces entre matériaux comportant le même élément V, de plus en plus d'hétérostructures entre semi-conducteurs n'ayant en commun ni le sous réseau III ni le sous réseau V sont utilisées. Parmi ces dernières, les hétérostructures entre un arséniure et un phosphure, essentiellement GaInAs/InP et GaInP/GaAs, occupent une large place. Dans ce cas, en plus des phénomènes, bien expliqués de ségrégation concernant les éléments III, la largeur des interfaces est aussi conditionnée par l'interaction entre l'arsenic et le phosphore.

I.3) Interdiffusion aux interfaces Arséniure-Phosphure

Dans les hétérostructures entre un arséniure et un phosphure, les phénomènes de ségrégation des éléments III restent actifs mais il vient s'y ajouter l'interaction des V. Celle-ci paraît d'autant plus importante que l'épitaxie des semi-conducteurs III-V se fait, tant en croissance en phase gaz à haute pression qu'en EJM, en excès d'élément V. De plus, aux températures de croissance usuelles, contrairement aux éléments III, la réévaporation des éléments V en surface n'est pas négligeable et peut même être rapide en l'absence de flux. Aussi, à chaque changement d'élément V il peut se former par un mécanisme d'échange ou de diffusion une couche de ternaire du type III-V-V'. Cette couche d'interdiffusion peut, du fait de la réévaporation des éléments V, apparaître même sans croissance, c'est-à-dire sans flux d'éléments III. Ceci rend la modélisation des phénomènes d'interdiffusion pour les éléments V plus délicate que pour les III ou l'échange conduisant à la ségrégation est très largement prédominant.

Dans l'optique de comprendre les phénomènes se produisant lors de la formation d'interfaces entre semi-conducteurs III-V comportant différents éléments V, nous nous appuierons par la suite sur l'exemple de celle entre Ga_{0.5}In_{0.5}P et GaAs obtenue par EJM. Tout d'abord, il est nécessaire de faire le point sur les résultats connus en ce qui concerne l'interdiffusion entre l'arsenic et le phosphore. Pour y parvenir, il peut être utile de classer les résultats en distinguant ceux où il n'y a pas de croissance de ceux où il y a croissance. Dans ce cas, les échantillons analysés contiennent le plus souvent les deux types d'interfaces (arséniure sur phosphure et phosphure sur arséniure). Il est alors commode de séparer les résultats suivant le matériau choisi comme substrat, ce qui revient à présenter d'abord ceux concernant les interfaces entre GaInAs ou AlInAs et InP puis entre GaInP ou AlInP et GaAs. La suite de ce chapitre comporte donc deux grandes parties. La première traitera de l'interdiffusion entre

arsenic et phosphore pour des surfaces maintenues sous flux d'élément V hors croissance : phosphures sous arsenic et arséniures sous phosphore. La seconde s'intéressera à la caractérisation des interfaces entre GaInAs et InP puis entre GaInP et GaAs obtenues soit en épitaxie en phase gaz à haute pression soit en EJM.

<u>I.3.1) Interdiffusion As/P hors croissance</u> <u>a) Surfaces de phosphures sous arsenic</u>

En EJM, la croissance débute par la désorption thermique de l'oxyde formé en surface du substrat. Cette étape se fait nécessairement sous flux d'élément V afin de compenser l'évaporation des atomes de phosphore. Or, de nombreux réacteurs EJM ne disposent que de sources d'arsenic. La réalisation, sur InP, de structures contenant des arséniures (Ga_{0.47}In_{0.53}As et Al_{0.48}In_{0.52}As) n'est possible qu'en désoxydant le substrat sous un flux d'arsenic. Il s'est donc avéré obligatoire de comprendre l'interaction entre la surface d'InP et le flux d'arsenic lors de cette étape.

D'une étude en XPS de la désoxydation d'un substrat d'InP sous un flux d'arsenic en épitaxie par jets moléculaires, il ressort que l'oxyde disparaît progressivement au cours du recuit. La désorption de l'oxygène se fait par une évaporation d'oxyde de phosphore [56]. Les lacunes ainsi crées dans le réseau sont alors occupées par les atomes d'arsenic du flux. Il s'ensuit la formation d'une épaisseur d'InAs épitaxiée sur la substrat d'InP. La couche d'InAs atteint au moins 2 monocouches [57] et s'étend probablement au delà sur 4 monocouches [58] sans qu'il soit complètement possible d'exclure une diffusion d'une petite quantité d'arsenic à plus longue échelle [59]. La couche d'InAs obtenue à la surface d'InP est contrainte [59] mais présente les mêmes propriétés électroniques en XPS ou en UPS et les mêmes reconstructions de surface observées en RHEED ou en LEED (Low Energy Electron Diffraction) qu'un substrat d'InAs [57-60]. La conclusion de ces différentes études est que la désoxydation d'un substrat d'InP sous un flux d'arsenic conduit à une structure stable constituée de deux monocouches au moins d'InAs sur le substrat d'InP avec éventuellement une zone intermédiaire d'InAsP [59]. De plus, la désorption de l'oxyde est plus difficile à réaliser dans ce cas que sous un flux de phosphore : la température nécessaire à une disparition complète de l'oxygène est plus élevée sous arsenic que sous phosphore [56]. Dans ce processus, il n'y a pas

réellement de compétition entre le phosphore et l'arsenic, ce dernier se contentant d'occuper les places laissées vacantes par le premier.

Le cas d'un substrat d'InP désoxydé sous flux de phosphore puis maintenu sous un flux d'arsenic dans un réacteur EJM est différent de la désoxydation sous arsenic présentée au paragraphe précédent. En effet, il s'agit alors d'un processus mettant en compétition l'arsenic et le phosphore et ne faisant plus intervenir d'oxyde car, aux températures généralement utilisées pour la croissance des III-V sur substrat d'InP en épitaxie par jets moléculaires (entre 450 et 530°), la réévaporation tant des atomes de phosphore que d'arsenic est non négligeable en l'absence de flux d'éléments III. Le diagramme RHEED d'une surface d'InP maintenue sous arsenic même pendant plusieurs minutes devient plus diffus mais sans véritable dégradation de la reconstruction [61]. Cela suggère une stabilisation de la surface par le remplacement du phosphore par l'arsenic conduisant à l'obtention d'une ou plusieurs monocouches d'InAs. Ce matériau présente une reconstruction de surface, observée en RHEED, identique à celle d'InP. De plus, le processus d'échange entre arsenic et phosphore à la surface d'InP semble réversible en changeant le flux d'élément V d'arsenic en phosphore. Des résultats équivalents ont été obtenus par ellipsométrie in-situ dans un réacteur d'épitaxie par jets chimiques [62] ou en croissance en phase gaz à haute pression. Dans ce dernier cas, l'étude des variations de la réflectivité de surface suggère un remplacement partiel des atomes de phosphore de la surface par des atomes d'arsenic [63]. Cet échange As/P est activé thermiquement, dépend du temps d'exposition de la surface d'InP à l'arsenic et du flux d'arsine. En croissance en phase gaz à haute pression, la réversibilité de l'échange As/P est seulement partielle si la surface d'InP est soumise à un flux de phosphine sans changer la température. Ceci contraste avec les résultats obtenus en EJM où la réversibilité de l'échange est totale.

Tout comme la surface d'InP, celles d'AlInP, GaP et GaInP soumises à un flux d'arsenic ont été étudiées. Ainsi, il a été observé en RHEED une relative stabilité de la surface d'AlInP sous arsenic [64]. En effet la reconstruction (2x1) de la surface du ternaire n'est pas modifiée au bout de plusieurs dizaines de secondes sous arsenic pour une température de substrat entre 490 et 540°C. De la même façon la surface de GaP est stable à 600°C sous un flux d'arsenic [65]. Toutefois il est à noter que ces surfaces ont été peu étudiées. De plus, dans les cas présentés, la température de substrat est inférieure à la température de sublimation congruente pour GaP [5] et sans doute pour AlInP. Il s'ensuit que la réévaporation du

phosphore doit être relativement limitée, ce qui sans doute favorise la stabilité des surfaces GaP et AlInP sous arsenic.

Pour ce qui concerne GaInP, la température de sublimation congruente se situe vers 500°C [5]. A cette température, l'évolution de la surface est, selon la littérature, lente sous un flux d'arsenic [66,67]. En RHEED, la reconstruction devient diffuse avec un élargissement des traits caractéristiques. Il apparaît ensuite une modulation de l'intensité le long des traits indiquant l'augmentation de la rugosité de la surface. Enfin, au bout d'un temps supérieur à une minute à 500°C, les traits font place à des points indiquant l'apparition d'îlots à la surface du GaInP. Compte tenu de ces résultats l'interaction entre l'arsenic et le phosphore semble assez lente à la surface de GaInP. Elle se traduit probablement par la réévaporation des atomes de phosphore de surface et leur remplacement par de l'arsenic. Deux processus induisant la formation d'îlots sont alors envisageables. Il s'agit soit d'une diffusion de l'arsenic de plus en plus profondément en volume, soit d'un mécanisme ne nécessitant guère de diffusion et lié à l'enrichissement en indium de la surface de GaInP [43]. Ce résultat implique qu'il se forme très majoritairement de l'InAs en surface. Ce matériau présente un désaccord de maille d'environ 7% avec GaAs et GaInP et 11% avec GaP. L'épaisseur critique est donc atteinte d'autant plus rapidement que la composition de surface en indium est riche. Pour un désaccord de maille de 10%, elle doit être inférieure à 2 monocouches. Aussi, la formation d'ilôts à la surface de GaInP sous arsenic peut se produire même sans diffusion d'As à longue distance. La pression partielle d'arsenic est un autre paramètre. Lorsqu'elle est faible, la réévaporation du phosphore peut ne plus être compensée par l'apport d'arsenic. Il s'ensuit une diminution du rapport V/III en surface. Les éléments III sont alors moins liés et, plus mobiles, peuvent diffuser en surface, ce qui favorise la formation d'îlots.

En résumé, la dégradation des surfaces de phosphures maintenues sous arsenic est suffisamment lente pour permettre la réalisation d'hétérostructures avec des séquences de commutation comportant des interruptions de croissance de courte durée (quelques secondes) aux interfaces arséniure sur phosphure.

b) Surfaces d'arséniures sous phosphore

L'observation in-situ dans un réacteur de croissance en phase gaz à haute pression de l'anisotropie de la surface de GaAs soumise à un flux de phosphore montre la transformation de la surface d'une reconstruction de type c(4x4) riche en arsenic à une structure terminée par du phosphore et présentant des similitudes avec une surface d'InP [68]. Ce résultat montre l'existence d'un échange entre les atomes d'arsenic de la surface et ceux de phosphore du flux. Cependant, il n'apporte aucun élément sur la cinétique de ce processus. Ce type de renseignement va être obtenu en EJM grâce au RHEED.

Tout comme pour InP sous arsenic, l'évolution du diagramme RHEED d'une surface de GaAs maintenue à 500°C sous un flux de phosphore est relativement lente. Jusqu'à 10s sous phosphore, la reconstruction (2x4) caractéristique d'une surface de GaAs stabilisée arsenic est observée [43]. Progressivement la périodicité quadruple disparaît tandis que la double subsiste. Cette reconstruction (2x1) reste stable pendant plusieurs minutes [69]. Toutefois, même à ce stade l'interaction entre l'arsenic et le phosphore est effective et irréversible puisque le rétablissement d'un flux d'arsenic est insuffisant pour rétablir la reconstruction (2x4) [69,70]. Pour une interaction plus longue, le diagramme RHEED devient plus diffus avec l'apparition d'une modulation de l'intensité diffractée le long des traits de la reconstruction (2x1). Le phosphore présent à la surface occupe alors deux types de sites ainsi que le montrent les deux composantes de son spectre XPS (figure I-4). L'une des composantes est attribuée aux atomes de phosphore liés à ceux de gallium, la seconde correspond à du phosphore adsorbé sur la surface [64]. Le rapport d'intensité entre les composantes Ga-P et P-P augmente avec la température. Ceci peut indiquer une augmentation de l'interaction entre l'arsenic et le phosphore mais il n'est pas exclus que l'augmentation du rapport d'intensité avec la température ne résulte que de la diminution du coefficient de collage du phosphore.

Si l'interaction entre la surface de GaAs et le flux de phosphore se poursuit, la reconstruction (2x1) finit par disparaître pour laisser place à des points en chevron. Ces points peuvent être associés à une rugosité et à l'apparition de facettes selon des plans (311) ou (411). Une telle évolution est aussi observée pour des températures de substrat plus élevées [70,71]. Ces résultats indiquent que l'interaction entre une surface de GaAs et un flux de phosphore se traduit effectivement par un échange As-P irréversible par simple rétablissement du flux initial. Ce processus est relativement lent.



<u>Figure I-4: Spectre XPS du niveau P 2p</u> pour GaAs maintenu 60 s sous phosphore (d'après [63])

Au contraire des exemples précédents, le ternaire $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ adapté en maille sur InP n'est pas stable sous un flux de phosphore à en juger par l'évolution du diagramme RHEED [61]. Après quelques secondes sous flux de phosphore à 520°C, la reconstruction initiale de GaInAs s'est considérablement dégradée. Dans la direction [-110], les traits du diagramme RHEED initial ont disparu pour faire place à des points en chevron, suggérant le développement d'une rugosité à la surface du matériau et l'apparition de facettes de type (411). Une explication de ce comportement est l'échange entre l'arsenic et le phosphore assez loin dans InGaAs résultant en un quaternaire InGaAsP contraint. L'apparition des facettes (411) est alors un moyen pour le matériau de relaxer la contrainte.

L'interaction entre un flux de phosphore et GaAs ou GaInAs se traduit par un échange entre les atomes d'arsenic et ceux de phosphore. Il s'ensuit la formation d'une surface dont la stabilité est limitée dans le temps et plus forte dans le cas de GaAs que dans celui de GaInAs.

En effet, il semble que le phosphore diffuse en profondeur induisant une rugosité de la surface. Ces résultats sont en accord avec ceux d'une étude par microscopie à effet tunnel [73]. Une explication de la différence entre GaInAs et GaAs est la plus faible température de sublimation congruente dans le ternaire que dans le binaire [5]. Ceci se traduit par une réévaporation plus forte de l'arsenic dans GaInAs que dans GaAs pour une même température, ce qui favorise une diffusion plus intense des atomes de phosphore dans le ternaire que dans le binaire. Une autre justification de cette diffusion est liée aux énergies de liaison. Celles entre In et As et entre In et P sont proches tandis que celle entre Ga et P est beaucoup plus forte que celle entre Ga et As [61]. Dans GaAs, le remplacement en surface comme en volume d'un atome d'arsenic par un atome de phosphore se traduit par un gain en énergie. Du fait de la ségrégation, la surface de GaInAs est riche en indium et le remplacement des atomes d'arsenic par du phosphore en surface ne produit que peu de gain en énergie pour le système. Au contraire une diffusion importante du phosphore maximise le nombre de liaisons Ga-P et induit un important gain en énergie. Cette dernière explication est cohérente avec la longue stabilité (plus de deux minutes) observée en RHEED de la surface d'InAs sous phosphore à 460°C [61].

Au vu des résultats présentés, la réalisation de structures comportant des interfaces phosphure sur arséniure paraît possible sans véritable dégradation des surfaces pendant les interruptions de croissance pour GaInP ou AlInP sur GaAs [67,74] mais semble nécessiter des séquences de commutation adaptées pour InP sur GaInAs.

Pour conclure, la réévaporation des éléments V tant à la surface des phosphures que des arséniures aux températures usuelles de croissance est une source d'échange entre arsenic et phosphore. Celui-ci est sans doute complété par une diffusion de l'arsenic dans les phosphures et du phosphore dans les arséniures. De ces résultats il ressort que les interfaces arséniure-phosphure ne peuvent pas être strictement abruptes, même en l'absence de ségrégation des éléments III lorsque la séquence de commutation comporte une interruption de croissance avec le maintient d'un arséniure sous phosphore ou d'un phosphure sous arsenic. Dans le cas contraire, l'interaction As/P apparaît lente et doit permettre la réalisation d'interfaces proches du cas idéal avec une optimisation des séquences de commutation. Pourtant différentes techniques expérimentales ont mis en évidence des interfaces diffuses entre arséniures et phosphures après croissance en EJM ou en épitaxie en phase gaz à haute pression.

25

I.3.2) Caractérisation des interfaces entre un arséniure et un phosphure dans les hétérostructures

Dans presque tous les cas l'objectif visé par les études rapportées ci-dessous est de déterminer des procédures de croissance (séquences de commutation des flux, durée des interruptions de croissance, temps de purge des réacteurs) pour obtenir des interfaces abruptes. Ceci souligne la difficulté de séparer effets intrinsèques et expérimentaux quant à leur implication sur la qualité des interfaces. Cette difficulté est liée à l'utilisation courante de deux techniques d'analyse, la photoluminescence sur des puits quantiques et la diffraction de rayons X, dont l'inconvénient est l'absence de sensibilité chimique. Elles ne permettent pas, en général, de distinguer les interfaces arséniure sur phosphure des interfaces phosphure sur arséniure. Or ces deux types d'interfaces sont quasiment toujours présentes dans les structures étudiées. Il s'avère donc nécessaire de présenter les résultats en les classant suivant une autre subdivision. Un choix possible est de distinguer les structures sur substrat InP de celles sur GaAs. Quoiqu'un peu artificielle, cette séparation est justifiée par les applications différentes des structures et permet de discuter les résultats de manière synthétique.

a) Substrat InP

En EJM, la qualité des interfaces entre deux matériaux est le plus souvent jugée par la position, l'intensité et la largeur des pics de photoluminescence. Ces critères sont discutés en faisant référence aux séquences de commutation pour le passage d'un matériau à l'autre. Deux points sont particulièrement étudiés : la longueur et la nature (absence ou présence et nature du flux d'élément V) des interruptions de croissance.

Il apparaît à travers différents articles que les interfaces entre GaInAs et InP sont d'autant plus abruptes que le temps d'interaction hors croissance entre l'arsenic et le phosphore (GaInAs sous phosphore comme InP sous arsenic) est court. Ainsi la minimisation des interruptions de croissance conduit-elle à des interfaces plus abruptes à en juger par les résultats de diffraction X et de photoluminescence [75-77] avec, cependant, l'inconvénient du développement d'une rugosité de la surface [77]. Une autre façon d'obtenir des interfaces abruptes est de réaliser des interruptions de croissance sans aucun flux d'élément V pendant un temps qui peut-être long, de 10 à 20 secondes à l'interface InP sur GaInAs, mais doit nécessairement être court (quelques secondes au maximum) au passage d'InP à GaInAs [78]. La différence des durées de purge aux deux interfaces provient de la plus forte désorption du phosphore à la surface d'InP que de l'arsenic à celle de GaInAs pour une même température de croissance (généralement vers 500°C).

En croissance en phase vapeur à haute pression aux organométalliques pour les éléments III et aux hydrures pour les V, les interfaces sont toujours diffuses. En effet il se produit un échange entre l'arsenic et le phosphore, au passage d'InP à GaInAs, même pour un temps d'interaction court entre InP et le flux d'arsenic. Cela se traduit par la présence d'une zone interdiffusée à l'interface dont l'épaisseur et la composition, généralement déterminées par ajustement de résultats de photoluminescence, sont de 2 à 4 monocouches avec environ 50% d'arsenic et autant de phosphore [79-83]. De plus, l'échange As-P dû à l'interaction entre la surface d'InP et le flux d'arsenic semble ne pas saturer au cours du temps [84,85].

L'échange entre arsenic et phosphore, quoique toujours effectif apparaît plus limité à l'interface InP sur GaInAs [82,83,86] induisant la formation sur 2 ou 3 monocouches d'un quaternaire GaInAs_{1-x}P_x avec $x \approx 0.05$ [87]. En fait, la principale cause d'interdiffusion à cette interface est plutôt inhérente à la technique de croissance. En effet, l'utilisation de fortes pression d'arsine pour la croissance du ternaire GaInAs peut causer la présence d'un excès d'arsenic en surface du matériau. Cependant, l'absence de caractérisation in-situ en croissance en phase vapeur à haute pression empêche la détection de cet excès d'arsenic. A l'interface InP sur GaInAs, l'excès d'arsenic est incorporé progressivement dans le phosphure [84,88]. Cet effet, connu sous le nom de « carryover », est détecté par la modification de la position des pics de photoluminescence qu'il induit.

Des résultats similaires ont été observés en EJM dans le cas le plus fréquent où des interruptions de croissance conduisent au maintien de GaInAs sous un flux de phosphore ou d'InP sous arsenic. A l'interface GaInAs sur InP, l'échange entre l'arsenic et le phosphore induit une zone d'interdiffusion de 2 à 4 monocouches [75,76,89] sans qu'il soit possible d'exclure une diffusion à plus longue échelle de l'arsenic dans InP [90-92]. Néanmoins, l'échange As/P peut être limité ou pratiquement supprimé par l'introduction d'une monocouche respectivement d'AlAs ou d'AlP à l'interface [93]. Quant à l'interface InP sur GaInAs, la principale cause d'interdiffusion semble être l'incorporation dans la couche d'InP de l'excès d'arsenic présent à la surface de GaInAs. Dans ce cas une interruption de croissance

sans flux d'élément V [77] ou plus longue sous phosphore [91,92] améliore la qualité de l'interface à en juger par les résultats de photoluminescence.

L'échange entre arsenic et phosphore qui conduit à des interfaces diffuses dans le système GaInAs/InP semble fortement dépendant de la longueur de l'interaction entre la surface contenant l'un des éléments et le flux de l'autre. La réalisation d'interfaces abruptes nécessite donc l'utilisation d'interruptions de croissance courtes ou sans flux d'éléments V principalement au passage d'un phosphure à un arséniure. De plus, au delà de ces considérations expérimentales concernant la croissance, la similitude des résultats en EJM et en croissance en phase gaz à haute pression laisse penser que l'échange As-P est inhérent aux propriétés chimiques de ces deux éléments et à leur liaison avec des éléments III plus qu'aux conditions de croissance et qu'au système de matériau. Une vérification de cette dernière conclusion réside dans l'observation des interfaces arséniure-phosphure du système GaInP/GaAs complémentaire de GaInAs/InP.

b) Substrat GaAs

Dans les toutes premières études, aucune évidence expérimentale ne suggère l'existence d'interdiffusion aux interfaces entre GaInP et GaAs [94]. Néanmoins, la position des pics de photoluminescence y est généralement différente de celle calculée théoriquement, ce qui laisse supposer un gradient de concentration aux interfaces. Ces résultats concernent des puits quantiques de GaAs avec des barrières en GaInP obtenus à la fois en EJM [95] et en croissance en phase gaz à haute pression. Dans ce dernier cas, les décalages entre théorie et expérience ont été attribués à l'interdiffusion des éléments III [96-98]. L'effet mis en cause est alors l'incorporation dans le GaAs d'un excès d'indium accumulé à la surface de GaInP lors du passage d'un matériau à l'autre. Cet effet, relativement fréquent, dépend essentiellement de la géométrie du réacteur. La possibilité d'un échange des V n'est alors pas discutée d'autant qu'il doit être limité par des purges longues sous hydrogène et l'absence d'exposition de GaInP sous arsenic et de GaAs sous phosphore [98]. Au contraire, un échange entre arsenic et phosphore est suggéré par l'observation en AES de la présence d'arsenic en surface d'une couche épaisse de GaInP obtenue en EJM [23].


en photoluminescence des interfaces GaInP/GaAs (d'après [98])

Une confirmation de l'interdiffusion entre arsenic et phosphore vient de l'évolution de la position de pics de photoluminescence de puits symétriques GaInP/GaAs/GaInP et asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP ou GaInP/GaAs/AlGaAs (figure I-5) en fonction de la longueur et de la nature des interruptions de croissance aux interfaces pour une croissance en phase gaz à haute pression [99]. Selon cette étude, l'interdiffusion entre l'arsenic et le phosphore concerne majoritairement l'interface GaAs sur GaInP. En effet, seul l'échantillon 2 ne contenant pas cette interface donne un pic de photoluminescence proche, en position comme en forme, de celui attendu en supposant toutes les interfaces abruptes. Par contre les résultats de photoluminescence des échantillons 1 et 3, quoique se ressemblants, sont très éloignés des modèles théoriques correspondants. De plus, en choisissant une séquence de commutation où le flux de gallium est rétabli avant celui d'arsenic, la qualité de l'interface GaAs sur GaInP s'améliore à en juger par les résultats de photoluminescence. De cette

manière, l'interdiffusion entre l'arsenic et le phosphore semble bloquée à l'interface GaAs sur GaInP.

D'autres résultats expérimentaux de diffraction de rayons X [69,100] ou de photoluminescence [101-103] montrent l'existence d'une interdiffusion As/P tant à l'interface GaInP sur GaAs qu'à celle GaAs sur GaInP. En effet, un ajustement satisfaisant entre expériences et modèles théoriques n'est réalisé qu'en supposant 1 à 3 monocouches de zone interdiffusée à chaque interface [100-103], tandis que d'autres études relatent la présence d'épaisseurs de GaAsP ou de GaInAsP beaucoup plus importantes aux interfaces: ≈ 10 Å avec 50% d'arsenic et de phosphore à chaque interface [66,104] ou même la possibilité de réaliser un super-réseau 30 Å GaAsP/ 200 Å GaAs en soumettant périodiquement la surface de GaAs à un flux de phosphore pendant 40s [70].

En résumé, les interfaces entre GaInP ou AlInP et GaAs, bien qu'à ce jour moins étudiées que celles entre GaInAs et InP, apparaissent diffuses sur quelques monocouches du fait de l'interaction entre l'arsenic et le phosphore. Ces résultats obtenus par diverses techniques expérimentales (principalement la diffraction de rayons X et la photoluminescence sur des puits quantiques) sur des structures déposées sur GaAs en EJM comme en croissance en phase gaz à haute pression, s'accordent avec les évolutions des surfaces de GaAs sous phosphore ou de GaInP sous arsenic observées principalement en RHEED.

I.4) Conclusion et objectifs de ce travail

Après une rapide introduction sur les matériaux étudiés, les techniques de croissance cristalline et les principales méthodes de caractérisation, l'objet de ce chapitre était de montrer que la réalisation d'interfaces abruptes entre deux matériaux semi-conducteurs III-V est un objectif difficile à atteindre. Pour ce faire d'importantes études sur les interfaces entre semi-conducteurs III-V ont été présentées en insistant principalement sur deux aspects : les phénomènes de ségrégation des éléments III et l'interaction As-P aux interfaces arséniure-phosphure.

Le premier de ces deux aspects a fait l'objet de nombreuses publications ces dernières années. Le travail expérimental de caractérisation a dégagé les évolutions importantes des profils de concentration en éléments III en fonction des paramètres de croissance. Le mécanisme aboutissant à la ségrégation des éléments III est aujourd'hui bien connu et largement admis. Un échange entre deux atomes de nature chimique différente et situés l'un sur la monocouche de surface, l'autre sur celle immédiatement en dessous fait remonter en surface l'atome le moins fortement lié aux éléments V. Ceci minimise l'énergie totale du système en particulier par la réduction de son énergie de surface. Il s'ensuit, au cours de la croissance, un enrichissement progressif de la surface en indium dans GaInAs et AlInAs et en gallium dans GaAlAs et des interfaces diffuses sur quelques monocouches. La compréhension de ces mécanismes s'est accompagnée du développement de plusieurs modèles d'échange. Pourtant, au début de ce travail ceux-ci n'étaient pas complètement satisfaisants puisqu'ils ne parvenaient pas à prendre en compte correctement les variations de la ségrégation observées expérimentalement en fonction des paramètres de croissance (vitesse et température). Or, les effets cinétiques exercent une influence prépondérante sur la ségrégation. C'est pourquoi dans ce travail notre premier objectif a été de développer un modèle cinétique d'échange. Celui-ci sera présenté, discuté et validé par des résultats expérimentaux au chapitre III.

Au contraire de la ségrégation des éléments III, l'interaction entre les éléments V et plus précisément entre l'arsenic et le phosphore aux interfaces entre GaInAs et InP ou GaInP et GaAs, deuxième aspect traité dans ce premier chapitre, semble plus problématique. Des caractérisations expérimentales, plus nombreuses pour GaInAs/InP que pour GaInP/GaAs, fournissent une description des interfaces arséniure-phosphure. Quasiment toutes démontrent l'existence d'une interdiffusion entre les atomes d'arsenic et de phosphore. Celle-ci plus limitée pour InP sur GaInAs que pour GaInAs sur InP, se produit aux deux interfaces pour GaInP/GaAs. Dans la plupart des cas, une optimisation des séquences de commutation a été effectuée pour essayer d'améliorer la qualité des interfaces.

Ces résultats soulignent l'imbrication des effets expérimentaux et intrinsèques lors de la réalisation d'interfaces arséniure - phosphure. Ceux-ci sont délicats à séparer surtout lorsque les techniques d'analyse utilisées n'ont pas de sensibilité chimique. Aussi, contrairement aux éléments III, les mécanismes d'interdiffusion pour les éléments V ne sont pas clairement identifiés.

Le deuxième objectif de ce travail est de parvenir à séparer dans l'interdiffusion entre arsenic et phosphore la part liée à des difficultés expérimentales de réalisation de celle intrinsèque aux matériaux étudiés. Une technique d'analyse disposant d'une sensibilité chimique doit permettre d'aboutir à cette séparation. Ainsi, nous montrerons au chapitre II comment la spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X résolue angulairement donne accès aux profils de composition en élément III comme en élément V pour des interfaces peu enterrées.

A partir des profils de compositions en As et P, une compréhension des mécanismes intrinsèques de l'interdiffusion entre arsenic et phosphore aux interfaces arséniure-phosphure sera recherchée à travers les résultats expérimentaux du chapitre IV. Pour ce faire, on essaiera de modéliser les phénomènes observés en utilisant les travaux sur la ségrégation des éléments III, présentés au chapitre III, comme une base de travail.

Bibliographie

- [1] C. Kittel, Physique de l'Etat Solide, Editions Dunod
- [2] D. Delagebeaudeuf, N.T. Linh, IEEE Trans. Electron. Devices ED-29, 6 (1982)
- [3] M.B. Panish, I. Hayashi, S. Sumski, IEEE J. QE-5, 210 (1969)
- [4] I. Hayashi, M.B. Panish, P.W. Foy, IEEE J. QE-5, 211 (1969)
- [5] T.P. Pearsall, GaInAsP alloy semiconductors, Wiley
- [6] A.Y. Cho, J. Vac. Sci. Tech. 8, S31 (1971)
- [7] M.B. Panish, H. Temkin, Gas Source Molecular Beam Epitaxy, Springer-Verlag
- [8] B. Courboulès, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis (1994)
- [9] J.R. Arthur, J. Appl. Phys. 39, 4032 (1968)

[10] H. Sakaki, III-V Semiconductor Materials and Devices, Chapter 5 : Molecular Beam Epitaxy, édité par R.J. Malik, Elsevier Science Publishers

[11] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd Edition, vol. 1, Wiley

[12] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures, Monographies de Physique, Les Editions de Physique

[13] B.K. Tanner, Doble Crystal X-Ray Diffraction and Topography, dans Analysis of Microelectronic Materials and Devices, édité par M. Grasserbauer, H.W. Werner, Wiley (1991)

- [14] S. Takagi, Acta Cryst. 15, 1311 (1962)
- [15] S. Takagi, J. Phys. Soc. Jap. 26, 1239 (1969)
- [16] D. Taupin, Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 87, 469 (1969)

[17] J.M. Sallese, S. Taylor, H.J. Bühlmann, J.F. Carlin, A. Rudra, R. Houdré, M. Ilegems, Appl. Phys. Lett. 65, 341 (1994)

- [18] S.S. Rao, W.P. Gillin, K.P. Homewood, Phys. Rev. B50, 8071 (1994)
- [19] S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, N.N. Ledentsov, J. Cryst. Growth 104, 345 (1990)
- [20] B. Jusserand, E. Alexandre, D. Paquet, G. Leroux, Appl. Phys. Lett. 47, 301 (1985)
- [21] N. Imata, Y. Matsumoto, T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L17 (1985)
- [22] J.C. Lee, T.E. Schlesinger, J. Vac. Sci. Tech. B5, 1187 (1987)
- [23] C.T. Foxon, B.A. Joyce, J. Cryst. Growth 44,75 (1978)
- [24] T.C. Chiang, R. Ludeke, D.E. Eastman, Phys. Rev. B25, 6518 (1982)
- [25] R.A. Stall, J. Zilko, V. Swaminathan, N. Schumaker, J. Vac. Sci. Tech. B3, 524 (1985)

- [26] J. Massies, J.F. Rochette, P. Delescluse, J. Vac. Sci. Tech. B3, 613 (1985)
- [27] J. Massies, F. Turco, A. Saletes, J.P. Contour, J. Cryst. Growth 80, 307 (1987)

[28] J.M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, M. Van Rompay, Phys. Rev. B 40, 6149 (1989)

[29] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, J.M. Gérard, B. Jusserand, J. Massies, F.S. Turco-Sandroff, J. Cryst. Growth 111, 141 (1991)

- [30] B. Jusserand, F. Mollot, J.M. Moison, G. Le Roux, Appl. Phys. Lett. 57, 560 (1990)
- [31] J.M. Gerard, Appl. Phys. Lett., 61, 2096 (1992)
- [32] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki, A. Okamoto, Appl. Phys. Lett. 63, 821 (1993)
- [33] M.J. Ekenstedt, H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L163 (1995)
- [34] J. Nagle, J.P. Landesman, M. Larive, C. Mottet, P. Bois, J. Cryst. Growth 127, 550 (1993)
- [35] M. Larive, J. Nagle, J.P. Landesman, X. Marcadet, C. Mottet, P. Bois, J. Vac. Sci. Tech. B11, 1413 (1993)
- [36] G. Grenet, E. Bergignat, M. Gendry, M. Lapeyrade, G. Hollinger, Surf. Sci. 352-354, 734 (1996)
- [37] M.D. Williams, T.Y. Chang, J. Vac. Sci. Tech. A10, 737 (1992)
- [38] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, R. Ito, Appl. Phys. Lett. 61, 557 (1992)
- [39] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, Phys. Rev. B 53, 998 (1996)
- [40] H. Yu, C. Roberts, R. Murray, Appl. Phys. Lett. 66, 2253 (1995)
- [41] J.F. Zheng, J.D. Walker, M.B. Salmeron, E.R. Weber, Phys. Rev. Lett. 72, 2414 (1994)
- [42] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki, A. Okamoto, J. Appl. Phys. 75, 3908 (1994)
- [43] M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, E. Vanelle, Appl. Phys. Lett. 68,3579 (1996)
- [44] R. Kaspi, K.R. Evans, Appl. Phys. Lett. 67, 819 (1995)
- [45] G.A. Chadwick, D.A. Smith, Grain Boundary Structure and Properties, Academic London 1975
- [46] J. Bénard, Adsorption on Metal Surfaces, Elsevier, New-York 1983
- [47] F. Houzay, C. Guille, J.M. Moison, P. Henoc, F. Barthe, J. Cryst. Growth 81, 67 (1987)
- [48] O. Brandt, K. Ploog, L. Tapfer, M. Hohenstein, R. Bierwolf, F. Philipp, Phys. Rev. B 45, 8443 (1992)
- [49] M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, M.B. Véron, J.P. Landesman, J. Nagle, Phys. Rev. Lett. 75, 3485 (1995)

- [50] J.M. Gerard, J.Y. Marzin, Phys. Rev. B 45, 6313 (1992)
- [51] M.D. Williams, T.H. Chiu, F.G. Storz, J. Vac. Sci. Tech. B13, 692 (1995)
- [52] M. Sato, Y. Horikoshi, Surf. Science 267, 195 (1992)
- [53] J.M. Moison, F. Houzay, L. Leprince, Phys. Rev. B 46, 7923 (1992)
- [54] R. Kohleick, A. Förster, H. Lüth, Phys. Rev. B 48, 15138 (1993)
- [55] K.R. Evans, R. Kaspi, J.E. Ehret, M. Skowronski, C.R. Jones, J. Vac. Sci. Tech. B13, 1820 (1995)
- [56] R. Averbeck, H. Riechert, H. Schöterrer, G. Weimann, Appl. Phys. Lett. 59, 1732 (1991)
- [57] J.M. Moison, M. Bensoussan, F. Houzay, Phys. Rev. B 34, 2018 (1986)
- [58] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli, P. Viktorovitch, J. Vac. Sci. Tech. B8, 832 (1990)
- [59] E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, G. Grenet, Phys. Rev. B 49, 13542 (1994)
- [60] S. Ohkouchi, N. Ikoma, I. Tanaka, J. Vac. Sci. Tech. B12, 2033 (1994)
- [61] T. Anan, S. Sugou, K. Ishi, T. Ichihashi, Appl. Phys. Lett. 63, 1047 (1993)
- [62] D.E. Aspnes, M.C. Tamargo, M.J.S.P. Brasil, R.E. Nahory, S.A. Schwarz, Appl. Phys. Lett. 64, 3279 (1994)
- [63] Y. Kobayashi, N. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 3988 (1992)
- [64] S. Nagao, M. Takashima, Y. Inoue, M. Katoh, H. Gotoh, J. Cryst. Growth 111, 521 (1991)
- [65] M. Yoshikawa, T. Nomura, K. Ishikawa, M. Hagino, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 1094 (1994)
- [66] H.Y. Lee, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, J. Cryst. Growth 105, 244 (1990)
- [67] J.C. Garcia, P. Maurel, P. Bove, J.P. Hirtz, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 1186 (1991)
- [68] J. Jönsson, F. Reinhardt, M. Zorn, K. Ploska, W. Richter, J. Rumberg, Appl. Phys. Lett.64, 1998 (1994)
- [69] A. Freundlich, A. Bensaoula, A.H. Bensaoula, V. Rossignol, J. Vac. Sci. Tech. B11, 843 (1993)
- [70] A.Y. Lew, C.H. Yan, C.W. Tu, E.T. Yu, Appl. Phys. Lett. 67, 932 (1995)
- [71] K. Mahalingam, Y. Nakamura, N. Otsuka, H.Y. Lee, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, J. Elec. Mat. 21, 129 (1992)
- [72] Y. Nakamura, K. Mahalingam, N. Otsuka, H.Y. Lee, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, J. Vac.Sci. Tech. B9, 2445 (1991)
- [73] W. Wu, S.L. Skala, J.R. Tucker, J.W. Lyding, A. Seabaugh, E.A. Beam III, D. Jovanovic,J. Vac. Sci. Tech. A13, 602 (1995)

- [74] J.M. Kuo, H.C. Kuo, J.Y. Cheng, Y.C. Wang, Y. Lu, W.E. Mayo, J. Cryst. Growth 158, 393 (1996)
- [75] A. Bensaoula, V. Rossignol, A.H. Bensaoula, A. Freundlich, J. Vac. Sci. Tech. B11, 851 (1993)
- [76] G.J. Shiau, C.P. Chao, P.E. Burrows, S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 77, 201 (1995)
- [77] R. Benzaquen, A.P. Roth, R. Leonelli, J. Appl. Phys. 79, 2640 (1996)
- [78] T. Mozume, H. Kashima, K. Hosomi, K. Ouchi, H. Sato, H. Masuda, T. Tanoue, I. Ohbu,J. Vac. Sci. Tech. B13, 276 (1995)
- [79] T.Y. Wang, E.H. Reihlen, H.R. Jen, G.B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 66, 5376 (1989)

[80] J. Camassel, J.P. Laurenti, S. Juillaguet, F. Reinhardt, K. Wolter, H. Kurz, D. Grützmacher, J. Cryst. Growth 107, 543 (1991)

- [81] H. Kamei, H. Hayashi, J. Cryst. Growth 107, 567 (1991)
- [82] R. Schwedler, B. Gallmann, K. Wolter, A. Kohl, K. Leo, H. Kurz, S. Juillaguet, J. Camassel, J.P. Laurenti, F.H. Baumann, Microelec. Eng. 19, 891 (1992)
- [83] K. Streubel, V. Härle, F. Scholz, M. Bode, M. Grundmann, J. Appl. Phys. 71, 3300 (1992)
- [84] W. Seifert, D. Hessman, X. Liu, L. Samuelson, J. Appl. Phys. 75, 1501 (1994)
- [85] J. Hergeth, D. Grützmacher, F. Reinhardt, P. Balk, J. Cryst. Growth 107, 537 (1991)
- [86] C. Lamberti, S. Bordiga, F. Boscherini, S. Pascarelli, G.M. Schiavini, C. Ferrari, L. Lazzarini, G. Salviati, J. Appl. Phys. 76, 4581 (1994)
- [87] D.T. Emmerson, J.R. Shealy, Appl. Phys. Lett. 69, 383 (1996)
- [88] W. Seifert, X. Liu, L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. 62, 949 (1993)
- [89] A. Watanabe, T. Isu, M. Hata, Y. Katayama, J. Cryst. Growth 115, 371 (1991)
- [90] M.J.S.P. Brasil, R.E. Nahory, M.C. Tamargo, S.A. Schwarz, Appl. Phys. Lett. 63, 2688 (1993)
- [91] R. Shioda, H. Oyanagi, Y. Kuwahara, Y. Takeda, K. Haga, H. Kamei, Jpn. J. Appl. Phys. 33,5623 (1994)
- [92] A. Antolini, P.J. Bradley, C. Cacciatore, D. Campi, L. Gastaldi, F. Genova, M. Iori, C. Lamberti, C. Papuzza, C. Rigo, J. Elec. Mat. 21, 233 (1992)
- [93] M.J.S.P. Brasil, R.E. Nahory, W.E. Quinn, M.C. Tamargo, H.H. Farell, Appl. Phys. Lett.60, 1981 (1992)
- [94] M.J. Hafich, J.H. Quigley, R.E. Owens, G.Y. Robinson, D. Li, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 54, 2686 (1989)

[95] S. Nagao, Y. Inoue, M. Katoh, K. Shimoyama, H. Gotoh, J. Cryst. Growth 95, 163 (1989)

[96] F. Omnes, M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. 59, 1034 (1991)

[97] X. He, M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. 61, 1703 (1992)

[98] C.Y. Tsai, M. Moser, C. Geng, V. Härle, T. Forner, P. Michler, A. Hangleiter, F. Scholz,

J. Cryst. Growth 145, 786 (1994)

[99] T. Nittono, S. Sugitani, F. Hyuga, J. Appl. Phys. 78, 5387 (1995)

[100] Q. Liu, S. Derksen, W. Prost, A. Lindner, F.J. Tegude, J. Appl. Phys. 79, 305 (1996)

[101] H.Y. Lee, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, K. Mahalingam, N. Otsuka, J. Cryst. Growth 111, 525 (1991)

[102] F.G. Johnson, G.W. Wicks, Appl. Phys. Lett. 63, 2402 (1993)

[103] C. Jelen, S. Slivken, X.G. He, M. Razeghi, S. Shastry, J. Vac. Sci. Tech. B12, 1113 (1994)

[104] H.Y. Lee, M.D. crook, M.J. Hafich, J.H. Quigley, G.Y. Robinson, D. Li, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 55, 2322 (1989)

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES D'ANALYSE

CHAPITRE II

Dispositif expérimental et techniques d'analyse

L'objet de ce chapitre est de présenter le dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail, de montrer comment les techniques d'analyse qu'il comprend permettent de caractériser des interfaces entre semi-conducteurs III-V et de déterminer expérimentalement les paramètres associés aux méthodes d'analyse. Ce chapitre est donc organisé en trois parties. La première, descriptive, détaille l'appareillage utilisé tant pour la croissance par épitaxie par jets moléculaires que pour l'analyse au moyen de spectroscopies électroniques. La seconde partie montre comment les variations d'intensité des pics XPS en fonction de la direction de détection sont reliées aux profils de concentration en profondeur de chacun des éléments. La troisième correspond à la détermination expérimentale des paramètres indispensables à l'application de la méthode d'analyse angulaire exposée précédemment.

II.1) Description de l'appareillage

La figure II-1 est un plan schématique du dispositif expérimental. Celui-ci comprend deux bâtis d'épitaxie par jets moléculaires et un système d'analyse de surface. Ces trois sousensembles sont couplés par des modules de transfert. Tout cet ensemble est maintenu à une pression de base de l'ordre de 10⁻¹⁰ Torr. L'un des bâtis EJM ne permet que la croissance d'arséniures à partir de cellules à effusion d'arsenic solide. La plupart des échantillons analysés dans ce travail ont été élaborés dans l'autre réacteur de type EJM à sources gaz. Il paraît donc indispensable d'en faire une description plus complète. Celle-ci sera suivie d'une présentation du système d'analyse et des techniques expérimentales qu'il comprend.

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES D'ANALYSE



Figure II-1 : Plan d'ensemble schématique du dispositif expérimental.

II.1.1) Système d'Epitaxie par Jets Moléculaires à Sources Gaz

La figure II-2 est un plan du bâti d'EJM sources gaz Riber 32 utilisé pour l'élaboration des échantillons analysés au cours de ce travail. Ce système est équipé d'un manipulateur permettant de réaliser des croissances sur des substrats dont le diamètre est au maximum de trois pouces. Néanmoins, pour ce travail nous avons toujours utilisé des quarts de substrat deux pouces collés à l'indium sur un substrat de silicium lui-même fixé sur des porteéchantillons en molybdène. Cette taille d'échantillon est suffisante pour l'analyse et garantit en croissance une bonne homogénéité de composition sans précaution particulière.

Au début de ce travail, le pompage de la chambre d'épitaxie était réalisé par une pompe turbo-moléculaire puis celle-ci a été remplacée par une pompe cryogénique (figure II-2) associée à une pompe ionique. Au cours de la croissance, les parois de la chambre sont refroidies par la circulation d'azote liquide. Les sources d'éléments III et de dopants sont des cellules à effusion classiques avec des creusets en nitrure de bore. Le bâti dispose de quatre cellules pour les éléments III, deux d'indium, une de gallium et une d'aluminium et de deux cellules pour les dopants, l'une de silicium (type n) l'autre de béryllium (type p). Deux éléments V, arsenic et phosphore, sont disponibles dans ce bâti sous forme d'arsine et de phosphine. Ces deux gaz sont crackés dans un injecteur dont la température est maintenue à 750°C avant d'être introduits à basse pression dans le bâti. Les débits d'arsine et de phosphine à l'entrée de l'injecteur sont régulés par des débimètres massiques.

Les températures de croissance sont mesurées par pyrométrie optique et par l'intermédiaire d'un thermocouple situé derrière le porte substrat. Cette dernière mesure sert pour la régulation électronique de la température du substrat. De la même façon, les températures des cellules et de l'injecteur sont régulées électroniquement. L'ensemble des commandes (modification des consignes de température, modification de l'état des caches, séquences de commutation des gaz) est géré par micro-ordinateur. Enfin, le réacteur EJM à sources gaz est équipé d'un canon à électrons d'énergie 30 keV pour le RHEED et d'un analyseur de masse quadrupolaire afin de contrôler la composition de la pression résiduelle.

A la fin de la croissance, après une diminution de la température du substrat et de la pression résiduelle dans la chambre d'épitaxie, l'échantillon est immédiatement transféré vers le système d'analyse. L'ensemble des opérations nécessite environ un quart d'heure entre la fin de la croissance et le début de l'analyse.

40



Figure II-2 : Plan détaillé du réacteur d'EJM Riber 32 gaz.

II.1.2) Système d'analyse a) Présentation générale

La figure II-3 comporte trois vues en perspective des principaux volumes de la chambre d'analyse. Réalisée par Sinvaco, sa géométrie est la même qu'une chambre d'analyse standard Physical Electronics de type PHI 5600 : il s'agit d'un cylindre terminé par une demisphère sur laquelle sont fixés les sources et l'analyseur. Un blindage en μ -metal recouvre l'ensemble de l'enceinte et affranchit l'analyse d'éventuelles perturbations créées par des rayonnements électromagnétiques externes. La chambre d'analyse est équipée d'une pompe ionique qui, après étuvage, maintient une pression de base de $2x10^{-10}$ Torr.

Le manipulateur comporte trois mouvements de translation et deux de rotation. Dans le cas où l'échantillon est vertical, l'un des mouvements de translation permet de le positionner dans le plan équatorial de la demi-sphère. C'est la position normale d'analyse pour toutes les techniques sauf la diffraction d'électrons lents. Les deux autres translations correspondent à des déplacements horizontaux et verticaux. La rotation azimutale revient à faire tourner l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. Ce mouvement peut s'effectuer sur 360° avec une précision d'environ 1°. La rotation polaire consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe horizontal dans le plan de sa surface. Pour des raisons d'encombrement et de faisabilité de l'analyse, l'extension de la rotation en polaire est limitée. Ainsi, si l'angle polaire repère la direction de l'analyseur par rapport à la surface de l'échantillon, son excursion maximum va de 25 à plus de 100°. La précision de la rotation polaire est aussi d'environ 1°.

Quatre techniques sont disponibles sur le système d'analyse de la figure II-3 : la diffraction d'électrons lents (LEED), la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons excités par ultra-violet (UPS) et la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X (XPS).

Le système de diffraction d'électrons lents est un modèle à quatre grilles avec écran de type « reverse view ». Le canon à électrons employé en spectroscopie Auger fournit un faisceau monocinétique d'électrons ayant une énergie maximale de 8 keV et un diamètre inférieur à 30 µm à la surface de l'échantillon.

42



(a) Vue de droite



(b) Vue de gauche



(c) Vue de face

<u>Légende</u>

- 1 : Analyseur hémisphérique
- 2 : Multidétection
- 3 : Position LEED (non représenté)
- 4 : Source X standard
- 5 : Canon à ions
- 6 : Monochromateur
- 7 : Monoculaire
- 8 : Position du manipulateur (non représenté)
- 9 : Hublot
- 10 : Puits de pompage
- 11 : Direction des modules de transfert
- 12 : Jauge Bayart-Alpert
- 13 : Neutraliseur
- 14 : Canon à électrons
- 15 : Source UV

Figure II-3 : Vues en perspective de la chambre d'analyse

Pour l'UPS, la source de photons est une lampe à décharge d'hélium. Deux raies à 21.2 eV (He1) et 40.8 eV (He2) sont émises par un plasma d'hélium. Les photons UV sont introduits dans la chambre d'analyse par un capillaire en quartz. Parmi toutes les techniques disponibles sur notre chambre d'analyse l'XPS est celle que nous avons le plus utilisée. C'est pourquoi les sources de rayons X feront ultérieurement l'objet d'une présentation plus détaillée. Un canon à ions permet le décapage ionique et la réalisation de profils en AES ou XPS. Des atomes d'argon sont ionisés dans un plasma puis accélérés sous une tension de 1 à 4 kV. Un balayage du faisceau d'ions, d'un diamètre de 250 µm, au moyen de déflexions électrostatiques permet de réaliser un cratère dont la taille peut atteindre 10 mm x 10 mm. Enfin un canon à électrons pour la neutralisation lors de l'analyse XPS d'échantillons isolants complète notre dispositif expérimental.

b) Caractéristiques de l'analyseur hémisphérique

Les spectroscopies de photoélectrons comme la spectroscopie Auger imposent la détermination du nombre d'électrons émis par l'échantillon à une énergie cinétique donnée. Pour ce faire, notre dispositif expérimental dispose d'un analyseur hémisphérique d'électrons [1]. La résolution en énergie de ce type d'analyseur est proportionnelle à l'énergie des électrons à l'entrée, à la surface des fentes d'entrée et de sortie et au carré de l'angle d'entrée et inversement proportionnelle à la moyenne des rayons des hémisphères [1]. Le diamètre moyen de notre analyseur est de 279.4 mm. La surface de l'échantillon effectivement analysée est définie par un système de lentille électrostatique qui permet aussi de retarder les électrons de manière à améliorer la résolution en énergie.

Dans notre cas, la lentille électrostatique comporte deux étages [2]. Le premier définit la surface analysée et l'angle d'acceptance des électrons dans l'analyseur. Pour ce faire une image de l'échantillon est formée sur la fente de sortie de cet étage par déflection électrostatique des électrons. Ceci fixe le demi - angle du cône d'acceptance. Trois possibilités sont offertes pour celui-ci: 2, 4 ou 7°. A la sortie du premier étage un système mécanique permet de sélectionner l'une des cinq ouvertures qui complètent la définition de la surface de l'échantillon effectivement analysée. Le deuxième étage a pour effet, outre de focaliser les électrons, de les ralentir à l'énergie où ils seront détectés. L'avantage de ce modèle de lentille dont le premier étage n'a pas d'effet retardateur est que la surface effectivement analysée est indépendante du rapport entre l'énergie cinétique des photoélectrons et leur énergie de passage à l'entrée des hémisphères.

Avec ce type d'analyseur, deux modes de fonctionnement sont possibles. Le premier utilisé en spectroscopie Auger consiste à garder constant le rapport de retard pour des électrons d'énergies cinétiques différentes. Plus l'énergie cinétique des électrons à détecter est petite, meilleure est la résolution ($\Delta E/E$ peut varier de 0.1 à 0.8% dans notre système). Dans le second mode de fonctionnement, le plus fréquemment employé en XPS, tous les électrons sont détectés à la même énergie de passage. Dans ce cas la résolution en énergie de l'analyseur est constante mais la transmission diminue avec l'énergie de passage. Cette dernière peut varier de 3 eV à plus de 100 eV. Plus la surface définie par la lentille d'entrée et l'énergie de passage sont petites et meilleure est la résolution. Ainsi pour une surface analysée de 150 µm et un angle d'acceptance de +/-7°, la résolution en énergie de l'analyseur est de 40 meV environ à 3eV d'énergie de passage et de 650 meV à 50eV d'énergie de passage. Toutefois meilleure est la résolution et moins le nombre d'électrons détectés est grand. A la sortie de l'analyseur, un dispositif à multi-détection comportant 16 canaux permet le comptage des électrons. De cette manière il est possible de conserver une bonne résolution (petite surface et faible énergie de passage) tout en limitant le temps d'acquisition.

II.2) Spectroscopies de photoélectrons

Les spectroscopies de photoélectrons sont une application, à des fins de caractérisation de matériaux, de l'effet photoélectrique. Elles consistent à observer la distribution en énergie cinétique des électrons émis par un matériau sous l'effet d'un flux de photons. Un mécanisme en trois étapes est souvent utilisé pour décrire le processus en jeu dans les spectroscopies de photoélectrons [3]. Tout d'abord, un photon d'énergie hv excite un électron d'énergie de liaison E_1 vers un niveau supérieur à celui du vide. Puis cet électron traverse le solide jusqu'à atteindre la surface. Enfin, si son énergie cinétique est suffisante, il franchit la barrière énergétique que constitue le travail de sortie du matériau pour être émis dans le vide avant d'atteindre l'entrée de l'analyseur.

Dans ce mécanisme, en négligeant les phénomènes de relaxation, la loi de conservation de l'énergie impose la relation :

$$E_c = h v - E_l - \phi_a \tag{II-1}$$

où : h v est l'énergie des photons incidents,

E_l l'énergie de liaison du niveau ionisé,

 ϕ_a le travail de sortie de l'analyseur.

Cette relation lie l'énergie cinétique des électrons détectés et l'énergie de liaison du niveau duquel ces électrons proviennent. Or, les énergies de liaison sont relativement bien connues et surtout sont caractéristiques des éléments. Ceci confère aux spectroscopies de photoélectrons une forte aptitude à l'analyse qualitative des matériaux.

Pour travailler en énergie de liaison, il est indispensable de connaître avec précision l'énergie incidente des photons et la valeur du travail de sortie de l'analyseur. Cette dernière est en général déduite de mesures selon deux méthodes. Dans la première, le seuil d'intensité d'un spectre du nickel, métal présentant une forte densité d'états au niveau de Fermi, est choisi comme origine des énergies de liaison. La seconde que nous avons utilisée consiste à choisir le niveau 4f7/2 de l'or comme référence, son énergie de liaison étant fixée à 84 eV. L'avantage de cette méthode est que le pic utilisé comme référence est très intense, sa position est donc plus facile à définir sur un spectre qu'un seuil en intensité. De plus, l'or est un matériau qui ne s'oxyde pas, ce qui garantit une grande reproductibilité de la position du pic. Après détermination de l'origine, l'échelle en énergie de liaison est calibrée en fixant les positions des pics Ag 3d5/2 à 368.27 eV et Cu 2p3/2 à 932.67 eV. Cette façon de procéder permet de limiter l'erreur sur la position absolue des pics à 50 meV environ.

En spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS), les rayons X sont obtenus par bombardement électronique à haute énergie d'une anode. Le choix du matériau de celle-ci est guidée par l'énergie et la largeur de la raie qu'il est susceptible d'émettre. Notre dispositif expérimental est équipé d'une source comportant une double anode Mg/Al. Les caractéristiques des raies K $\alpha_{1,2}$ de ces deux éléments sont respectivement 1253.6 et 1486.6 eV d'énergie, 0.7 et 0.85 eV de largeur. Il s'agit des deux raies les moins larges pour une énergie dépassant 1000 eV. La plus forte énergie de la raie de l'aluminium présente l'intérêt de pouvoir observer un plus grand nombre de niveaux de cœur mais avec une résolution en énergie moins bonne que lors de l'utilisation de l'anode en magnésium. La meilleure résolution en énergie mesurée sur le pic 3d5/2 de l'argent en utilisant l'anode Mg est de 0.8 eV. Ce résultat inclut les contributions de la source X et de l'analyseur ainsi que la largeur naturelle du niveau Ag3d5/2.

Avec une telle résolution, il est impossible de distinguer de nombreux détails fins des spectres de photoélectrons. Un moyen d'améliorer la résolution est de ne sélectionner qu'une partie de la raie X initiale au moyen d'un monochromateur. Les rayons X émis par l'anode à différentes énergies arrivent sur un cristal. Seuls ceux vérifiant la loi de Bragg (dépendante de l'énergie) sont réfléchis et focalisés en un point où est placé l'échantillon. Dans notre système, un cristal de quartz permet de monochromatiser les rayons X émis par une anode en aluminium. L'orientation et la position du cristal peuvent être ajustées de telle sorte qu'il y ait coïncidence entre le point focal de l'analyseur et celui du monochromateur. De cette manière, la résolution en énergie mesurée sur le pic Ag 3d5/2 peut être abaissée à 0.44 eV pour une énergie de passage de 5.85 eV et une surface analysée de 150 µm. Bien qu'elle se fasse aux dépens de l'intensité du signal mesuré, cette amélioration de la résolution en énergie est très utile à l'analyse XPS. En particulier il est nécessaire d'avoir une bonne résolution pour séparer, lorsqu'elles existent, les différentes composantes d'un pic de cœur.

L'existence de plusieurs composantes dans un pic XPS peut avoir plusieurs origines. La plus simple est la séparation en doublet des niveaux p, d, f etc... du fait du couplage entre les moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons. Lorsque l'énergie de couplage est entre 0.5 et 0.8 eV, le doublet n'est résolu que sur les spectres réalisés au monochromateur. La présence de plusieurs composantes dans un pic de cœur peut aussi être associée à l'existence de différents sites non chimiquement équivalents. Dans ce cas, les différences d'environnement chimique impliquent des énergies de liaison proches mais pas tout à fait identiques. Cet effet est connu sous le terme de décalage chimique. Ceci confère à l'XPS une sensibilité chimique poussée mais souligne aussi l'importance sur la position des pics de l'environnement électronique des atomes émetteurs. Or l'émission d'un photoélectron laisse l'atome dans un état excité et chargé positivement. La désexcitation peut occasionner l'apparition de pics satellites tandis que la charge pose problème dans l'analyse des isolants. En effet, dans ces matériaux, les charges positives créées par l'émission des photoélectrons ne sont que très lentement neutralisées. Il s'ensuit l'apparition d'un décalage de l'échelle en énergie dont l'importance (jusqu'à plusieurs dizaines d'électron-volts) peut fausser l'interprétation des spectres.

Au delà de l'analyse qualitative qui a été présentée en la reliant à la description de notre dispositif expérimental, la spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X permet aussi une analyse quantitative des matériaux.

II.2.1) Analyse quantitative

La figure II-4 présente tous les paramètres géométriques intervenant dans le calcul de l'intensité d'un niveau de cœur en XPS. La surface de l'échantillon constitue le plan xy, la direction z détermine la normale à l'échantillon. Les angles entre la direction des photons incidents et la direction d'analyse des photoélectrons ou la normale à la surface l'échantillon sont notés respectivement γ et δ . L'orientation de l'échantillon par rapport à la direction d'analyse est repérée par deux angles. L'azimut ϕ est l'angle entre la direction x, choisie comme origine et la projection dans le plan xy parallèlement à z de la direction de détection. L'angle polaire θ est l'angle entre une direction de la surface de l'échantillon et celle de l'analyseur.

Avec cette configuration géométrique, si l'on note A un élément dont on cherche à déterminer la concentration et en supposant que seuls les photoélectrons émis dans la direction d'analyse sont détectés, l'intensité XPS I_A d'un pic de cœur de l'élément A est donnée par [1] :

$$I_{A} = \sigma_{A}(h\nu) D(E_{A}) L_{A}(\gamma) \iint_{xy} J_{0}(xy\delta) T(E_{A}xy\gamma\theta) \int_{z=0}^{\infty} N_{A}(xyz) \exp[-z/(\lambda_{M}(E_{A})\sin\theta)] dxdydz$$
(II-2)

 $\sigma_A(hv)$ est la section efficace de photoionisation. Elle correspond à la probabilité pour un photon d'énergie hv d'exciter un électron du niveau de l'élément A que l'on observe vers un état libre. Les valeurs des sections efficaces de photoionisation des niveaux de cœur accessibles en XPS ont été calculées par différentes méthodes pour des énergies de photons correspondant aux raies Al et Mg K α [4-6].



<u>Figure II-4</u>: Configuration géométrique et paramètres intervenant dans le calcul de l'intensité d'un pic de cœur en XPS.

 $J_0(xy\delta)$ est le flux de photons par unité de surface au point (x,y) de l'échantillon pour un angle δ entre la normale à la surface et la direction d'incidence. Ce flux est supposé indépendant de z car la profondeur de pénétration des rayons X (de l'ordre du micron) est grande devant l'épaisseur du solide analysée par XPS (quelques dizaines d'angströms).

 $D(E_A)$ et $T(E_Axy\gamma\phi)$ sont des termes caractéristiques du dispositif expérimental. Ils représentent respectivement l'efficacité de détection et la fonction de transmission de l'analyseur pour des photoélectrons d'énergie E_A dans la géométrie de la figure II-4. Dans notre cas, la lentille d'entrée de l'analyseur définit le cône d'acceptance des photoélectrons. Or l'intersection de celui-ci avec la surface de l'échantillon est inversement proportionnelle au sinus de l'angle polaire. De ce fait, dans notre dispositif expérimental la transmission dépend de l'angle polaire d'analyse. $L_A(\gamma)$ décrit l'anisotropie de l'émission des photoélectrons sous l'effet d'un faisceau non polarisé de rayons X [7]. Il est donné par la relation :

$$L_{A}(\gamma) = 1 + 1/2 \beta_{A} (3/2 \sin^{2} \gamma - 1)$$
(II-3)

où β_A est le paramètre d'asymétrie. Ce dernier est fonction de la symétrie de l'orbitale initiale du photoélectron et du numéro atomique de l'atome ionisé et varie de 0.5 à 2 dans les solides [5-7]. Le terme en sin γ s'obtient en faisant l'hypothèse que l'effet photoélectrique met en jeu une interaction de type dipolaire. Lorsque ce terme est nul, $L_A(\gamma)$ a la même valeur pour tous les niveaux de cœur. Ceci est obtenu pour $\gamma = 54.7^{\circ}$. C'est, dans notre dispositif expérimental, l'angle entre l'analyseur et la direction d'incidence des photons émis par la double anode Mg/Al.

 $N_A(xyz)$ est la quantité que l'on cherche à déterminer lors d'une analyse quantitative en XPS. Il s'agit de la densité atomique en élément A au point de coordonnées (x,y,z). Dans le cas d'un matériau homogène ou de densité atomique totale faiblement variable en fonction de z, la densité atomique en élément A est souvent remplacé par le produit de la concentration $c_A(z)$ par la densité atomique totale N. Cette dernière, indépendante de z, peut être sortie de l'intégrale et regroupée avec la section efficace ou le flux de photons.

Enfin, un photoélectron provenant d'un atome à une profondeur z dans le solide doit gagner la surface avant d'être émis dans le vide pour être détecté. Au cours de ce trajet, l'interaction avec les atomes du solide peut lui faire perdre de l'énergie. C'est l'origine du terme en exponentielle de l'équation (II-2). Celui-ci dépend de la distance effective à parcourir dans le matériau (z/sin θ) et de la profondeur d'échappement des photoélectrons dans ce matériau ($\lambda_M(E_A)$). Cette dernière détermine l'épaisseur du solide effectivement sondée. Cette épaisseur est environ 3 $\lambda_M(E_A)$ sin θ . Deux catégories de formules permettent de calculer les profondeurs d'échappement des photoélectrons. La première regroupe celles dérivant d'un calcul théorique [8-10]. La seconde comprend les formules obtenues par ajustement d'un grand nombre de résultats expérimentaux [11-13]. Quelles que soient les formules, les profondeurs d'échappement dépendent de la densité atomique totale du matériau et de l'énergie cinétique des photoélectrons. La variation avec l'énergie des profondeurs d'échappement présente en général un minimum puis varie selon la loi :

$$\lambda_{\rm M}(E_{\rm A}) = \lambda(E_0) \left(E_{\rm A}/E_0 \right)^{\rm b} \tag{II-4}$$

où : $\lambda_M(E_0)$ est une valeur de référence et b varie de 0.5 à 1 [12,13]. La profondeur d'échappement minimum est d'environ 5 Å vers 100 eV d'énergie cinétique puis augmente pour atteindre des valeurs de 20 à 40 Å entre 1000 et 1500 eV. L'épaisseur maximum analysée en XPS est donc de 60 à 100 Å.

Dans le cas le plus fréquent où la rugosité de l'échantillon est faible devant la surface analysée alors la densité atomique ne dépend pas des coordonnées x et y. En supposant l'échantillon homogène en profondeur sur l'épaisseur effectivement sondée, l'intégration de l'équation (II-2) se traduit par :

$$I_A = \sigma_A(h\nu) L_A(\gamma) D(E_A) T(E_A) J_0 \lambda_M(E_A) N_A$$
(II-5)

Parmi les termes de l'équation (II-5), certains, comme le flux de photons, l'efficacité de la détection ou même la transmission sont difficiles à déterminer précisément. Mais, pour un niveau de cœur, donc une énergie de photoélectrons, et des conditions expérimentales donnés, ils sont indépendants du matériau analysé. Il en est de même pour la section efficace de photoionisation ou le paramètre d'asymétrie. Ces termes peuvent être éliminés en travaillant en rapport d'intensités. Sur un échantillon de composition connue en A, une mesure de l'intensité du pic de cœur observé constitue un facteur de sensibilité si elle est corrigée de la densité atomique et si la profondeur d'échappement est supposée peu dépendante du matériau. En notant S_A ce facteur de sensibilité, on peut écrire :

$$N_A = I_A / S_A \tag{II-6}$$

En procédant de la même manière pour un pic de chacun des éléments i présents dans le matériau analysé on peut écrire :

$$c_i = (I_i / S_i) / (\sum_j I_j / S_j)$$
 (II-7)

Les facteurs de sensibilité sont soit déterminés expérimentalement soit tirés de tables [14,15].

Dans le cas plus fréquent où la composition du matériau analysé n'est pas homogène en profondeur mais où la densité atomique totale ne dépend pas de x et y et varie peu avec z, alors il est possible, à partir de l'équation (II-2) d'écrire :

$$I_A = K_{A_0} \int_{z=0}^{\infty} c_A(z) \exp\left[-z / (\lambda_M(E_A) \sin \theta)\right] dz$$
(II-8)

où : $c_A(z)$ est la concentration en élément A à la profondeur z et K_{A_0} regroupe tous les termes indépendants de la composition du matériau.

L'équation (II-8) montre que l'intensité d'un pic XPS dépend de l'angle polaire d'analyse. Tout d'abord, K_{A_0} contient des termes dépendants de θ (transmission ou flux de photons). Ce premier lien entre l'intensité et l'angle polaire n'est dû qu'à des facteurs expérimentaux indépendants de l'échantillon analysé. Ensuite le terme en exponentielle de l'équation (II-8) indique que l'épaisseur du matériau effectivement sondée varie avec l'angle d'analyse. Les variations de l'intensité d'un pic XPS en fonction de l'angle polaire d'analyse permettent donc d'obtenir un profil de composition du matériau analysé depuis sa surface jusqu'à une profondeur de l'ordre de 3 λ .

L'utilisation de cette propriété doit nous permettre de déterminer de façon non destructive les profils de concentration tant en éléments III qu'en V aux interfaces que nous cherchons à caractériser.

II.2.2) Analyse angulaire a) Méthode d'obtention des profils de concentration

L'équation (II-8) lie l'intensité d'un pic XPS d'un élément à un angle donné au profil de concentration en profondeur c(z) pour cet élément. Selon la méthode proposée par Seelmann-Eggebert et Richter [16], il est plus simple de travailler en variable réduite. Pour ce faire, on pose $B(E_A,E_0) = (E_A/E_0)^b$ dans l'équation (II-4), puis, $u=1/B(E_A,E_0)\sin\theta$ et on effectue le changement de variable $\xi = z / \lambda_M(E_0)$. L'équation (II-8) devient alors :

$$I_{A}(u) = K_{A_{0}} \lambda_{M}(E_{0}) \int_{0}^{\infty} c_{A}(\xi) \exp[-\xi u] d\xi$$
 (II-9)

Pour un échantillon homogène en épaisseur ne contenat que l'élément A, l'équation (II-9) est facile à intégrer, ce qui donne :

$$I_{A}^{\infty}(u) = K_{A_{0}} \lambda_{A}(E_{0}) / u$$
 (II-10)

En divisant terme à terme (II-9) et (II-10), il est possible de supprimer le facteur K_{A_0} pour obtenir:

$$c_A(u) = I_A(u) / I_A^{\infty}(u) = u \int_0^{\infty} c_A(\xi) \exp[-\xi u] d\xi$$
 (II-11)

Cette opération n'est possible que si les mesures de la variation du signal XPS du pic de l'élément A ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales pour l'échantillon homogène de référence et celui de profil de concentration inconnu. La même méthode doit permettre d'éliminer la profondeur d'échappement à la condition que $\lambda_A(E_0) = \lambda_M(E_0)$. Dans notre cas, nous avons toujours travaillé avec des semi-conducteurs III-V pour lesquels la densité moyenne en électrons de valence est constante. De plus, tous ces matériaux ont le même réseau cristallin, donc les différences de densité atomique totale ne sont dues qu'aux paramètres de maille. Or toute notre étude concerne des interfaces entre matériaux (Ga_{0.5}In_{0.5}P, Al_{0.5}In_{0.5}P et GaAs) présentant un faible désaccord de maille. Il est donc possible de considérer que les profondeurs d'échappement des pics utilisés pour la détermination des profils de concentration sont indépendantes du semi-conducteur ou de l'hétérostructure analysés [9,10].

Formellement, $c_A(u)$ est dans l'équation (II-11) la transformée de Laplace de la distribution des concentrations $c_A(\xi)$. Le profil de concentration de l'élément A doit donc pouvoir être déterminé par transformée de Laplace inverse. Mais, si l'inversion est relativement simple analytiquement sur les fonctions courantes, elle est beaucoup plus compliquée sur un jeu de données expérimentales [17]. En effet, dans ce cas, Cumpson a

démontré que les profils de concentration déterminés par mesures angulaires en XPS sont d'autant plus fidèles à la réalité que la résolution en profondeur est bonne. Or celle-ci est limitée par le rapport signal sur bruit. De plus, la transformée de Laplace inverse nécessite une intégration sur la variable u de l'équation (II-11) entre 0 et ∞ . Pour ce faire, il faudrait pouvoir faire varier θ de 0° à 90°, ce qui est impossible du fait des perturbations dues à la réfraction des photoélectrons au passage de la surface affectant le signal pour les angles rasants. Cependant les profils de concentration sont déterminés d'autant plus précisément que la gamme de variation de u est grande, ce qui suggère l'utilisation de plusieurs pics XPS d'un même élément à des énergies cinétiques différentes [16]. Comme l'équation (II-11) ne contient que des variables réduites, il suffit pour ce faire de choisir comme référence, pour les profondeurs d'échappement et le facteur B intervenant dans la variable u, le pic XPS ayant l'énergie cinétique la plus élevée. Quoi qu'il en soit, il est impossible d'améliorer suffisamment et la résolution en profondeur et la gamme de variation de u pour déterminer sans ambiguïté un unique profil de concentration pour chaque élément en réalisant numériquement la transformée de Laplace inverse de l'équation (II-11) [16,17].

Une autre méthode de détermination des profils de concentration consiste à procéder par ajustement des données expérimentales par des intensités calculées en supposant un profil de concentration. Dans ce cas, les contraintes exposées pour la détermination des concentrations par transformée de Laplace inverse imposent une limitation du nombre de paramètres décrivant le profil de départ et qui sont utilisés pour l'ajustement [16,17]. Compte tenu de l'excursion angulaire permise par notre dispositif expérimental (de 25° à 90° en angle polaire), deux possibilités s'offrent pour la détermination des profils de concentration aux interfaces arséniure-phosphure. La première suppose connue l'origine de l'interaction provoquant une interdiffusion aux interfaces. On peut l'utiliser par exemple pour traiter la ségrégation des éléments III. Dans ce cas, le nombre de paramètres d'ajustement est défini par le modèle d'échange utilisé et ne dépasse pas trois. La seconde consiste à découper l'échantillon en zones d'épaisseur variable et de composition inconnue. Chaque zone comporte alors deux paramètres d'ajustement : l'épaisseur et la concentration. Une précision acceptable n'est obtenue par cette méthode qu'en limitant le découpage de l'échantillon à trois zones d'épaisseur et de composition inconnues [16,17].

b) Influence de la diffraction des photoélectrons

En appliquant l'équation (II-10) à un échantillon homogène en épaisseur ne contenant que l'élément A et en y réintroduisant θ plutôt que u comme variable, on obtient :

$$I_A^{\infty} = K_{A_0} \lambda_M(E_0) \left(E_A / E_0 \right)^b \sin \theta$$
 (II-12)

Soit encore :

$$I_A^{\infty} = K_{A_0} \lambda_M(E_A) \sin \theta \tag{II-13}$$

Or K_{A_0} contient un terme de transmission inversement proportionnel au sinus de l'angle polaire. Celui-ci s'élimine avec le sin θ de l'équation (II-13). Pour un échantillon homogène en profondeur, on s'attend donc à obtenir une intensité des pics XPS constante en fonction de l'angle polaire.

Pourtant, pour des échantillons monocristallins ce résultat n'est pas vérifié. Ainsi, la figure II-5 présente les variations de l'intensité des pics As3d et Ga3d pour un échantillon massif de GaAs avec une surface reconstruite (2x4) ainsi que nous l'avons observé en RHEED. Ce résultat est obtenu pour une analyse parallèlement à l'azimut [110].

On remarque sur la figure II-5 une intense modulation des intensités tant du pic As3d que du pic Ga3d. Cette modulation s'explique par un phénomène d'interférence connu sous le nom de diffraction des photoélectrons [18-20]. En effet, l'émission d'un photoélectron correspond à celle d'une onde du fait de la dualité onde - corpuscule de la mécanique quantique. Cette onde initiale, associée au photoélectron, se propage vers la surface et l'entrée de l'analyseur. Tout au long de sa propagation dans le matériau, elle peut être diffusée par les potentiels électrostatiques correspondant aux atomes voisins de l'émetteur. Les interférences entre l'onde initiale et celles diffusées produisent les modulations de l'intensité observées à la figure II-5.



<u>Figure II-5</u>: Variation de l'intensité des pics As3d et Ga3d en fonction de l'angle polaire dans l'azimut [110] pour un échantillon de GaAs (surface reconstruite (2x4)), excitation Al K α non monochromatisée, angle d'acceptance +/-2°.

Il ne s'agit pas d'un phénomène de diffraction nécessitant un ordre à longue portée mais plutôt d'une superposition de phénomènes d'interférence. La modulation n'apparaît que si un grand nombre d'émetteurs occupent des sites cristallographiques équivalents. Par ailleurs, il a été montré que l'intensité de la modulation est proportionnelle au facteur de diffusion atomique [18]. Or celui-ci est fortement anisotrope et conduit à une intense diffusion vers l'avant, d'autant plus forte que l'énergie des électrons est élevée [18,21]. En particulier, pour des photoélectrons d'énergie cinétique supérieure à 1000 eV tels que ceux couramment utilisés en XPS, un maximum de l'intensité XPS est observé dans la direction entre l'émetteur et le diffuseur [18-20]. Cette propriété s'avère un outil intéressant puisqu'il permet une caractérisation structurale des matériaux tout en conservant la sensibilité chimique des spectroscopies de photoélectrons.

Par la suite ce phénomène de diffraction sera utilisé pour obtenir des informations sur les sites occupés par l'un ou l'autre des éléments. Cependant, pour la détermination des profils de concentration, la diffraction des photoélectrons constitue plutôt un handicap. En effet, la modulation introduite par la diffraction se superpose aux variations angulaires de l'intensité liées au profil de concentration. Il est indispensable d'éliminer l'influence de la diffraction pour obtenir une détermination précise des profils de concentration à partir des méthodes exposées précédemment. Pour ce faire plusieurs solutions ont été envisagées.

La première consiste à régler l'angle d'acceptance de l'analyseur à la plus grande valeur possible de manière à réaliser au moment de l'acquisition des données une moyenne sur les directions des photoélectrons. Dans notre cas l'angle maximum est de +/- 7°, ce qui est insuffisant pour supprimer totalement l'effet de la diffraction. Ainsi la courbe intitulée « sans moyenne » de la figure II-6 représente la variation de l'intensité du pic In 3d5/2 en fonction de l'angle polaire dans l'azimut [-110] pour un échantillon massif d'InP. Cette méthode réduit la modulation à environ 20% mais ne la supprime pas complètement.

Une seconde amélioration est obtenue en réalisant une moyenne du signal obtenu dans plusieurs azimuts. En effet, la diffraction des photoélectrons implique que l'intensité du signal XPS soit maximale lorsque la détection est parallèle à un axe émetteur - diffuseur du réseau cristallin. En moyennant, pour chaque angle polaire, sur l'ensemble des azimuts il doit être possible de supprimer la modulation de l'intensité. Compte tenu de la périodicité du réseau cristallin des semi-conducteurs III-V une moyenne sur tous les azimuts de 0° à 90° est suffisante. Quant au pas, la figure II-6 montre que pour un angle d'ouverture de +/-7° des pas de 7.5° ou de 15° conduisent à un résultat sensiblement équivalent lorsque l'origine des azimuts est une direction de haute symétrie ([110] ou [-110]). L'effet de la moyenne en azimut permet de réduire la modulation de l'intensité à 5% environ sauf au voisinage de la normale. En effet, pour un angle polaire de 90°, tous les azimuts sont équivalents du point de vue de l'analyse XPS.

Une façon de résoudre ce problème est de réaliser une moyenne sur les angles polaires selon la méthode proposée par Seelmann-Eggebert et al. [22,23]. En appliquant au signal moyenné en azimut une fonction de poids gaussienne de largeur fixe en $1/\sin \theta$, il est possible de supprimer la modulation de l'intensité pour les angles polaires proches de la normale sans affecter beaucoup le signal des angles les plus rasants (figure II-6).



<u>Figure II-6</u> : Effet des moyennes en azimut et en polaire sur la modulation de l'intensité du pic In3d5/2 pour un échantillon massif InP (surface reconstruite (2x4)), excitation Al Kα non monochromatisée, angle d'acceptance +/-7°.

Avec cette procédure, il résulte une perte d'information et donc de sensibilité pour la détermination des profils de concentration. Toutefois, avec une gaussienne de largeur inférieure à 0.2 dans une échelle en $1/\sin \theta$, la perte d'information concerne surtout les angles polaires supérieurs à 65° pour lesquels sin $\theta > 0.9$. Comme il s'agit d'une zone où des mesures à plusieurs angles polaires sont quasiment redondantes du point de vue de la détermination des profils de composition, la perte d'information résultant d'une moyenne est extrêmement faible. Il n'en est pas forcément de même pour des variations d'angle polaires entre 35 et 45° où la largeur de la gaussienne doit être soigneusement choisie pour limiter la perte d'information.

Pour supprimer les effets de la diffraction des photoélectrons, une procédure totalement différente consiste à travailler sur des rapports de pics XPS. En effet, lorsque deux éléments occupent des sites cristallographiques équivalents les directions émetteur - diffuseur sont les mêmes. De ce fait si les photoélectrons qu'ils émettent ont des énergies cinétiques comparables, les modulations de l'intensité de ces pics XPS doivent être identiques et donc ne pas apparaître dans le rapport. De plus les profondeurs d'échappement sont suffisamment proches pour que l'épaisseur effectivement sondée à chaque angle polaire soit la même pour les deux éléments intervenant dans le rapport. Dans le cas des interfaces arséniure - phosphure cette méthode est applicable à la fois pour les éléments III (In4d et Ga3d) [24] et pour les V (P2p et As3d) ou entre un élément III et un élément V en se plaçant dans l'azimut [010] où les III et les V occupent des sites cristallographiques équivalents [25].

A partir des notions théoriques développées au début de ce paragraphe et des contraintes expérimentales spécifiques à notre dispositif et aux échantillons analysés, il est maintenant possible de fixer une méthode pour la détermination des profils de concentration aux interfaces entre semi-conducteurs III-V à partir des variations angulaires des intensités des pics XPS.

II.2.3) Choix d'une méthode de détermination des profils de concentration

Avant toute chose il est nécessaire de supprimer les effets de la diffraction sur les données expérimentales. Pour ce faire, nous avons choisi de fixer l'angle d'acceptance à +/-7° afin de réaliser une première moyenne dès l'acquisition des données.

Ensuite, la réalisation d'une moyenne en azimut portant sur six directions espacées de 15°, la première étant l'azimut [-110], permet de réduire considérablement les effets de la diffraction sans perdre d'information angulaire. C'est pourquoi, nous avons appliqué cette procédure le plus souvent. Son seul inconvénient est l'augmentation de la durée d'acquisition des données et donc une possible dégradation de la surface du matériau. Cependant, celle-ci n'a jamais été constatée au cours de notre étude même pour les durées d'acquisition les plus longues.

Enfin, deux choix sont possibles pour la dernière étape visant à supprimer l'influence de la diffraction sur les variations de l'intensité des pics XPS en fonction de l'angle polaire. Le premier consiste à effectuer numériquement une moyenne sur les angles polaires. L'avantage de ce choix est de supprimer efficacement les effets de la diffraction quel que soit le profil de concentration. De plus, cette méthode est compatible avec l'utilisation de plusieurs pics d'un élément pour augmenter la gamme des valeurs de la variable u donnant l'épaisseur effectivement analysée à condition que le rapport des profondeurs d'échappement de ces pics soit connu avec précision. En pratique, la précision sur le rapport des profondeurs d'échappement de deux pics éloignés sur l'échelle en énergie (comme As 2p3/2 et As 3d par exemple) est faible. Cela réduit l'intérêt de ce premier choix qui de plus présente un grave inconvénient : la perte d'information angulaire inhérente à l'emploi d'une moyenne sur l'angle polaire. Enfin, pour la détermination de profils de concentration par cette procédure, il est indispensable d'avoir mesuré les variations angulaires de chacun des pics sur des échantillons de référence afin de les utiliser pour éliminer les termes expérimentaux (passage des équations (II-11) à (II-13)). Or ces « standards » restent, malgré les précautions, assez sensibles aux petites variations des conditions expérimentales d'une expérience à l'autre.

Le second choix consiste à effectuer des rapports d'intensité entre les pics d'éléments occupant les mêmes sites cristallographiques. Le grand intérêt de cette méthode est qu'elle permet en même temps de supprimer les effets de la diffraction et les termes expérimentaux (transmission de l'analyseur, flux de photons) intervenant dans l'intensité. Une condition doit être vérifiée pour l'application de cette méthode. Il faut que les énergies cinétiques des pics pour lesquels on calcule un rapport d'intensité soient proches. Ainsi les épaisseurs effectivement analysées sont les mêmes pour les deux éléments et les facteurs de diffusion proches, ce qui induit une modulation d'intensité semblable pour les pics des deux éléments. Avec cette condition il est impossible d'augmenter la gamme de variation de la variable u représentant la profondeur effectivement analysée en utilisant plusieurs pics d'un même élément. Enfin, un inconvénient de cette méthode est la nécessité d'avoir un échantillon contenant les deux éléments au moins sur quelques plans atomiques à la surface. En effet, pour que cette méthode supprime efficacement la diffraction, il est indispensable que les mêmes modulations de l'intensité apparaissent. Ce n'est pas le cas si l'un des éléments n'est présent que sur le plan de surface puisque les photoélectrons qu'il émet ne peuvent pas être diffusés vers l'avant. Dans ce cas, le signal correspondant à l'élément présent uniquement en surface n'est pas modulé et la détermination d'un rapport ne supprime en rien les variations de l'intensité du pic de l'autre élément.

Même en utilisant plusieurs pics à des énergies cinétiques très différentes pour chaque élément le calcul d'une transformée de Laplace inverse est impossible à réaliser du fait de la variation finie de la variable u [16]. Nous avons donc choisi de procéder par ajustement des points expérimentaux. De plus, la détermination difficile des rapports des profondeurs d'échappement pour des pics d'énergies cinétiques très différentes ainsi que l'imprécision dans la détermination des standards nous ont conduit à abandonner l'idée d'une extension de la gamme de la variable u par l'utilisation de plusieurs pics d'un même élément. C'est pourquoi, sans exclure totalement le recours à une moyenne angulaire en angle polaire, nous avons préféré choisir la méthode des rapports entre pics d'éléments occupant les mêmes sites cristallographiques. Ces rapports sont effectués à partir des intensités moyennées en azimut selon la procédure décrite ci-dessus. Ceci supprime la modulation de l'intensité due à la diffraction pour tous les angles polaires sauf au voisinage de la normale dans les échantillons inhomogènes.

Afin de limiter le nombre de paramètres d'ajustement, nous avons soit employé des profils dérivant d'un modèle physique d'interdiffusion (ségrégation des éléments III), soit restreint le découpage des échantillons à trois zones en plus du substrat. Les épaisseurs et les compositions des trois zones sont les paramètres d'ajustement tandis que la composition du substrat est supposée connue et son épaisseur infinie. Dans tous les cas, la détermination des profils de concentration en éléments III et V se fait séparément. Une concentration de 1 indique qu'un élément occupe tous les sites de son sous-réseau dans une zone. Pour estimer la précision des profils déterminés, tous les jeux de paramètres donnant un écart inférieur à une valeur limite (choisie en fonction du rapport signal sur bruit de chaque pic) entre les données expérimentales et les rapports calculés sont analysés.

Pour chacun des éléments les données utiles à l'obtention des profils de composition par la méthode des rapports (profondeurs d'échappement et standards d'intensité) sont déduites de mesures.

II.3) Détermination expérimentale des paramètres d'analyse

L'essentiel des résultats expérimentaux de cette étude porte sur les interfaces entre GaInP et GaAs. Il est donc nécessaire de connaître les profondeurs d'échappement dans GaInP et dans GaAs et les standards d'intensité des pics As 3d, P 2p, Ga 3d et In 4d. Ces pics ont été choisis parce que leurs énergies de liaison sont suffisamment proches pour permettre l'utilisation de la méthode des rapports d'intensité présentée ci-dessus. Pour simplifier leur détermination, nous allons supposer que les profondeurs d'échappement sont indépendantes du matériau considéré. Cette hypothèse est raisonnable puisque nous nous intéressons à des matériaux ayant le même réseau cristallin, des paramètres de maille proches et donc la même densité atomique, ainsi que la même densité électronique moyenne en bande de valence.

II.3.1) Profondeurs d'échappements

Nous avons décidé de déterminer les profondeurs d'échappement des pics As 3d, P2p, Ga3d, In 4d, Al 2p, In 3d5/2, Ga 2p3/2 et As 2p3/2 dans GaAs. Le choix de ce matériau a été guidé par la possibilité de réaliser en épitaxie par jets moléculaires des hétérostructures GaAs sur AlAs avec des interfaces abruptes et des épaisseurs contrôlées précisément. En effet, la ségrégation du gallium par rapport à l'aluminium est inexistante dans les échantillons utilisés où seule la couche superficielle contient l'élément ségrégeant. Deux échantillons avec des épaisseurs différentes de GaAs ont été réalisés, permettant la détermination des profondeurs d'échappement des pics Ga 3d, Ga 2p3/2 et Al 2p. Grâce à une troisième hétérostructure comportant une faible épaisseur de Ga_{0.65}In_{0.35}As sur AlAs, ces résultats ont été confirmés et complétés par les profondeurs d'échappement des photoélectrons émis par les niveaux In 3d5/2 et In 4d. La figure II-7 est un descriptif de ces trois échantillons.





Pour ces échantillons une couche tampon de GaAs de 1000 à 2000 Å a d'abord été déposée à une température de 580 à 600°C. Durant la croissance de cette couche, l'observation des oscillations de l'intensité spéculaire du RHEED permet de mesurer la vitesse de croissance, ainsi que la composition dans le cas de l'échantillon 3, de manière à connaître précisément l'épaisseur de la couche superficielle. A la fin de la couche tampon, la température de croissance a été diminuée à 550°C de manière à restreindre sinon supprimer la ségrégation du gallium par rapport à l'aluminium à l'interface AlAs sur GaAs. Pour les trois échantillons, après la croissance de quelques monocouches d'AlAs, une augmentation rapide de la température jusqu'à 650°C permet de limiter le développement de la rugosité de la surface en cours de croissance. A la fin de la couche d'AlAs, la température est descendue à 550°C pour les échantillons 1 et 2 et 400°C pour l'échantillon 3. L'emploi de cette dernière température vise à limiter la ségrégation de l'indium de manière à avoir une interface GaInAs sur AlAs la plus abrupte possible.

Nous avons ensuite enregistré en XPS les variations d'intensité des pics de cœur Ga 3d, Ga 2p3/2, Al 2p, Al 2s, In 4d et In 3d5/2 ainsi que de la raie Auger Ga LMM en fonction de l'angle polaire et de l'azimut. La réalisation d'une moyenne azimutale selon la procédure exposée au paragraphe précédent supprime la modulation de l'intensité due aux effets de diffraction des photoélectrons. Pour chaque angle polaire, l'intensité moyennée est alors multipliée par un facteur correctif pour prendre en compte la réponse angulaire de notre dispositif expérimental. Cette fonction réponse a été prise comme le polynôme du second degré s'accordant le mieux avec les variations en fonction de l'angle polaire de l'intensité du pic Ag 3d5/2 enregistrées dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour nos mesures sur les semi-conducteurs III-V (figure II-8). Le choix du pic pour cette mesure est guidé par sa forte intensité tandis qu'il est indispensable d'utiliser un matériau polycristallin afin de s'abstraire des problèmes de diffraction de photoélectrons. Les variations en fonction de l'angle polaire des intensités ainsi obtenues pour les pics XPS sont liées aux profondeurs d'échappement par les relations :

$$I_{A}(\theta) = I_{0} \exp(-d / \lambda \sin \theta)$$
(II-14)

$$I_{A}(\theta) = I_{0} \left[1 - \exp\left(-d / \lambda \sin \theta\right) \right]$$
(II-15)

où : I₀ représente l'intensité pour une couche infiniment épaisse et non enterrée ne contenant qu'un élément noté A, d est l'épaisseur de la couche superficielle, λ la profondeur
d'échappement et θ l'angle polaire. La relation (II-14) s'applique lorsque le pic observé correspond à un niveau de cœur de l'élément A absent de la couche superficielle mais présent dans une couche enterrée et la relation (II-15) dans le cas où l'élément A est présent uniquement dans la couche superficielle.



<u>Figure II-8</u>: Réponse angulaire du dispositif expérimental mesurée sur Ag 3d 5/2 (excitation : anode aluminium de la source standard, angle d'acceptance +/- 7°)



<u>Figure II-9</u>: Détermination des profondeurs d'échappement des pics Ga 3d (a) et Al 2p (b) à partir des échantillons tests et des équations (12') et (13').

Ces deux relations peuvent aussi s'écrire :

$$d / \lambda \sin \theta = -\ln \left[I_A(\theta) / I_0 \right]$$
(II-14')

$$d / \lambda \sin \theta = -\ln \left[1 - I_A(\theta) / I_0 \right]$$
(II-15')

Ces équations indiquent que les profondeurs d'échappement des photoélectrons peuvent être déterminées expérimentalement à partir de mesures angulaires en utilisant une échelle des abscisses en d / sin θ .

Dans le cas où l'équation (II-14') s'applique, la détermination ne nécessite pas la connaissance de I₀. Ainsi, la figure II-9a présente l'application de cette relation à la détermination de la profondeur d'échappement du pic Al 2p à partir de mesures angulaires effectuées sur les échantillons 1 à 3. On obtient une pente de -0.0393 soit une valeur de 25.4 Å pour λ_{Al2p} . Le coefficient de corrélation linéaire (0.9665) est correct compte tenu du fait qu'il s'agit de mesures prises sur trois échantillons différents.

Lorsque la relation (II-15') est à utiliser, I_0 est un second paramètre à déterminer en même temps que la profondeur d'échappement. Afin d'y parvenir, on cherche, par ajustement, la valeur de I_0 donnant le meilleur coefficient de corrélation linéaire. La pente de la droite donne alors la profondeur d'échappement du pic considéré. En procédant de cette manière, on obtient à partir de la figure II-9b une profondeur d'échappement de 24.6 Å pour le niveau de cœur Ga 3d. En procédant de la même manière à partir des équations (II-14') ou (II-15') et des mesures angulaires effectuées sur les échantillons 1 à 3, on détermine les profondeurs d'échappement dans GaAs ou Ga_{0.8}In_{0.2}As des pics de cœur Ga 2p3/2, Al 2s , In 3d5/2, In 4d et de la raie Auger Ga LMM.

Puis on suppose que, pour une énergie cinétique supérieure à 100 eV, la profondeur d'échappement des photoélectrons évolue avec leur énergie cinétique selon la relation [12] :

$$\lambda = \lambda_0 \left(E / E_0 \right)^{b} \tag{II-16}$$

En ajustant cette relation aux valeurs déterminées pour différentes énergies cinétiques (In 4d 1470 eV, Ga 3d 1468 eV, Al 2p 1414 eV, Al 2s 1369 eV, Ga LMM 1063 eV, In 3d5/2 1043 eV et Ga 2p3/2 370 eV), on obtient :

$$\lambda_0 = 3 \text{ Å} \text{ à} \text{ E}_0 = 100 \text{ eV}$$

$$b = 0.7823$$

La table II-1 regroupe les profondeurs d'échappement déduites de cet ajustement pour les principaux pics de photoélectrons utiles à notre étude. Ces valeurs quoiqu'assez différentes de celles déterminées par calcul théorique [8,9] sont en bon accord avec celles généralement déduites de l'expérience [11] en particulier dans les semi-conducteurs [26].

Niveau de cœur ou	Energie Cinétique	Profondeur d'échappement
raie Auger	(eV)	(Å)
As 2p3/2	163	4.5
Ga 2p3/2	370	8.3
In 3d 5/2	1043	18.8
Ga LMM	1063	19
P 2p	1357	23.0
Al 2s	1369	23.2
Al 2p	1414	23.8
As 3d	1445	24.2
Ga 3d	1468	24.5
In 4d	1470	24.6

<u>Table II-1</u>: Profondeurs d'échappement des photoélectrons dans GaAs déterminées expérimentalement à partir de mesures angulaires sur les échantillons 1 à 3.

La détermination des profondeurs d'échappement des photoélectrons est une étape indispensable pour l'obtention de profils de composition aux interfaces à partir de mesures angulaires. Toutefois cette étape n'est pas suffisante. En effet, il est très difficile de travailler en intensités absolues. Aussi, il est nécessaire de connaître pour chaque pic des intensités standard obtenues sur des échantillons de référence.

II.3.2) Standards d'intensité

Trois échantillons ont été utilisés pour la détermination des standards d'intensité : GaAs, InP et InAs. Chacun est constitué d'une épaisseur d'environ 3000 Å épitaxiée sur un substrat de même nature dans le réacteur EJM à sources gaz. Les températures de croissance de ces échantillons sont 580°C pour GaAs, 450°C pour InP et InAs. Dans les trois cas une reconstruction (2x4) de la surface est observée au RHEED à température ambiante juste avant le transfert vers le système d'analyse.

La figure II-10 montre les spectres des niveaux de coeur As 2p3/2 (a), As 3d (b) et P 2p (c) mesurés respectivement sur les échantillons de GaAs (2x4) et InP (2x4) en utilisant le monochromateur comme source de rayons X et pour un angle polaire de détection de 45°. Afin de déterminer les différents environnements chimiques des éléments V dans ces échantillons, on décompose ces pics de cœur suivant la procédure proposée par Joyce et al. [27]. Pour ce faire, chaque composante est prise comme la somme d'une gaussienne, représentant la contribution du dispositif expérimental et d'une lorentzienne correspondant à la forme naturelle du pic de coeur. Ceci est équivalent à la convolution de ces deux courbes [27]. Les rapport d'intensité et écart en énergie entre As 3d 5/2 et As 3d 3/2 ont été fixés respectivement à 1.5 et 0.69 eV. De la même façon le rapport entre P 2p3/2 et P 2p1/2 est de 2 et l'écart de 0.86 eV. Pour les rapports d'intensité, il s'agit de valeurs théoriques tandis que les écarts en énergie sont ceux communément admis dans la littérature [28,29]. Les largeurs à mihauteur, intensité et pourcentage de gaussienne et lorentzienne sont les paramètres d'ajustement.



<u>Figure II-10</u>: Détermination des différents environnements chimiques pour les pics As 2p3/2 (a) et As 3d (b) de l'arsenic dans GaAs (2x4) et P 2p (c) pour le phosphore dans InP (2x4).

On remarque à la figure II-10 qu'avec nos conditions expérimentales la décomposition des niveaux As 2p3/2, As 3d et P 2p ne fait apparaître qu'un seul environnement chimique. Les largeurs à mi-hauteur sont de 0.58 eV pour As 3d5/2 et As 3d3/2, 1.19 eV pour As 2p3/2 et 0.54 eV pour P 2p3/2 et P 2p1/2. Aucune composante de surface ou mettant en évidence une quantité d'élément V adsorbée à la surface n'est détectée.

Les intensités des pics As 2p3/2, As 3d et P 2p mesurées sur les spectres de la figure II-10 serviront de référence pour toute analyse quantitative lorsque la source monochromatisée sera utilisée. De plus, des mesures angulaires ont été effectuées sur les trois échantillons en utilisant les rayons X fournis par l'anode aluminium de la source standard. La réalisation d'une moyenne en azimut limite les effets de diffraction de photoélectrons. La présence d'un élément commun dans GaAs et InAs d'une part et InAs et InP d'autre part permet de déterminer les rapports d'intensité In4d / Ga3d et As3d / P2p indépendamment des différences de paramètre de maille des matériaux considérés. En procédant de cette manière, on fait l'hypothèse que les taux de couverture en élément V pour les surfaces reconstruites (2x4) des trois échantillons sont identiques, c'est-à-dire que la quantité de phosphore adsorbée à la surface d'InP (2x4) est négligeable tout comme celle d'arsenic sur GaAs (2x4) et InAs (2x4) et que la terminaison en élément V d'une surface reconstruite (2x4) est la même quel que soit le matériau semi-conducteur. Les spectres réalisés avec la source monochromatisée confirment la première partie de l'hypothèse puisqu'une seule composante suffit pour un bon ajustement lors de la déconvolution des spectres As 2p3/2, As 3d et P 2p (figure II-10). Pour la seconde partie, il est nécessaire de se référer à des résultats publiés sur la structure des surfaces. Celles de GaAs (2x4) [30,31] et InAs (2x4) [32] semblent avoir des structures identiques et les mêmes transitions dans les reconstructions en fonction de la température. La structure atomique, donc le taux de couverture en élément V, est plus mal connue pour InP (2x4). Ainsi, cette reconstruction de surface a été associée aussi bien à des structures atomiques avec un plan terminal riche en indium [33,34] qu'en phosphore [35]. Dans ce dernier cas, la structure est proche de celle de GaAs (2x4) et on peut considérer que les reconstructions (2x4) de GaAs, InAs et InP sont identiques. Elles présentent alors le même taux de couverture en élément V. C'est cette hypothèse que nous allons retenir dans ce travail en particulier pour la détermination des standards d'intensité.

A partir de ces hypothèses, les rapports d'intensité In 4d / Ga 3d et As 3d / P 2p utilisant un élément commun à deux échantillons pour corriger les différences de profondeurs d'échappement et de paramètre de maille des matériaux garantissent une détermination des standards d'intensité avec une précision d'environ 5%. Puis, afin de relier les éléments III et les V, il est nécessaire de fixer une référence pour le rapport As 3d / Ga 3d. Mais, sans précaution, la précision sur ce rapport n'est pas bonne du fait des effets de diffraction des photoélectrons en général différents pour les éléments III et les V. Deux possibilités s'offrent pour une détermination plus précise : la réalisation d'une moyenne en azimut ou l'utilisation du rapport As3d / Ga3d obtenu à partir du diagramme de diffraction de photoélectrons de GaAs dans l'azimut [010] où éléments III et V occupent des sites équivalents. Ces deux méthodes fournissent un résultat similaire dans la limite d'une précision de 5%. Le standard d'intensité pour In 3d5/2 est déduit du rapport In4d / In3d5/2 dans InP (2x4) et InAs (2x4). La table II-2 regroupe les standards d'intensité après normalisation à 1 de celui du niveau P 2p, celui du niveau Al 2p, déduit des mesures sur les échantillons tests pour la détermination des profondeurs d'échappement, a été ajouté à titre indicatif.

Niveau de cœur	Standards
P 2p	1
As 3d	1.73
Ga 3d	1.29
In 4d	2.89
In 3d5/2	13.06
Al 2p	0.586

Table II-2 : Standards d'intensité déterminés expérimentalement sur GaAs, InAs et InP.

Les intensités standards et les profondeurs d'échappement qui viennent d'être déterminées doivent nous permettre d'appliquer la méthode exposée précédemment afin de déterminer les profils de concentration en élément V et III aux interfaces entre semiconducteurs III-V au moyen de mesures XPS angulaires.

II.4) Conclusion

La description de notre dispositif expérimental, dans la première partie de ce chapitre, montre son intérêt pour l'étude des interfaces entre matériaux semi-conducteurs III-V. En particulier, le couplage entre la croissance par Epitaxie par Jets Moléculaires et l'analyse de surface permet la caractérisation in-situ des interfaces. La deuxième partie du chapitre s'est attachée à montrer comment les techniques d'analyse disponibles dans notre système renseignent sur la structure et la composition d'une épaisseur de quelques dizaines d'angströms à la surface des échantillons. Ainsi, à partir des variations angulaires de l'intensité des pics XPS, il est possible de remonter à des profils de concentration tant pour les éléments III que pour les V. Pour ce faire, une méthode d'analyse a été développée dans la dernière partie de ce chapitre. S'appuyant sur un travail théorique, elle utilise l'ajustement entre théorie et expérience pour déterminer les profils de concentration. De plus, les spécificités de notre dispositif expérimental et de nos échantillons, en particulier le fait qu'ils soient monocristallins, imposent de travailler sur des rapports plutôt que directement sur l'intensité des pics et ce après avoir réalisé une moyenne en azimut.

La mise en œuvre de la procédure déterminée à la deuxième partie nécessite de connaître les profondeurs d'échappement et les intensités standards des différents pics utilisés. Ces paramètres ont été mesurés sur des échantillons bien choisis. Les valeurs des profondeurs d'échappement sont conformes à celles généralement obtenues pour les matériaux semiconducteurs.

Au chapitre IV, à la lumière des résultats connus présentés au chapitre I et de la méthode d'analyse angulaire exposée ci-dessus, nous allons essayer de décrire et d'expliquer les phénomènes d'interdiffusion aux interfaces entre semi-conducteurs III-V en s'appuyant particulièrement sur le cas de l'interface entre GaInP et GaAs. Pour les éléments III, la ségrégation à la surface de l'atome le moins lié est le phénomène prépondérant. Aussi, il apparaît nécessaire de présenter, au chapitre III, les différents modèles conduisant à expliquer ce phénomène. On montrera, en particulier à travers le modèle développé au cours de cette étude et sa validation expérimentale, l'importance des facteurs cinétiques. Enfin, ce modèle servira de base de travail pour expliquer l'interdiffusion des éléments V en lien avec les résultats expérimentaux du chapitre IV.

Bibliographie

- [1] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd Edition, vol. 1, Wiley
- [2] Technical Bulletin, Physical Electronics 8601, 2/86
- [3] M. Cardona, L. Ley, Photoemission in Solids I (General Principles), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York (1978)
- [4] J.H. Scofield, J. Elec. Spectrosc. 8, 129 (1976)
- [5] I.M. Band, Y.I. Kharitonov, M.B. Trzhaskovskaya, Atomic Data and Nuclear Data Tables 23, 443 (1979)
- [6] J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables 32, 1 (1985)
- [7] R.F. Reilmann, A. Msezane, S.T. Manson, J. Elec. Spectrosc. 8, 389 (1976)
- [8] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 2, 39 (1980)
- [9] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Sci. 192, L849 (1987)
- [10] A. Jablonski, Surf. Sci. 188, 164 (1987)
- [11] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979)
- [12] C.D. Wagner, L.E. Davis, W.M. Riggs, Surf. Interface Anal. 2, 53 (1986)
- [13] J. Szajman, J. Liesegang, J.G. Jenkin, R.C.G. Leckey, J. Elec. Spectrosc. 23, 97 (1981)
- [14] C.D. Wagner, Anal. Chem. 49, 1282 (1977)
- [15] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of Xray Photoelectron Spectroscopy, PHI (1979)
- [16] M. Seelmann-Eggebert, H.J. Richter, J. Elec. Spectrosc. 52, 273 (1990)
- [17] P.J. Cumpson, J. Elec. Spectrosc. 73, 25 (1995)
- [18] C.S. Fadley, Progress in Surface Science 16, 275 (1984)
- [19] W.F. Egelhoff Jr., Solid State and Materials Sciences 16, 213 (1990)
- [20] S.A. Chambers, Surface Science Reports 16, 261 (1992)
- [21] M. Fink, J. Ingram, Atomic Data 4, 129 (1972)
- [22] M. Seelmann-Eggebert, H.J. Richter, Phys. Rev. B 43, 9578 (1991)
- [23] M. Seelmann-Eggebert, R. Fasel, E.C. Larkins, J. Osterwalder, Phys. Rev. B 48, 11838 (1993)
- [24] G. Grenet, E. Bergignat, M. Gendry, M. lapeyrade, G. Hollinger, Surf. Sci. 352-354, 734 (1996)

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES D'ANALYSE

[25] A. Quémerais, B. Lépine, G. Jézéquel, D. Sébilleau, I. Pollini, Appl. Surf. Sci. 78, 1 (1994)

[26] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, chap. 8 : Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996)

- [27] J.J. Joyce, M. Del Giudice, J.H. Weaver, J. Elec. Spec. and Rel. Phen. 49, 31 (1989)
- [28] G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu, G. Margaritondo, Phys. Rev. B 43, 14301 (1991)

[29] L. Ley, M. Cardona, Photoemission in solids II : case studies, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1979)

[30] J.E. Northrup, S. Froyen, Phys. Rev. B 50, 2015 (1994)

[31] M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall, P.D. Kirchner, Phys. Rev. Lett.60, 1976 (1988)

[32] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1423 (1994)

- [33] N. Esser, U. Resch-Esser, M. Pristovsek, W. Richter, Phys. Rev. B 53, 13257 (1996)
- [34] C.D. Mac Pherson, R.A. Wolkow, C.E.J. Mitchell, A.B. Mac Lean, Phys. Rev. Lett. 77, 691 (1996)

[35] B.X. Yang, Y. Ishikawa, T. Ozeki, H. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 1267 (1996)

CHAPITRE III

MODELISATION DE LA SEGREGATION POUR LES ELEMENTS III

CHAPITRE III

Modélisation de la ségrégation pour les éléments III

La ségrégation à la surface des semi-conducteurs ternaires III-III'-V de l'élément III le moins lié au cours de la croissance en épitaxie par jets moléculaires est un phénomène mis en évidence dans de nombreuses études expérimentales. De la même façon, la ségrégation d'un élément III par rapport à un autre rend les interfaces diffuses dans certaines hétérostructures entre matériaux binaires (GaAs/InAs par exemple). Malgré une importante quantité de résultats sur ce phénomène, aucun des modèles développés ne parvient à prévoir l'évolution de la ségrégation avec les paramètres de croissance (température et vitesse). L'objectif de ce chapitre est de présenter et de discuter le modèle cinétique de ségrégation élaboré au cours de ce travail. Celui-ci s'inscrit dans la continuité de modèles publiés précédemment. Aussi, ceux-ci sont-ils rappelés au début du chapitre après une introduction exposant leurs hypothèses et objectifs communs. Le développement de notre modèle cinétique est ensuite exposé. On insistera plus particulièrement sur l'évolution de la ségrégation, avec la température et la vitesse de croissance prévue par ce modèle. Enfin, notre modèle cinétique sera validé par l'étude de l'interface GaAs sur Ga_{0.8}In_{0.2}As par des mesures angulaires en XPS.

III.1) Introduction

Dès les premières études détaillées de la ségrégation des éléments III dans les semiconducteurs III-V, des mesures en spectroscopie d'électrons (XPS et AES) insistaient sur le caractère limité à la surface de l'enrichissement [1]. De plus, aux températures de croissance usuelles en EJM, les barrières à la diffusion pour les éléments III sont fortes par rapport à l'énergie thermique et la diffusion en volume peut être négligée[2-5]. Il s'ensuit que la ségrégation est un phénomène lié à la surface en cours de croissance. Enfin, comme la croissance en EJM a toujours lieu en excès d'élément V, le coefficient de collage des éléments III vaut quasiment 1 aux températures de croissance généralement utilisées [6]. Dans ce cas, la réévaporation des éléments III est négligeable. A partir de ces constatations, deux traits communs à la plupart des modèles visant à décrire la ségrégation d'un élément III par rapport à un autre dans les semi-conducteurs III-V se dégagent.



Figure III-1 : Représentation schématique de l'échange responsable de la ségrégation dans les semi-conducteurs III-V

Tout d'abord le caractère limité à la surface du phénomène de ségrégation conduit à le décrire sous forme d'un échange de site entre deux atomes (figure III-1). L'un (B sur la figure III-1), non ségrégeant, est situé sur le plan d'élément III le plus proche de la surface, c'est-àdire appartenant à la monocouche dite de « surface ». L'autre (A sur la figure III-1), ségrégeant, appartient à la monocouche de « volume », c'est-à-dire la monocouche située immédiatement sous celle de « surface ». L'échange entre un atome de « surface » et un autre de « volume » est supposé possible car toutes les liaisons chimiques entre ces atomes et ceux de l'élément V ne sont pas totalement établies contrairement à tous les autres éléments III du solide. C'est ce qui différencie l'échange, phénomène de surface, d'un mécanisme classique de diffusion en volume. Cet échange peut avoir lieu tout au long du dépôt de la monocouche de surface jusqu'à sa complétion. De plus, le coefficient de collage proche de 1 et l'absence de réévaporation des éléments III autorisent l'utilisation d'une équation de conservation de la matière. Celle-ci impose qu'à la complétion de la monocouche de surface la quantité en chacun des éléments III soit simplement, pour l'élément ségrégeant comme pour le non-ségrégeant, la somme de la concentration sur la monocouche de volume avant échange et de la proportion de chacun dans le flux total incident en éléments III. Ces hypothèses permettent un calcul itératif des compositions de chaque monocouche. Le calcul des compositions de volume et de surface s'effectue à partir des équations d'échange et de conservation en cours de croissance ou à la complétion de chaque monocouche. La composition de volume est alors figée tandis que la monocouhe de surface devient celle de volume pour la croissance de la monocouche suivante.

Le premier test de la validité des modèles est de comparer leurs résultats à l'expérience. Au delà de leur caractère descriptif, on peut attendre des modèles qu'ils soient prédictifs. Dans ce cas, il s'agit avant tout d'expliquer l'évolution des profils de concentration aux interfaces en fonction d'une variation des conditions de croissance (température, vitesse, pression partielle en élément V). Toutefois, compte tenu des contraintes de l'EJM, tous les paramètres de croissance ne prennent pas la même importance. En particulier, la température de croissance s'impose rapidement comme un paramètre primordial dans la description de la ségrégation.

L'hypothèse de l'échange commune à tous les modèles, les méthodes de calcul des profils de concentration et les objectifs à remplir (description puis prédiction) ont conduit, avant le début de ce travail, au développement de deux types de modèles (phénoménologique à taux d'échange constant et à l'équilibre thermodynamique). Nous avons repris ces hypothèses pour élaborer un modèle cinétique d'échange. Cependant, avant de le présenter, il est nécessaire de rappeler les autres modèles en commençant par le plus simple : le modèle phénoménologique à taux d'échange constant.

III.2) Modèle à taux d'échange constant

Ce modèle est le plus ancien développé pour décrire la ségrégation à la fois dans les semi-conducteurs ternaires et dans les hétérostructures entre binaires [1]. Il a été repris sans modification notable quant à ces hypothèses ou méthodes de calcul des profils de concentration par plusieurs équipes pour traiter différents cas : GaAs / GaAlAs [1], GaAs / GaInAs [1,7,8] ou Ga_{0.5}In_{0.5}P / GaAs [9]. En plus de l'hypothèse de l'échange, ce modèle

phénoménologique en ajoute une supplémentaire. Le taux d'échange entre les atomes de l'élément ségrégeant situés sur la monocouche de volume et ceux de l'élément non-ségrégeant de la monocouche de surface est supposé constant tout au long de la croissance, c'est-à-dire indépendant de l'évolution des compositions de chacune des monocouches.

III.2.1) Equations du modèle à taux d'échange constant

Soit un système de matériaux semi-conducteurs composé de deux éléments III notés A et B et d'un élément V. Supposons que dans ce système il y ait ségrégation à la surface de l'élément A par rapport à B. Lors de la croissance du ternaire ABV ou du binaire BV sur le binaire AV, il se produit un échange conduisant à un enrichissement de la surface en élément A. Le modèle de ségrégation à taux d'échange constant permet de calculer itérativement la composition de chaque monocouche à partir des équations suivantes :

$$x'_{s}(n) = x_{o} + R x_{v}(n)$$
 (III-1)

$$x'_{v}(n) = (1 - R) x_{v}(n)$$
 (III-2)

$$x_v(n+1) = x'_s(n)$$
(III-3)

où :

-n repère le nombre de monocouches déposées contenant l'élément A,

-xo est la composition nominale en élément A du matériau,

- R est le taux d'échange du modèle,

 $-x'_{s}(n)$ est la concentration en élément A de la monocouche de surface au moment de la complétion de la n^{ème} monocouche déposée et après échange,

 $-x'_{v}(n)$ est la concentration en élément A après échange de la monocouche de volume au moment de la complétion de la n^{ème} monocouche déposée,

 $-x_v(n)$ est la concentration en élément A de la monocouche de volume avant échange (au début du dépôt de la n^{ème} monocouche).

En plus de ces équations il est nécessaire de connaître en tant que condition initiale la valeur de $x_v(1)$. Il s'agit de la concentration en élément A de la dernière monocouche du matériau sur lequel est déposé le système présentant la ségrégation de A par rapport à B. En pratique cette

concentration vaut 0 pour le dépôt d'un ternaire $A_{x_0}B_{(1-x_0)}V$ sur un substrat ne contenant pas A et 1 pour la croissance d'une hétérostructure BV sur AV.

La combinaison des équations (III-1) à (III-3) et de la condition initiale permettent de déterminer les profils de concentration en élément A dans toute la structure. Les compositions en élément B correspondantes en sont déduites comme traditionnellement dans les semiconducteurs III-V par :

$$\mathbf{x}_{\mathrm{B}} = 1 - \mathbf{x}_{\mathrm{A}} \tag{III-4}$$

La figure III-2 présente le cas de la croissance d'un matériau ternaire $A_{0.2}B_{0.8}V$ sur BV pour différentes valeurs du taux d'échange R. De la même façon, la figure III-3 montre le cas d'une structure composée de 10 mc BV sur 2 mc AV sur BV. Pour ces deux figures, dans le cas R=0 il n'y a pas d'échange, les interfaces sont abruptes et pour chaque monocouche les concentrations sont les concentrations nominales. De plus il apparaît clairement que plus le taux d'échange est élevé et plus la largeur des interfaces est grande. Ainsi, si 5 monocouches suffisent pour atteindre la composition nominale du matériau ternaire lorsque R=0.5, il en faut plus de 20 dans le cas R=0.8 (figure III-2). De même, pour une hétérostructure les profils de concentration sont très éloignés des profils idéaux pour R=0.8 et s'en rapprochent un peu pour R=0.5 (figure III-3).

En résumé, le modèle à taux d'échange constant permet à partir de quelques équations simples de décrire le phénomène de ségrégation des éléments III dans les semi-conducteurs III-V. Aussi les résultats de ce modèle ont ils été confrontés aux expériences avec un certain succès. Les taux d'échange sont déterminés par ajustement de simulations utilisant les profils de concentration calculés par le modèle aux résultats expérimentaux. Ils varient de ≈ 0.5 pour la ségrégation du gallium par rapport à l'aluminium dans le ternaire GaAlAs [1] à plus de 0.8 pour celle de l'indium par rapport au gallium dans le système GaAs / InAs [1,7,8]. Mais malgré ses succès, ce modèle pose un certain nombre de problèmes qu'il convient de discuter.



20 monocouches A(0.2)B(0.8)V sur BV

Figure III-2 : Profils de concentration de l'élément A calculés avec un modèle à taux d'échange constant (R= 0.8, 0.5 et 0) pour une croissance de 20 monocouches du ternaire $A_{0.2}B_{0.8}V$ sur BV.



10 mc BV / 2 mc AV / BV

Figure III-3 : Profils de concentration de l'élément A calculés avec un modèle à taux d'échange constant (R= 0.8, 0.5 et 0) pour une croissance de 10 mc BV sur 2 mc AV sur BV.

III.2.2) Discussion

Deux types de problèmes se posent lors de l'utilisation du modèle de ségrégation à taux d'échange constant. Le premier se révèle lors de la confrontation aux résultats expérimentaux, le second, quant à lui, sous un aspect qui peut paraître purement mathématique, traduit en fait une raison physique plus gênante pour justifier le modèle.

La force de l'échange, exprimée dans le cadre de ce modèle par la valeur de R, varie d'un matériau à un autre. Ceci traduit le fait que l'échange est supposé dépendre des énergies de liaison des différents éléments III avec l'élément V [1]. Il a également été montré que le taux d'échange évolue avec les paramètres de croissance. Ainsi, pour la ségrégation de l'indium dans GaInAs, le coefficient R varie de 0.7 à 0.9 lorsque la température de croissance passe de 370 à 520°C [7]. Ce résultat souligne l'importance des paramètres de croissance sur la ségrégation, ce que le modèle à taux d'échange ne parvient pas à prendre en compte. En effet, il s'agit d'un modèle purement phénoménologique donc capable de reproduire les résultats expérimentaux avec succès après ajustement de son seul paramètre mais incapable de toute prédiction quant à l'évolution de la ségrégation avec la température ou la vitesse de croissance. Cette absence de caractère prédictif est une sérieuse limitation à l'utilisation du modèle à taux d'échange constant, d'autant plus qu'elle ne constitue pas le seul problème du modèle.

Lors de la présentation des équations deux cas ont été distingués : celui des hétérostructures du type BV sur AV et celui des matériaux ternaire ABV sur BV. Dans le premier cas, la proportion d'élément ségrégeant dans le flux incident est nulle et il s'ensuit que la concentration de surface en A décroît au fur et à mesure de la croissance en suivant une progression géométrique de raison R(<1). La concentration de surface en élément A reste alors comprise entre 0 et 1. Dans le second cas, la proportion d'élément ségrégeant dans le flux n'est pas nulle et la concentration de surface en élément A après échange est donnée par la relation de récurrence :

$$x'_{s}(n) = x_{o} + R x'_{s}(n-1)$$
 (III-5)

Le premier terme de cette suite est $x'_{s}(0) = 0$ qui correspond à la concentration en élément A de la dernière monocouche du substrat. De plus cette suite est croissante puisque :

$$x'_{s}(n+1) - x'_{s}(n) = x_{o} + R x'_{s}(n) - x'_{s}(n)$$

= $x_{o} + (R - 1) x'_{s}(n)$
= $x_{o} + (R - 1) x_{o} + (R - 1) R x'_{s}(n-1)$
= $R x_{o} + (R - 1) R x'_{s}(n-1)$
= ...= $R^{n} x_{o} + (R - 1) R^{n} x'_{s}(0)$
= $R^{n} x_{o} > 0$

Il est possible de montrer de la même manière que la suite $x'_{s}(n)$ est majorée par $x_{o} / (1 - R)$ pour tout R différent de 1 et qu'elle converge vers cette valeur. Cette limite correspond à la valeur maximum que peut atteindre la concentration en élément A de la monocouche de surface. Elle devrait donc rester inférieure à 1 à la fois pour permettre le calcul de la concentration en B par l'équation (III-4) et pour ne pas contredire l'hypothèse d'un échange site à site entre un atome de volume et un de surface qui impose un nombre de sites fini. Or lorsque R devient proche de 1, la valeur limite de la concentration de surface en élément A augmente (pour $x_{o} = 0.3$, l = 1.5 pour R = 0.8 et l = 3 pour R = 0.9) jusqu'à diverger pour R = 1.

Afin de résoudre ce problème, il a été suggéré pour traiter le cas de la ségrégation de l'indium dans $Ga_{0.7}In_{0.3}As$ où R = 0.85 qu'il pouvait se former une couche d'indium faiblement lié et mobile à la surface [8]. Mais cette explication, outre qu'elle n'a jamais été clairement démontrée expérimentalement, n'en reste pas moins en contradiction avec les hypothèses du modèle. En fait, derrière la manifestation mathématique du problème sous forme d'une valeur limite pouvant dépasser 1 se profile une raison physique. Dans ce modèle, le taux d'échange est supposé indépendant des compositions de chaque monocouche. Or une forte concentration en A sur la monocouche de surface doit se traduire par une limitation des sites disponibles et donc une diminution du taux d'échange. Tout se passe comme si deux termes se compensait : l'un, terme d'énergie, pousse les atomes A à remonter en surface et est prépondérant pour de faibles concentrations, l'autre, terme d'entropie, vise à garder un certain désordre et ralentit l'échange lorsque la concentration en A devient importante.

Ceci suggère de remplacer le modèle à taux d'échange constant par un modèle à taux d'échange dépendant des concentrations en chacun des éléments sur les monocouches de surface et de volume. De plus, ce type de modèle étant généralement basé sur une description statistique permet de pallier, au moins partiellement, le premier inconvénient en introduisant la température de croissance comme paramètre. C'est ce qui a conduit au développement d'un modèle de ségrégation à l'équilibre thermodynamique pour les semi-conducteurs III-V.

III.3) Modèle à l'équilibre thermodynamique

Le modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique a été proposé pour la première fois en même temps que le modèle à taux d'échange constant [1]. Il a ensuite été utilisé pour décrire la ségrégation du gallium par rapport à l'aluminium dans le système GaAlAs / GaAs [1], ou de l'indium par rapport au gallium dans GaInAs / GaAs [1,10-13] et à l'aluminium dans AlInAs [1,13]. En plus des hypothèses d'échange et de conservation énoncées dans l'introduction de ce chapitre, ce modèle ajoute des conditions supplémentaires. En effet, il suppose qu'après échange le système est composé de deux phases à l'équilibre thermodynamique. La première de ces deux phases est la monocouche de surface tandis que la seconde est celle de volume. En fait l'idée de ce modèle n'est pas totalement originale puisque son développement reprend ceux accomplis sur la ségrégation des impuretés aux joints de grain des métaux ou celle d'un élément à la surface des alliages métalliques [14,15]. Dans ce dernier cas, deux phases sont généralement considérées : l'une semi-infinie est la phase de volume, la seconde est la phase de surface de composition différente de celle de volume. Le calcul de l'énergie libre du système selon un modèle statistique classique prenant en compte des effets d'énergie de liaison et d'entropie sans autre interaction permet d'obtenir une relation entre les compositions des phases de surface et de volume [15]. Celle-ci est formellement analogue à l'équation de Mac Lean régissant les équilibres chimiques.

L'adaptation à la croissance de semi-conducteurs III-V du modèle à l'équilibre thermodynamique pour les alliages métalliques nécessite quelques modifications. Tout d'abord, l'extension de la phase de volume n'est pas la même. Semi-infinie dans le problèmes des alliages métalliques, elle est réduite à une monocouche dans le cas de la croissance de III-V. Cette réduction est possible parce que les grandeurs liées par la relation de Mac Lean sont des concentrations donc indépendantes du volume du matériau considéré (grandeurs intensives). Ensuite, l'extension de la phase de volume doit être au moins égale à la longueur de diffusion des atomes ségrégeants. Dans le cas des métaux, elle peut prendre des valeurs importantes (diffusion volumique des atomes), mais pas dans celui de la croissance de semiconducteurs III-V [2-5]. La ségrégation y est un phénomène affectant uniquement la surface en cours de croissance. De ce fait, la limitation à une monocouche de la phase de volume est alors parfaitement justifiée.

En toute rigueur, trois phases sont en présence pour le traitement de la ségrégation des éléments III en EJM : les phases de surface et de volume et celle contenant les espèces gazeuses (flux d'élément III). Il conviendrait donc de poser le problème comme un double équilibre entre la phase de volume et celle de surface d'une part et entre la phase gazeuse et celle de surface d'autre part. Mais, comme le coefficient de collage des éléments III aux températures de croissance usuelles est proche de 1 [6], il y a plutôt « réaction » totale qu'équilibre entre la phase gaz et la surface ce qui permet de restreindre de trois à deux le nombre de phases.

Enfin, un dernier point est de s'interroger sur la pertinence de l'équilibre thermodynamique. Dans les alliages métalliques, les phénomènes de ségrégation sont généralement observés pour des recuits longs à des températures élevées. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique peut être atteint. Par contre pour la croissance des semiconducteurs III-V, le temps nécessaire à l'échange pour amener le système aux concentrations d'équilibre doit être inférieur à la durée de croissance d'une monocouche (quelques secondes au maximum). L'équilibre thermodynamique paraît dans ces conditions moins facile à atteindre que dans les alliages métalliques. La mise à l'équilibre est donc très liée pour chaque système de matériaux aux conditions de croissance (température, vitesse et pression partielle en élément V).

III.3.1) Equations du modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique

En reprenant les mêmes notations que précédemment, pour chaque monocouche déposée les concentrations de la monocouche de surface et de volume en élément A après échange sont liées par la relation de Mac Lean :

$$x'_{s}(1 - x'_{v}) = K_{eq} x'_{v} (1 - x'_{s})$$
(III-6)

où : $K_{eq} = \exp(E_s/kT)$ est la constante d'équilibre calculée à partir de la température de croissance T, la constante de Boltzmann k et l'énergie de ségrégation E_s . Ce dernier terme est le seul paramètre du modèle et représente le gain d'énergie pour le système de chaque échange entre un atome de l'élément A de la monocouche de volume et un atome de l'élément B de la

monocouche de surface. L'équation (III-6) est formellement analogue à celle liant les concentrations dans une réaction chimique à l'équilibre, les termes $(1 - x'_v)$ et $(1 - x'_s)$ représentant simplement les concentrations en élément B respectivement des monocouches de volume et de surface.

L'équation (III-6) à elle seule ne permet pas de déterminer de profil de concentration puisqu'elle ne décrit que le phénomène d'échange et non la croissance. Pour y parvenir, il faut rajouter les équations suivantes :

$$\mathbf{x}_{s} \left(\mathbf{n+1} \right) = \mathbf{x}_{0} \tag{III-7}$$

$$x_v (n+1) = x'_s (n)$$
 (III-8)

$$x'_{v}(n+1) + x'_{s}(n+1) = x_{s}(n+1) + x_{v}(n+1)$$
 (III-9)

où x_s (n+1) est la concentration de surface en élément ségrégeant avant échange entre les monocouches n et n+1.

Les équations (III-7) et (III-8) correspondent à la prise en compte du phénomène de croissance, c'est-à-dire à la nécessité d'un calcul itératif des profils de concentration. Elles expriment simplement le fait qu'à la complétion de la n^{ème} monocouche, après échange, la composition de la monocouche de volume va être figée et que la monocouche de surface va devenir celle de volume pour la croissance de la monocouche suivante. En même temps, l'équation (III-7) indique que la concentration en élément A dans la monocouche de surface avant échange est simplement sa proportion dans le flux d'élément III incident. L'équation (III-9) est une équation de conservation qui traduit l'absence de réévaporation des éléments III aux températures de croissance usuelles. Pour le dépôt de chaque monocouche la quantité totale en élément A présente en surface et en volume est connue :

$$x_{tot} (n+1) = x_0 + x'_s (n)$$
 (III-10)

D'après (III-9), il vient :

$$x'_{v}(n+1) = x_{tot}(n+1) - x'_{s}(n+1)$$
 (III-11)

La combinaison des équations (III-6) et (III-11) donne :

$$(1 - K_{\acute{eq}}) x_{s}^{2} + [1 + K_{\acute{eq}} + (K_{\acute{eq}} - 1) x_{tot}] x_{s}^{2} - K_{\acute{eq}} x_{tot} = 0$$
(III-12)

La concentration en élément A de la monocouche de surface à sa complétion après échange est solution de cette équation du second degré pour laquelle on choisit la solution positive entre 0 et 1.

Pour fixer l'ordre de grandeur du paramètre E_s , on peut reprendre l'analogie avec un équilibre chimique. Lorsque $K_{éq}$ vaut 0 la réaction est impossible tandis qu'elle est totale pour les très grandes valeurs de $K_{éq}$. Lorsque $K_{éq} > 1$ la réaction est exothermique et se produit spontanément tandis qu'elle est endothermique et doit être provoquée lorsque $K_{éq} < 1$. Or, les résultats expérimentaux indiquent que, si elle peut être faible comme dans le cas de GaAlAs ou importante dans celui de GaInAs, la réaction d'échange est toujours spontanée sans être jamais ni nulle ni totale. On peut donc s'attendre à des valeurs de $K_{éq}$ entre 10 et 100. Pour cette gamme de valeurs et une température de croissance de l'ordre de 500°C, ce qui est usuel en EJM, les valeurs de l'énergie de ségrégation vont de 0.15 à 0.3 eV. Ces valeurs sont de l'ordre du dixième des énergies de liaison des éléments III aux éléments V dans les semiconducteurs III-V[1].

La figure III-4 présente le cas de la croissance d'un matériau ternaire A_{0.2}B_{0.8}V sur BV pour différentes valeurs de la constante d'équilibre Kéq. De la même façon, la figure III-5 montre le cas d'une structure composée de 10 mc BV sur 2 mc AV sur BV. Sur ces deux figures on note que la composition de la dernière monocouche du substrat est modifiée par rapport à sa valeur initiale avant croissance. C'est un effet de la mise à l'équilibre thermodynamique du système surface - volume lors de la croissance de la première monocouche après l'interface. On remarque également que plus la constante d'équilibre est élevée et plus l'enrichissement de la surface en élément A est important. Néanmoins, cela ne se traduit pas forcément par une interface plus diffuse puisque le régime stationnaire est atteint plus rapidement que pour une constante d'équilibre faible. Enfin dans tous les cas, le profil de concentration en élément A est très différent du profil nominal. En particulier la figure III-5 démontre que si la ségrégation des éléments III dans les semi-conducteurs III-V vérifie le modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique avec des constantes d'équilibre variant entre 10 et 100 (c'est-à-dire E_s=0.15 à 0.3 eV et T=500°C), la réalisation de puits quantiques très fins (2 monocouches de large) avec des interfaces abruptes ne peut se faire qu'avec des procédures de croissance particulières [16-18].



Figure III-4: Profils de concentration de l'élément A calculés avec un modèle à l'équilibre thermodynamique ($K_{éq}$ = 10, 50 et 100) pour une croissance de 20 monocouches du ternaire $A_{0.2}B_{0.8}V$ sur BV.



10 mc BV / 2 mc AV / BV

Figure III-5 : Profils de concentration de l'élément A calculés avec un modèle à l'équilibre thermodynamique ($K_{éq}$ =10, 50 et 100) pour une croissance de 10 mc BV sur 2 mc AV sur BV.

III.3.2) Confrontation à l'expérience et discussion

Les divers résultats expérimentaux reportés que ce soit en spectroscopie d'électrons [1,11,12], en RHEED [13] ou en photoluminescence sur des puits judicieusement choisis [10] aboutissent à la détermination d'une énergie de ségrégation E_s de 0.18 à 0.23 eV pour l'indium dans GaInAs, de 0.25 à 0.3 eV dans AlInAs pour une température de croissance au dessus de 500°C et de 0.1 à 0.15 eV pour le gallium dans GaAlAs vers 580°C. Ces valeurs d'énergie de ségrégation assurent un accord correct entre les résultats expérimentaux et les simulations pour des températures de croissance des alliages et hétérostructues contenant de l'indium autour de 500°C et de 580 à 600°C pour GaAlAs.

Le succès du modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique tient à sa capacité à rendre compte des résultats expérimentaux cités avec un formalisme simple et un seul paramètre d'ajustement : l'énergie de ségrégation. De plus, cette dernière possède une signification physique claire puisqu'il s'agit du gain d'énergie pour le système produit par chaque échange. Il s'agit donc d'un terme « chimique » auquel à parfois été ajouté un terme d'énergie élastique. Ce dernier prend en compte la modification de l'échange liée à la contrainte dans le matériau [1]. Enfin, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique de ce modèle permet d'introduire dans la description un paramètre de croissance important pour la ségrégation : la température. Toutes ces raisons et l'assurance que les concentrations de chaque élément ne puissent dépasser 1 ont fait du modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique un meilleur outil que celui à taux d'échange constant pour la description de la ségrégation. Toutefois un certain nombre de problèmes se posent dans l'application de ce modèle.

Le premier concerne la modification de la composition de la dernière monocouche du substrat prévue par le modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique. Si un tel résultat a été avancé pour expliquer la rugosité de l'interface GaAs sur AlAs [19], au contraire, des mesures de photoluminescence sur des puits quantiques asymétriques d'InAs dans GaAs/GaAlAs excluent la possibilité d'un échange entre gallium et indium lors du dépôt de la première monocouche [10]. Pour justifier l'emploi du modèle dans ce cas, un blocage cinétique de l'échange au cours de la croissance de la première monocouche du fait du plus faible nombre de marches sur la surface de GaAs par rapport à GaInAs ou InAs [10] a été évoqué.

Cet argument met en lumière un point important : l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est-elle vérifiée dans la croissance EJM des semi-conducteurs III-V ou au contraire, la cinétique joue-t-elle un rôle important ? Une réponse à cette question réside dans

90

l'évolution avec la température de croissance de la ségrégation. Une première étude ne montrait pas d'évolution notable de l'enrichissement de la surface de GaInAs en indium lorsque la température de croissance variait [1]. Ce résultat incitait les auteurs à penser que l'échange responsable de la ségrégation est un phénomène beaucoup plus rapide que la croissance. Il pouvait donc être considéré comme à l'équilibre thermodynamique.

La figure III-6 présente les profils de concentration en indium calculés avec le modèle à l'équilibre thermodynamique en supposant $E_s = 0.2$ eV pour des températures de 400°C et 500°C dans le cas de la croissance de 20 monocouches de Ga_{0.8}In_{0.2}As sur GaAs. Les deux profils sont très proches. En particulier, le nombre de monocouhes nécessaires pour atteindre la composition nominale est le même dans les deux cas. L'enrichissement de surface en indium est quasiment identique pour les deux températures, mais légèrement plus important à 400°C qu'à 500°C. Ceci est en contradiction avec des mesures en UPS [11,12] qui montrent une diminution avec la température du rapport In4d / Ga3d et donc de l'enrichissement de surface en indium. De la même façon, la figure III-7 montre l'évolution avec la température de croissance des profils de concentration en indium calculés avec le modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique pour une structure comportant un puits quantique de 10 monocouches Ga_{0.8}In_{0.2}As dans GaAs. Excepté en surface, les profils de concentration obtenus à 400 et 500°C sont très semblables. En photoluminescence, où la surface influe peu, les pics correspondant au confinement des porteurs dans les puits devraient avoir la même position pour une croissance à 400 ou 500°C. Or, pour des puits guantiques semblables, il a été reporté une diminution de l'énergie de confinement avec la température de croissance [7].

De manière générale, les résultats expérimentaux indiquent une diminution de la ségrégation lorsque la température de croissance baisse [7,8,11,12,19-22]. Au contraire, le modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique prévoit une augmentation de l'enrichissement de surface en élément ségrégeant lorsque la température de croissance diminue. En effet, à E_s fixée, $K_{eq.}$, donc la ségrégation, augmente lorsque T décroît. Pour ce qui est de l'évolution avec la température de croissance, le modèle à l'équilibre thermodynamique se trouve en contradiction avec les résultats expérimentaux.

91



20 monocouches Ga(0.8)In(0.2)As sur GaAs

Figure III-6 : Profils de concentration en indium calculés avec un modèle à l'équilibre thermodynamique ($E_s = 0.2 \text{ eV}$) pour une croissance de 20 mc Ga_{0.8}In_{0.2}As / GaAs pour des températures de croissance de 400 et 500°C.



10 mc GaAs / 10 mc Ga(0.8)In(0.2)As sur GaAs

Figure III-7 : Profils de concentration en indium calculés avec un modèle à l'équilibre thermodynamique ($E_s = 0.2 \text{ eV}$) pour une structure comportant un puits quantique de 10 mc Ga_{0.8}In_{0.2}As dans GaAs (températures de croissance : 400 et 500°C).

Dès lors, plusieurs attitudes sont possibles. L'une consiste à ôter à l'énergie de ségrégation sa signification physique pour en faire un paramètre phénoménologique d'ajustement [11,12]. Cela permet de supposer une diminution de E_s avec la température de croissance afin de maintenir l'accord entre modélisation et expérience. Mais dans ce cas le modèle perd sa force de prédiction et une partie de ses bases physiques. Une autre possibilité est de justifier les variations de l'énergie de ségrégation par des limitations cinétiques. En particulier, il a été attribué un double rôle à la température de croissance [10]. Le premier est celui d'une activation de l'échange à l'équilibre thermodynamique qui induit une augmentation de la ségrégation lorsque la température de croissance diminue. Le second est celui d'un blocage de la diffusion des atomes à la surface et donc une limitation de leurs mouvements induisant une diminution de la ségrégation avec la température de croissance. La combinaison de ces deux effets serait prise en compte en modifiant l'énergie de ségrégation en fonction des variations de la température.

Pour notre part nous avons préféré une approche visant à développer un nouveau modèle capable à la fois d'intégrer les effets de la cinétique et les hypothèses communes aux modèles déjà existants. C'est ce qui nous a conduits à construire un modèle cinétique de ségrégation des éléments III dans les semi-conducteurs III-V.

III.4) Modèle cinétique de ségrégation

La prise en compte de la cinétique de croissance à travers les deux paramètres importants que sont la température et la vitesse de croissance est l'objectif principal de tout modèle cinétique. Pour y parvenir, il est possible de développer une méthode de simulation microscopique, généralement basée sur la méthode de Monte-Carlo ou de traiter le problème à un niveau macroscopique en s'inspirant de méthodes statistiques utilisées par exemple en cinétique chimique. Pour modéliser la ségrégation des éléments III au cours de la croissance de semi-conducteurs III-V, nous avons choisi cette seconde approche qui permet de rester dans la continuité du modèle d'échange à l'équilibre thermodynamique. Tout comme ceux présentés précédemment, notre modèle cinétique suppose un échange entre un atome de la monocouche de volume et un autre de celle de surface ainsi que l'absence de réévaporation des éléments III afin de pouvoir ajouter une équation de conservation. En plus de cela, il est indispensable d'introduire une notion de temps dans les équations du modèle. Pour ce faire nous allons utiliser le diagramme de configuration de la figure III-8. Ce dernier schématise l'échange entre l'élément A ségrégeant et l'élément B non-ségrégeant et contient toutes les informations essentielles pour expliquer l'idée de notre modèle d'échange cinétique.



Coordonnée de configuration

Figure III-8 : Diagramme de configuration pour l'échange A \leftrightarrow B

La prise en compte de la cinétique intervient avec l'introduction des barrières en énergie que doit franchir le système afin de passer d'une configuration à l'autre. En effet, l'échange n'est accompli qu'en franchissant la barrière en énergie E_1 .

De ce fait, le taux d'échange est donnée par :

$$p_1 = v_1 \exp(-E_1 / k T)$$
 (III-13)

où : v_1 est une fréquence de vibration (exprimée en s⁻¹), k la constante de Boltzmann et T la température de croissance.

De la même façon le passage de la configuration échangée à la configuration non échangée nécessite de franchir la barrière $E_2 = E_1 + E_s$ et se produit donc avec un taux d'échange :

$$p_2 = v_2 \exp(-E_2 / k T)$$
 (III-14)

Ces taux d'échange et de contre-échange vont être utilisés dans des équations différentielles décrivant l'évolution des compositions de surface et de volume en éléments A et B et intégrant la vitesse de croissance à travers le flux de chacun des éléments III. Ce traitement de la ségrégation n'est pas complètement original puisqu'une méthode similaire a déjà été proposée pour décrire la ségrégation des dopants (Sn dans GaAs [23] ou Sb après implantation dans Si [24]) ou celle du germanium dans le système SiGe [25]. Toutefois le cas des dopants n'est pas tout à fait équivalent puisque leur faible concentration permet une résolution analytique des équations différentielles [23]. Quant au modèle pour SiGe, il ne concernait que le cas d'une monocouche de germanium enterrée dans du silicium. Notre modèle peut être vu comme une extension du précédent dans un cas plus général [26]. Il est à noter que l'idée était d'actualité puisqu'un modèle similaire a été publié pratiquement en même temps que le nôtre [27].

A priori, les fréquences de vibration v_2 et v_1 sont différentes. Néanmoins, comme dans le traitement de problèmes équivalents [24,27-29], nous avons choisi de prendre :

$$v_2 = v_1 = v = 10^{13} \text{s}^{-1}$$

Les autres paramètres intervenant dans le modèle sont les barrières en énergie E_1 et E_2 . Il semble raisonnable de les choisir proches des énergies de liaison entre les éléments III et les éléments V, c'est-à-dire entre 1.4 et 2 eV [1,29]. De plus leur différence représente le gain en énergie pour un échange, c'est-à-dire l'énergie de ségrégation du modèle à l'équilibre thermodynamique dans des conditions où le système a atteint cet équilibre. Cette condition est remplie dès lors que l'enrichissement de la surface est indépendant de la vitesse de croissance. Ainsi, Moison et al. ont-ils montré que la ségrégation de l'indium dans une hétérostructure GaAs / InAs / GaAs était indépendante de la vitesse de croissance à 520°C [1]. Une autre justification de l'équilibre thermodynamique est que la température de croissance soit suffisamment élevée. Mais il faut se placer avant la réévaporation de l'élément III le moins lié. Pour la croissance de GaInAs par exemple, la réévaporation de l'indium se produit vers 580°C [11,12]. Une croissance vers 520° doit donc effectivement conduire à l'équilibre thermodynamique entre la monocouche de surface et celle de volume. Dans ce cas la valeur de l'énergie de ségrégation, déterminée par l'ajustement de simulations sur les résultats expérimentaux, est de 0.2 eV. Dans notre modèle cinétique, nous pourrons donc considérer une valeur de E_s comprise entre 0.1 et 0.3 eV.

Avec ces ordres de grandeur pour les paramètres, les taux d'échange et de contreéchange peuvent prendre une large gamme de valeurs en fonction de la température. Ainsi pour $E_1=1.6 \text{ eV}$ et $E_s = 0.2 \text{ eV}$, p_1 peut varier de 10 s⁻¹ à 400°C à 6000 s⁻¹ à 600°C et p_2 de 0.3 s⁻¹ à 400 s⁻¹ pour les mêmes températures.

L'idée générale du modèle cinétique et les ordres de grandeur des paramètres étant fixés, passons au développement des équations et à leur résolution.

III.4.1) Equations du modèle cinétique d'échange

Nous allons réutiliser les mêmes notations que pour les deux modèles présentés précédemment. Toutefois, il faut préciser ici que les concentrations x_s et x_v seront exprimées en fraction de monocouche et la vitesse de croissance, notée V, en monocouches par seconde.

Au cours du dépôt de chaque monocouche, l'évolution temporelle de la composition de la phase de surface en élément A est régie par l'équation différentielle :

$$dx_{s_{A}}(t)/dt = x_{0} V + p_{1} x_{v_{A}}(t) x_{s_{B}}(t) - p_{2} x_{s_{A}}(t) x_{v_{B}}(t)$$
(III-15)

Les termes du second membre correspondent au flux d'élément A arrivant sur la surface et constituant la monocouche en cours de croissance pour le premier, à l'augmentation due à l'échange de la concentration en élément A sur la surface pour le second et à la diminution due au contre-échange de la concentration en élément A sur la surface pour le troisième. Les termes d'échange et de contre-échange sont de signes opposés mais de même forme. Ils sont

calculés à partir des rendements p_1 et p_2 pondérés par le nombre de paires A-B susceptibles de subir un échange ou un contre-échange. Dans l'équation (III-15) lorsqu'à haute température les rendements p_1 et p_2 sont élevés, le terme de flux est négligeable devant ceux d'échange et de contre-échange surtout à faible vitesse de croissance. Alors, l'état stationnaire obtenu par l'annulation des variations temporelles de la composition de surface est régi par l'équation :

$$p_1 x_{v_A} x_{s_B} = p_2 x_{s_A} x_{v_B}$$
(III-16)

Cette équation est formellement identique à l'équation (III-6) en posant $K_{éq.} = p_1 / p_2$. En effet, l'équilibre thermodynamique est bien le régime stationnaire à haute température c'est-à-dire lorsque les nombres d'échange et de contre-échange sont importants et égaux. Le point primordial est que le modèle d'équilibre thermodynamique constitue une limite de notre modèle cinétique. Les résultats obtenus à haute température et faible vitesse de croissance doivent donc être identiques pour les deux modèles.

Des équations différentielles similaires à (III-16) peuvent être établies pour décrire les variations de la composition de surface en élément B et de celle de volume en A et B. Comme les quatre équations différentielles ainsi obtenues ne sont pas indépendantes, il n'est pas possible de résoudre le système qu'elles constituent. Il est donc indispensable d'ajouter des équations supplémentaires.

Celles-ci vont être déduites des conditions de conservation. La première indique qu'à tout instant t la quantité d'atomes A dans les phases de surface et de volume se déduit de celle de l'instant initial par :

$$x_{s_A}(t) + x_{v_A}(t) = x_{s_A}(0) + x_{v_A}(0) + x_0 V t$$
 (III-17)

De la même façon, l'absence de réévaporation en élément A et B dans la phase de surface conduit à écrire :

$$x_{s_A}(t) + x_{s_B}(t) = x_{s_A}(0) + x_{s_B}(0) + V t$$
 (III-18)


Enfin, la monocouche de volume étant toujours supposée complète, les concentrations $x_{v_A}(t)$ et $x_{v_B}(t)$ sont liées par :

$$x_{v_B}(t) = 1 - x_{v_A}(t)$$
 (III-19)

La combinaison des équations (III-15) et (III-17) à (III-19) aboutit à écrire l'équation différentielle suivante :

$$dx_{s_{A}}(t)/dt = x_{0} V - p_{2} x_{s_{A}}(t) [1 - x_{s_{A}}(0) - x_{v_{A}}(0) - x_{0} V t + x_{s_{A}}(t)]$$

+ $p_{1} [x_{s_{A}}(0) + x_{v_{A}}(0) + x_{0} V t - x_{s_{A}}(t)] [x_{s_{A}}(0) + x_{s_{B}}(0) + V t - x_{s_{A}}(t)]$ (III-20)

Dans cette équation différentielle, $x_{s_A}(t)$ est la seule inconnue, les autres termes étant des données du modèle ou des conditions initiales. La résolution de l'équation (III-20) permet de connaître l'évolution de la composition de la monocouche de surface jusqu'à sa complétion. Ensuite, un processus itératif du même type que celui utilisé dans les autres modèles d'échange permet de définir de nouvelles conditions initiales pour la croissance de la monocouche suivante. Malheureusement l'équation (III-20) contient, en plus de ceux proportionnels à t, des termes en $x_{s_A}^2(t)$. Ceci rend impossible une intégration analytique. La résolution de cette équation différentielle ne peut se faire que numériquement. Pour ce faire, la durée nécessaire à la croissance d'une monocouche est découpée en petits intervalles de temps ôt. On peut alors écrire :

$$x_{s_A}(\delta t) = x_{s_A}(0) + \delta t \, dx_{s_A}(\delta t)/dt$$
(III-21)

Afin de garantir la validité de cette équation, il est nécessaire de supposer que la composition de surface garde sa valeur initiale pendant δt . En toute rigueur ceci n'est jamais vérifié. Néanmoins, si δt est suffisamment petit pour que $\delta t dx_{s_A}(\delta t)/dt$ soit petit devant $x_{s_A}(0)$ alors l'équation (III-21) est une approximation correcte. En particulier cette condition va être remplie si $\delta t \approx 1/p_1$ (de 1/100 à 1/10000 s). A la fin de chaque intervalle de temps le calcul de $dx_{s_A}(\delta t)/dt$ par l'équation (III-20) et de $x_{s_A}(\delta t)$ associé aux équations de conservation permet de déterminer complètement la composition de chacune des deux monocouches concernées par l'échange. Ces compositions sont utilisées comme conditions initiales pour l'intervalle de temps suivant.

Tout comme dans les autres modèles, à sa complétion la monocouche de surface va devenir celle de volume pour la croissance de la monocouche suivante. Cependant, cette opération demande, dans ce modèle, quelques précautions. En effet, dans les modèles à taux d'échange ou à l'équilibre thermodynamique la croissance est traitée séparément de l'échange puisque le calcul des concentrations à partir des équations (III-1)-(III-2) et (III-6) se fait après la complétion de la monocouche de surface. Or, dans notre modèle cinétique, l'échange et la croissance sont contenus dans la même équation différentielle (III-20). Aussi plusieurs solutions s'offrent pour décrire le passage d'une monocouche à la suivante.

La première est de procéder comme dans les deux autres modèles. La composition de la phase de volume est figée, la monocouche de surface devient celle de volume pour la suite de la croissance et enfin, à l'instant initial, la composition de la nouvelle monocouche de surface est nulle tant en élément A qu'en élément B. Cette méthode a l'avantage de la simplicité. Son inconvénient est qu'elle limite la durée moyenne pendant laquelle l'échange peut se produire. En effet, la dernière fraction servant à la complétion de la monocouche de surface n'a, par exemple, pas le temps d'échanger avec la monocouche de volume puisque la composition de celle-ci est figée aussitôt tandis que la phase de surface devient celle de volume. De ce fait cette procédure minimise l'échange.

Pour pallier cet inconvénient, on peut s'inspirer de la méthode proposée dans un modèle cinétique de ségrégation du germanium dans le système SiGe [25]. Elle consiste à supposer que toute la monocouche de surface est déposée à l'instant initial puis à laisser se produire l'échange pendant la durée réelle de la croissance d'une monocouche. Cette méthode implique de retirer les termes de flux des équations (III-16), (III-18), (III-19) ce qui simplifie la forme de l'équation équivalente de (III-20). De cette manière, la durée d'échange est identique pour toutes les fractions de monocouche déposées. Ainsi, sans pour autant perdre la cinétique, le traitement de l'échange est séparé de la croissance et l'on retrouve le cas des deux modèles précédents. L'inconvénient de cette méthode est de faire disparaître la vitesse de croissance de l'équation différentielle de l'échange. Ceci revient à rendre le terme de flux artificiellement négligeable par rapport aux termes d'échanges, et donc à se rapprocher de l'équilibre thermodynamique. L'échange s'en trouve surévalué. Cette méthode a l'avantage de simplifier les équations et de traiter la complétion de chaque monocouche de la même façon que dans le modèle à l'équilibre thermodynamique, mais l'inconvénient de surévaluer l'échange.

100

Enfin, une dernière solution est de conserver le terme de flux dans l'équation différentielle (III-20) mais d'utiliser non plus deux mais trois monocouches (figure III-9). La première (mc1) en surface est incomplète. Ses atomes échangent avec la portion recouverte de la deuxième (mc2). De plus, l'échange entre les atomes de la portion non recouverte de la deuxième monocouche est supposé possible avec ceux de la troisième (mc3). Au fur et à mesure de la croissance le taux de couverture de la surface augmente jusqu'à atteindre 1. A ce moment là, mc1 est complète, la composition de mc3 est figée tandis que la croissance se poursuit avec le début d'une nouvelle monocouche de surface.



Figure III-9 : Traitement numérique de l'échange dans le modèle cinétique en utilisant 3 monocouches

Cette dernière méthode doit s'approcher le plus de la réalité mais présente un inconvénient. Il s'agit du traitement de la dernière monocouche déposée. Soit, la durée de l'échange y est limité au temps du dépôt comme dans la première méthode donc avec les mêmes inconvénients, soit l'échange se poursuit après sa complétion pendant encore la durée d'une monocouche mais sans flux donc dans des conditions proches de la deuxième méthode décrite.



10 mc BV / AV / BV

Figure III-10: Profils de concentration de l'élément A calculés avec un modèle cinétique d'échange et trois les trois méthodes présentées (avec flux, dépôt à t=0, avec 3 mc) pour une croissance de 10 mc BV sur 2 mc AV sur BV.

La figure III-10 présente les profils de concentration en élément A calculés pour une hétérostructure du type 10 mc BV / 2 mc AV / BV dans le cadre du modèle cinétique en utilisant les trois méthodes présentées ci-dessus. Pour cette figure, les paramètres du modèle sont $E_1 = 1.8 \text{ eV}$, $E_s = 0.2 \text{ eV}$, $v = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Il s'agit là de paramètres standards biens adaptés à la description de la ségrégation de l'indium dans GaInAs et que nous allons garder dans la suite pour montrer les effets de la cinétique de croissance contenus dans notre modèle. Les paramètres de croissance quant à eux valent dans le cas présenté figure III-10 : V = 1 mc/s et T=500°C.

Les profils de concentration de la figure III-10 sont identiques lorsque calculés en intégrant le flux dans l'équation différentielle que ce soit en utilisant deux ou trois monocouches pour la résolution numérique. De plus, la différence entre ces deux méthodes et celle supposant le dépôt de toute la monocouche à l'instant initial ne paraît pas très marquée. On peut cependant remarquer que, comme prévu, utiliser une version avec le dépôt de toute la monocouche de surface à l'instant initial a tendance à augmenter le phénomène de ségrégation. Cette méthode de résolution semble donc la plus adaptée pour souligner les fortes limitations cinétiques de l'échange que prévoit notre modèle.

III.4.2) Evolution des profils de concentration avec les conditions de croissance

Pour simplifier notre démonstration, il semble préférable de traiter d'un cas précis de ségrégation d'élément III dans les semi-conducteurs III-V. Le meilleur est sans doute celui de la ségrégation de l'indium dans le système GaAs / InAs ou GaInAs / GaAs puisqu'il a donné lieu à la publication de nombreux résultats expérimentaux auxquels nous pourrons confronter notre modèle. Bien entendu, l'application de ce modèle cinétique à un cas précis ne lui enlève en rien son caractère général quant aux évolutions des profils de concentration en fonction des conditions de croissance.

Les température et vitesse usuelles de croissance de GaInAs sont respectivement de 500 à 540°C et autour de 0.3 à 1 mc/s. Dans ces conditions, il semble que l'échange responsable de la ségrégation de l'indium soit un phénomène à l'équilibre thermodynamique puisque l'enrichissement de surface évolue peu en fonction de la vitesse de croissance [1]. De ce fait, il apparaît raisonnable de choisir pour E_s la valeur de 0.2 eV déduite d'ajustements entre simulations utilisant le modèle à l'équilibre thermodynamique et de nombreuses

expériences. De plus, pour être à l'équilibre thermodynamique, il est nécessaire que les termes d'échange soient grands devant celui de flux. Ceci est vérifié pour une vitesse d'1 mc/s, une température de croissance de 520°C, $\nu=10^{13}$ s⁻¹ et E₁=1.8eV.

Les figures III-11 et III-12 montrent les profils de concentration en indium calculés avec notre modèle cinétique d'échange (avec les paramètres donnés ci-dessus) respectivement pour la croissance de 20 monocouches de $Ga_{0.8}In_{0.2}As$ sur GaAs et une hétérostructure composée de 10 monocouches GaAs sur 2 monocouches InAs sur GaAs pour différentes conditions de croissance (température et vitesse). A 500°C, l'équilibre thermodynamique entre la surface et le volume est atteint. Le profil de concentration en indium laisse apparaître une très forte ségrégation avec un enrichissement important de la surface de GaInAs (figure III-11) et de GaAs (figure III-12) et des interfaces s'étendant sur près de 10 monocouches. Une diminution de la vitesse de croissance ne modifie pas l'état d'équilibre et conduit donc à des profils de concentration strictement identiques. C'est pourquoi le cas 500°C, 0.1 mc/s n'est pas représenté sur ces deux figures. Ce résultat est cohérent avec la faible évolution de la ségrégation avec la vitesse de croissance pour une croissance de GaInAs vers 520°C [1].

De plus, les figure III-11 et III-12 montrent que notre modèle cinétique d'échange prévoit une diminution de la ségrégation avec la température lorsque la vitesse est maintenue constante. Ainsi, avec les paramètres choisis, la ségrégation de l'indium est drastiquement réduite et pratiquement éliminée pour une croissance à 400°C et 1 mc/s. Ce résultat est en accord avec les tendances reportées pour la ségrégation de l'indium dans GaInAs [8,11,12,20-22] et de façon plus quantitative avec des mesures de photoluminescence sur des puits quantiques [7,30].

Enfin, notre modèle cinétique met en évidence l'effet de la vitesse de croissance à basse température. En effet, pour une température de croissance de 400°C, la ségrégation est fortement limitée pour une vitesse de croissance de 1 mc/s. Une diminution de cette dernière à 0.1 mc/s permet au système de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique, ce qui entraîne une augmentation de la ségrégation comme en attestent les profils de concentration des figures III-11 et III-12. Cette évolution de la ségrégation de l'indium avec la vitesse de croissance a été observée expérimentalement par photoluminescence sur des puits quantiques [30].



20 mc Ga(0.8)In(0.2)As sur GaAs

Figure III-11 : Profils de concentration en In calculés avec le modèle cinétique pour une croissance de 20 mc de Ga_{0.8}In_{0.2}As sur GaAs en fonction des paramètres de croissance (T, V).



10 mc GaAs / 2 mc InAs / GaAs

Figure III-12 : Profils de concentration en In calculés avec le modèle cinétique pour une hétérostructure : 10 mc GaAs / 2 mc InAs / GaAs en fonction des paramètres de croissance (T, V).

Afin de tester plus quantitativement notre modèle cinétique, nous avons choisi d'analyser par XPS angulaire l'interface GaAs sur $Ga_{0.8}In_{0.2}As$. Pour ce faire, on utilise la méthode exposée au chapitre II pour la détermination des profils de concentration en gallium et indium à l'interface, puis ils sont comparés à des simulations au moyen du modèle cinétique d'échange.

III.4.3) Confrontation à l'expérience : étude de l'interface GaAs sur GaInAs

Pour cette partie, nous avons réalisé deux échantillons selon des procédures comparables en changeant uniquement la température de croissance. Après désoxydation d'un substrat de GaAs prêt à l'emploi par recuit jusqu'à 660°C sous un flux d'arsenic, on réalise l'épitaxie d'une couche tampon de 1500 à 2000 Å de GaAs à une température de 580° à 600°C et une vitesse de 0.5 mc/s. Cette dernière est mesurée très précisément par oscillations RHEED durant la croissance de la couche tampon. A la fin de celle-ci, la température du substrat est baissée puis stabilisée à 520°C. Une reconstruction (2x4) est observée au RHEED. La séquence de commutation comporte une ouverture simultanée des caches d'indium et de gallium et l'augmentation du débit d'arsine dans le cracker afin de garantir un flux d'arsenic suffisant. Après épitaxie d'une épaisseur de 100 Å de Ga_{0.8}In_{0.2}As, la consigne de température est fixée, en arrêt de croissance, à 500°C dans le cas du premier échantillon et 400°C pour le second. Pendant la descente de la température le flux d'arsenic diminue progressivement afin de conserver la reconstruction et d'éviter l'augmentation du taux de couverture en arsenic de la surface. Dès que la température du substrat est stabilisée à la consigne, le dépôt de 10 monocouches de GaAs débute. Une reconstruction (2x4) plus diffuse est observée au RHEED pendant la croissance de Ga_{0.8}In_{0.2}As et des 10 monocouches de GaAs. Elle redevient plus nettement visible lors de la descente en température.

Pour déterminer les profils de concentration en élément III à l'interface GaAs sur GaInAs, on a enregistré les variations d'intensité des pics de cœur Ga 3d et In 4d en fonction de l'angle polaire et de l'azimut d'analyse. Ces deux niveaux de cœur ont des énergies de liaison très proches (19 et 17 eV respectivement) et donc la même profondeur d'échappement. Ce faible écart en énergie entraîne un recouvrement des signaux de ces deux pics et la nécessité de procéder à une déconvolution selon la procédure proposée par Joyce et al. [31]. Pour ce faire, quatre composantes constituant deux doublets (un pour chaque niveau de cœur) ont été utilisées. Les paramètres d'ajustement sont la position, l'intensité, la largeur à mihauteur et le pourcentage de gaussienne pour chacune des composantes tout en maintenant fixe le rapport d'intensité et l'écart respectivement entre les composantes 5/2 et 3/2 de chaque doublet. Les écarts en énergie sont de 0.45 eV entre Ga 3d5/2 et Ga 3d3/2 et 0.86 eV entre In 4d5/2 et In 4d3/2, tandis que le rapport d'intensité entre les composantes 5/2 et 3/2 est fixé à 1.5. Ces valeurs sont celles couramment admises pour ces deux niveaux de coeur [32,33]. Après ajustement, l'intensité pour chacun des niveaux est prise comme la somme des surfaces des composantes 5/2 et 3/2. Cette intensité permet alors de calculer une moyenne azimutale pour chaque angle polaire.

Sur la figure III-13 on a reporté les variations, en fonction de l'angle polaire d'analyse, du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d pour les deux températures de croissance. On remarque immédiatement que le rapport Ga 3d / In 4d calculé en supposant l'interface abrupte est à tous les angles polaires supérieur à l'expérience. Au contraire, des simulations, obtenues en utilisant des profils de concentration en indium et gallium dérivés de notre modèle cinétique de ségrégation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Outre les compositions nominales, la vitesse et la température de croissance, les paramètres du modèle, à savoir les barrières en énergie pour l'échange et le contre échange, sont respectivement de 1.74 eV et 1.91 eV pour obtenir le meilleur accord entre simulation et expérience à 400°C comme à 500°C. Les profils de concentration déduits de ce modèle sont présentés à la figure III-14. Le profil de concentration dans GaInAs, en particulier l'enrichissement de la dernière monocouche, est déduit d'une simulation avec le modèle cinétique d'échange. Il est le même pour les deux échantillons puisque seule la température de croissance de la couche superficielle de GaAs diffère. Le profil de concentration noté «interface abrupte» (figure III-14) montre clairement l'enrichissement de la dernière monocouche en absence de ségrégation de l'indium dans le GaAs.

Le bon accord entre expérience et simulation tant à 400°C qu'à 500°C montre que la méthode de mesure permet de mettre en évidence l'enrichissement de la surface en indium et valide notre modèle cinétique d'échange pour décrire les profils de concentration à l'interface GaAs sur Ga_{0.8}In_{0.2}As. En particulier, l'augmentation du rapport Ga 3d / In 4d lorsque la température de croissance diminue souligne le blocage cinétique de la ségrégation à 400°C. De plus, les valeurs des barrières en énergie sont proches des énergies de liaison des atomes dans les semi-conducteurs III-V [1,34]. Enfin, l'écart entre les barrières de 0.17 eV est comparable à la valeur de 0.2 eV communément admise comme énergie de ségrégation dans les modèles à l'équilibre thermodynamique [1,10,11].

108



GaAs sur GalnAs

<u>Figure III-13</u>: Evolution du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 10 monocouches de GaAs sur Ga_{0.8}In_{0.2}As et différentes températures de croissance.



GaAs sur GalnAs

<u>Figure III-14 :</u> Profils de concentration en indium à l'interface GaAs sur GaInAs pour un modèle cinétique de ségrégation et des températures de croissance de 400 et 500°C.

En résumé, notre modèle cinétique permet avec peu de paramètres (3 au total) de calculer des profils de concentration. Les simulations réalisées en utilisant ces profils de concentration s'accordent avec les résultats publiés pour une large gamme de conditions de croissance. De plus, les résultats de l'étude de l'interface GaAs sur Ga_{0.8}In_{0.2}As par des mesures angulaires en XPS permettent de conclure que notre modèle cinétique décrit correctement la ségrégation de l'indium tant à 400°C qu'à 500°C. Notre modèle cinétique, contrairement au modèle à l'équilibre thermodynamique, rend donc bien compte des variations en température de la ségrégation. Pour autant ces deux modèles ne sont pas opposés puisque le modèle cinétique rejoint celui à l'équilibre thermodynamique dans le cas où ses hypothèses sont vérifiées (haute température et faible vitesse). Ainsi, ce modèle cinétique permet-il une bonne description du phénomène d'échange conduisant à la ségrégation de surface de l'élément III le moins lié lors de la croissance en EJM de semi-conducteurs III-V. Toutefois, malgré ses succès, ce modèle présente aussi quelques limites.

III.4.4) Limites du modèle cinétique d'échange

Une première limite du modèle cinétique, partagée avec tous les autres présentés auparavant est qu'il n'est pas capable de prendre en compte l'évolution de la ségrégation en fonction des variations de la pression partielle d'élément V. Celle-ci, tout du moins lorsqu'elle est suffisante, semble peu influer sur l'échange [1]. Néanmoins, dans les cas où elle devient faible, la ségrégation s'en trouve renforcée [11,12]. De même, l'influence de la reconstruction de surface n'apparaît pas directement. Or, il a été démontré que celle-ci jouait un rôle quant au phénomène de ségrégation [27]. Une réponse à ces objections est d'affirmer que ces paramètres, tout comme la contrainte, sont inclus dans les barrières en énergie du modèle cinétique. Néanmoins, elles ont pour but de guider le propos sur un point particulier : l'absence dans ce modèle, comme dans celui à l'équilibre thermodynamique, de description microscopique de la ségrégation. Ainsi, il n'est pas possible avec ces modèles de savoir si la ségrégation est un échange site à site entre volume et surface ou simplement un effet de longueur de diffusion en surface.

Une approche visant à remplir ce manque a conduit à privilégier la diffusion de surface comme source microscopique de l'échange. Ainsi, Nützel et Abstreiter sont parvenus à retrouver une variation avec la température de la longueur de ségrégation de dopants dans le silicium en accord avec l'expérience simplement en considérant la longueur de diffusion des atomes en surface comme paramètre [35]. En effet, une diminution de la température se traduit par une augmentation de la densité de marches à la surface. Comme les bords de marche sont des sites favorables à l'incorporation, il s'ensuit une diminution des longueurs de diffusion des atomes en surface. Néanmoins, cette dernière n'est pas identique pour tous les éléments. En particulier, l'élément ségrégeant, moins lié conserve la plus grande longueur de diffusion. Ceci signifie qu'à un bord de marche un atome d'élément ségrégeant a une probabilité forte de rejoindre la terrasse supérieure. C'est ce mouvement atomique qui cause la ségrégation et non un échange site à site.

Une approche microscopique utilisant des simulations par la méthode de Monte-Carlo a été publiée par Grandjean et al. [30]. Dans ce modèle de ségrégation de l'indium dans GaInAs, aucun échange site à site n'est supposé. Par contre, les probabilités de saut en surface (diffusion) des atomes d'indium et de gallium sont différentes et dépendent du nombre de voisins qui les entourent. La fréquence de saut est plus forte pour l'indium que pour le gallium quelles que soient les conditions de croissance, puisqu'elles dépendent essentiellement des énergies de liaison à l'arsenic. En particulier, dans la gamme de température considérée pour la croissance de GaInAs (400 à 500°C), si la fréquence de saut pour un atome d'indium ayant quatre voisins reste supérieure à l'inverse de la durée de croissance d'une monocouche, celle du gallium est, elle, toujours inférieure à la même quantité. De ce fait, il est beaucoup plus facile de monter d'un plan atomique pour un atome d'indium que pour un atome de gallium.

Ainsi la ségrégation peut être expliquée uniquement par des différences de longueur de diffusion des atomes en surface et sans échange direct d'un site de volume à un site de surface. Dans ce cas, que ce soit avec un modèle macroscopique ou une simulation Monte-Carlo de la dynamique microscopique, l'échange reste soumis à la cinétique de croissance. Ces modèles ne diffèrent guère dans leur résultats (profils de concentrations) de notre modèle cinétique d'échange. En particulier, leurs prédictions de l'évolution de la ségrégation avec la température ou la vitesse de croissance sont équivalentes à celles de notre modèle cinétique parce qu'elles nécessitent l'utilisation des mêmes paramètres (barrières en énergie et fréquences de saut). En effet, ces paramètres sont absolument indispensables pour inclure correctement dans un modèle la température et la vitesse de croissance. Mais les modèles microscopiques ont l'avantage de préciser le mécanisme physique de l'échange. En ce sens ils favorisent une prise en compte de paramètres tels que la pression partielle d'élément V ou la reconstruction.

III.5) Conclusion

Dans ce chapitre, les différents modèles élaborés pour décrire la ségrégation des éléments III dans les semi-conducteurs III-V ont été présentés. Deux hypothèses sont communes à la plupart des modèles. La première consiste à supposer l'existence d'un échange entre un atome de l'élément non-ségrégeant situé sur le premier plan d'élément III (monocouche de surface) et un atome de l'élément non-ségrégeant situé sur le second plan d'élément III (monocouche de volume). La seconde présume l'absence de réévaporation des éléments III aux températures de croissance usuelles en EJM. Chacun des modèles va donc comporter une équation d'échange et une ou plusieurs équations de conservation.

Le premier, le modèle phénoménologique à taux d'échange constant a l'avantage de la simplicité et permet avec un seul paramètre d'obtenir des profils de concentration en accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois ce modèle, en plus d'être incapable de prédire l'évolution de la ségrégation avec les paramètres de croissance, pêche aussi dans la

description de certains cas parce qu'il ne prend pas en compte la modulation du taux d'échange avec la composition des monocouches de surface et de volume.

Le second, en plus des hypothèses communes, ajoute celle d'un équilibre thermodynamique entre la phase de surface et celle de volume. Ceci entraîne la description de l'échange par une équation formellement équivalente à celle d'un équilibre chimique. Ceci implique une modulation du taux d'échange avec les variations des compositions de surface et de volume. De plus ce modèle fait apparaître la température de croissance, ce qui n'était pas le cas du modèle à taux d'échange constant. Malheureusement, l'évolution de la ségrégation avec la température prévue par ce modèle à l'équilibre thermodynamique est en désaccord avec les résultats expérimentaux. En effet ceux-ci suggèrent une réduction cinétique de la ségrégation.

Celle-ci ne peut pas être prise en compte dans le cadre d'un modèle à l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, nous avons au cours de ce travail développé un modèle cinétique de ségrégation. Celui-ci, construit par analogie avec des problèmes de cinétique chimique, ne nécessite que trois paramètres : des barrières en énergie pour l'échange et le contre - échange et une fréquence de saut. Les profils de concentration calculés avec ce modèle sont en accord avec les résultats publiés. Il en est de même de l'évolution de la ségrégation avec la température et la vitesse de croissance qu'il prévoit. De plus, la validité de ce modèle a été démontrée expérimentalement par l'étude de l'interface GaAs sur GaInAs au moyen de la méthode angulaire en XPS présentée au chapitre II. Pour une fréquence de saut de 10¹³ s⁻¹, les barrières d'échange et de contre - échange sont respectivement de 1.74 eV et 1.91 eV, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les énergies de liaison dans les semiconducteurs III-V. L'inconvénient de notre modèle cinétique est qu'il ne contient aucune description des mécanismes microscopiques d'échange conduisant à la ségrégation. En particulier, d'autres études suggèrent que l'échange n'est dû qu'à des différences de longueur de diffusion en surface pour les différents types d'atomes.

Il semble donc que la construction progressive de modèles de plus en plus complets ait permis d'aboutir à une description correcte du phénomène de ségrégation de l'élément III le moins lié au cours de la croissance en EJM d'alliages ternaires ou d'hétérostructures de semiconducteurs III-V. Ainsi, la limitation cinétique de ce phénomène mise en évidence expérimentalement est correctement prise en compte par le modèle que nous avons développé.

Au contraire de ce conséquent travail sur les éléments III, il n'existe pas de modèle pour décrire l'interdiffusion des éléments V aux interfaces entre semi-conducteurs III-V. Les seules modélisations existantes pour les éléments V concernent les incorporations relatives des différents éléments. Ceci est dû aux conditions typiques de croissance avec une surpression d'élément V car leur coefficient de collage est inférieur à 1. La seule donnée accessible est alors le flux effectivement incorporé à chaque monocouche et non celui arrivant à la surface comme pour les III. Néanmoins, en première approximation les interactions pour les éléments V ne doivent pas être très différentes de celles entre les éléments III. Aussi, le travail de modélisation de la ségrégation des éléments III peut-il être considéré comme une base intéressante en vue de décrire l'interdiffusion des V qui va occuper la place centrale dans les résultats expérimentaux concernant l'interface GaInP / GaAs présentés au chapitre IV.

Bibliographie

- [1] J.M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, M. Van Rompay, Phys. Rev. B 40, 6149 (1989)
- [2] S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, N.N. Ledentsov, J. Cryst. Growth 104, 345 (1990)
- [3] B. Jusserand, E. Alexandre, D. Paquet, G. Leroux, Appl. Phys. Lett. 47, 301 (1985)
- [4] N. Imata, Y. Matsumoto, T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L17 (1985)
- [5] J.C. Lee, T.E. Schlesinger, J. Vac. Sci. Tech. B5, 1187 (1987)
- [6] J.R. Arthur, J. Appl. Phys. 39, 4032 (1968)
- [7] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, R. Ito, Appl. Phys. Lett. 61, 557 (1992)
- [8] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki, A. Okamoto, Appl. Phys. Lett. 63, 821 (1993)
- [9] M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, E. Vanelle, Appl. Phys. Lett. 68,3579 (1996)
- [10] J.M. Gerard, J.Y. Marzin, Phys. Rev. B 45, 6313 (1992)
- [11] J. Nagle, J.P. Landesman, M. Larive, C. Mottet, P. Bois, J. Cryst. Growth 127, 550 (1993)
- [12] M. Larive, J. Nagle, J.P. Landesman, X. Marcadet, C. Mottet, P. Bois, J. Vac. Sci. Tech.B11, 1413 (1993)
- [13] J.M. Gerard, Appl. Phys. Lett., 61, 2096 (1992)
- [14] G.A. Chadwick, D.A. Smith, Grain Boundary Structure and Properties, Academic, London (1975)
- [15] J. Bénard, Adsorption on Metal Surfaces, Elsevier, New-York (1983
- [16] R. Kaspi, K.R. Evans, Appl. Phys. Lett. 67, 819 (1995)
- [17] F. Houzay, C. Guille, J.M. Moison, P. Henoc, F. Barthe, J. Cryst. Growth 81, 67 (1987)
- [18] K.R. Evans, R. Kaspi, J.E. Ehret, M. Skowronski, C.R. Jones, J. Vac. Sci. Tech. B13, 1820 (1995)
- [19] B. Jusserand, F. Mollot, J.M. Moison, G. Le Roux, Appl. Phys. Lett. 57, 560 (1990)
- [20] J. Massies, F. Turco, A. Saletes, J.P. Contour, J. Cryst. Growth 80, 307 (1987)
- [21] G. Grenet, E. Bergignat, M. Gendry, M. Lapeyrade, G. Hollinger, Surf. Sci. 352-354, 734 (1996)
- [22] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki, A. Okamoto, J. Appl. Phys. 75, 3908 (1994)
- [23] J.J. Harris, D.E. Ashenford, C.T. Foxon, P.J. Dobson, B.A. Joyce, Appl. Phys. A 33, 87 (1984)

[24] W.X. Ni, J. Knall, M.A. Hasan, G.V. Hansson, J.E. Sundgren, S.A. Barnett, L.C. Markert, J.E. Greene, Phys. Rev. B 40, 10449 (1989)

[25] S. Fukatsu, K. Fujita, H. Yaguchi, Y. Shiraki, R. Ito, Appl. Phys. Lett. 59, 2103 (1991)

[26] O. Dehaese, X. Wallart, F. Mollot, Appl. Phys. Lett. 66, 52 (1995)

[27] M.J. Ekenstedt, H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L163 (1995)

[28] D.J. Godbey, J.V. Lill, J. Deppe, K.D. Hobart, Appl. Phys. Lett. 65, 711 (1994)

[29] N. Grandjean, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (1994)

- [30] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, Phys. Rev. B 53, 998 (1996)
- [31] J.J. Joyce, M. Del Giudice, J.H. Weaver, J. Elec. Spec. and Rel. Phen. 49, 31 (1989)
- [32] G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu, G. Margaritondo, Phys. Rev. B 43, 14301 (1991)
- [33] L. Ley, M. Cardona, Photoemission in solids II : case studies, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1979)
- [34] Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide : Editor, CRC Press (1994)
- [35] J.F. Nützel, G. Abstreiter, Phys. Rev. B 53, 13551 (1996)

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GaInP - GaAs

CHAPITRE IV

<u>Résultats expérimentaux sur les interfaces</u> <u>GaInP - GaAs</u>

L'objet de ce chapitre est de présenter et de discuter les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail sur les interfaces entre $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ et GaAs. Nous allons chercher à déterminer les profils de concentration aux interfaces tant en élément III qu'en élément V. Dans ce dernier cas, l'existence d'interdiffusion peut être la conséquence soit d'effets liés au dispositif expérimental soit d'effets intrinsèques aux matériaux. Après mise en évidence puis élimination des premiers, nous chercherons à modéliser les seconds. Ceux-ci découlent de l'interaction entre l'arsenic et le phosphore. Afin de déterminer si cette interaction est liée à la présence d'éléments III, nous avons préalablement observé l'évolution d'une surface reconstruite (2x4) de GaAs sous un flux de phosphore.

Ce chapitre se décompose donc en trois parties. Pour commencer, l'interaction, à 500°C, entre une surface de GaAs (2x4) et un flux de phosphore est utilisée pour détailler l'échange et l'interdiffusion As/P hors croissance. La seconde partie présente ensuite la caractérisation par XPS de l'interface $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ sur GaAs obtenue en épitaxie par jets moléculaires. Elle comporte la caractérisation de couches épaisses (> 50 Å) avec la mise en évidence de la présence d'arsenic en surface, puis la détermination des profils de concentration en éléments III et V pour des interfaces peu enterrées. Enfin, la troisième partie concerne nos premiers résultats expérimentaux sur l'interface GaAs sur Ga_{0.5}In_{0.5}P.

IV.1) Evolution d'une surface GaAs (2x4) sous un flux de phosphore

Pour cette partie, une procédure de croissance identique a été utilisée pour tous les échantillons avec pour seul paramètre la durée d'interaction entre la surface de GaAs et le flux de phosphore. La désoxydation des substrats GaAs prêts à l'emploi s'effectue par recuit jusqu'à 660°C sous flux d'arsenic. Cette étape est suivie par la réalisation d'une couche tampon de GaAs d'environ 2000 Å d'épaisseur à une température entre 580°C et 600°C et une vitesse d'une monocouche par seconde. A la fin de cette couche tampon, la température est descendue jusqu'à 500°C d'abord sous arsenic puis sans flux d'élément V. On observe alors au RHEED une reconstruction (2x4) de la surface de GaAs. Cette surface est alors soumise pendant une durée variable selon les échantillons à un flux de phosphore obtenu pour un débit de phosphine d'1 centimètre cube par minute dans des conditions standard de température et pression (sccm). L'évolution du diagramme RHEED est enregistrée suivant l'une des directions de la reconstruction, les deux étant observées après coupure du flux de phosphore.

IV.1.1) Evolution du diagramme RHEED

Les figure IV-1 et IV-2 présentent les diagrammes RHEED d'une surface de GaAs soumise à un flux de phosphore pour des temps d'exposition croissants. La figure IV-1 montre l'évolution du RHEED dans la direction [-110] (faisceau d'électrons suivant [110]) et la figure IV-2 concerne la direction [110].

Les figures IV-1a et IV-2a correspondent à la surface initiale de GaAs (temps d'exposition de 0 s). La reconstruction (2x4) est très bien marquée avec des traits allongés et toutes les raies intermédiaires visibles. C'est le cas en particulier dans la direction [110] où on observe les raies (1/4, 1/2, 3/4), ce qui prouve la faible rugosité et la bonne organisation cristalline de la surface de GaAs au départ. Pour une durée d'exposition au flux de phosphore de 20 s, le diagramme RHEED est encore proche de celui de départ (figure IV-1b et IV-2b). Les périodicités double et quadruple sont toujours visibles. Toutefois, il faut noter que la raie 1/2 dans la direction [110] a disparu. Ceci indique une diminution de l'organisation cristalline en surface que l'on peut corréler avec la présence d'une faible quantité de phosphore détectée par XPS aux angles rasants (figure IV-3).

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP - GAAS



(a - 0 s)









(d - 75 s)



(e - 300 s)

;







CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP - GAAS



(a - 0 s)



(c - 60 s)



(b - 20 s)



(d - 75 s)



(e - 300 s)



(f - 600s)

Figure IV-2: Evolution du diagramme RHEED pour GaAs sous Phosphore (débit : 1 sccm PH₃), direction [110]

P 2p



<u>Figure IV-3</u> : Evolution du pic de cœur P 2p avec la durée d'exposition d'une surface de GaAs sous Phosphore (débit PH₃ : 1 sccm) à 500°C, angle polaire 25°, azimut [-110].

Les figures IV-1c et IV-2c sont obtenues pour une durée d'exposition de 60 s. On observe en RHEED une reconstruction (2x1) de la surface de l'échantillon et en XPS une forte augmentation de l'intensité du pic P2p par rapport à un temps d'exposition de 20 s, donc de la quantité de phosphore présente à la surface de l'échantillon (figure IV-3). Alors que les raies intermédiaires ont complètement disparu suivant [110], la périodicité double, quoique faible, est encore visible dans la direction [-110]. Elle ne disparaît définitivement que pour une

exposition au flux de phosphore de 75 s (figures IV-1d et IV-2d). Ces résultats, comme la transformation des traits en chevrons, en particulier dans la direction [110], indiquent le développement d'une rugosité à la surface de l'échantillon. Celle-ci est associée au remplacement des atomes d'arsenic par le phosphore ainsi que le suggère l'augmentation, progressive avec la durée d'exposition au flux de phosphore, de l'intensité du pic P 2p observé en XPS (figure IV-3). La disparition de la reconstruction quadruple avant la double met en évidence l'anisotropie de cette rugosité et souligne son développement plus précoce dans la direction [110] que [-110].

Lorsque la surface de GaAs est soumise plus longtemps au même flux de phosphore (300 ou 600 s), son évolution se poursuit avec, pour le diagramme RHEED, l'élargissement et le raccourcissement des traits dans la direction [-110] ainsi que l'apparition de points en chevron dans la direction [110] (figures IV-1 e,f et IV-2 e,f). Des résultats similaires ont déjà été observés et associés au développement de facettes (311) ou (411) à la surface de l'échantillon suite au remplacement des atomes d'arsenic par le phosphore [1,2]. Les spectres XPS du niveau P 2p montrent effectivement l'augmentation de la quantité de phosphore à la surface (figure IV-3) mais ne permettent pas de conclure sur la morphologie de celle-ci. C'est pourquoi immédiatement après sa sortie du système d'analyse, l'échantillon maintenu pendant 600 s sous phosphore a été analysé en microscopie à force atomique. Ceci a permis d'observer une rugosité moyenne de la surface très faible (4 Å environ) sans trous supérieurs à 15 Å. La surface de l'échantillon, relativement plate, présente toutefois une ondulation à longue distance avec des maxima allongés suivant la direction [110]. Ces observations sont compatibles avec l'idée du développement de facettes suivant des plans (311) ou (411).

Ces résultats mettent clairement en évidence le remplacement progressif d'atomes d'arsenic par des atomes de phosphore corrélé avec la disparition de la reconstruction de surface et l'apparition d'une rugosité anisotrope. Il se pose alors la question du profil de composition en élément V. Pour le déterminer, des mesures XPS angulaires ont été mises en œuvre. Tout d'abord, les diagrammes de diffraction de photoélectrons sur As 3d et P 2p renseignent sur la composition des premières monocouches, ensuite une analyse quantitative a été entreprise suivant la méthode exposée au chapitre II.

IV.1.2) Diffraction de photoélectrons

Pour les durées d'exposition au flux de phosphore de 60 s, 75 s, 300 s et 600 s, les variations d'intensité des pics XPS As 3d et P 2p en fonction de l'angle polaire ont été relevées dans l'azimut [-110]. Pour cela nous avons utilisé l'anode aluminium de la source standard, l'angle polaire varie de 25° à 100° par pas de 2.5°, l'angle d'acceptance de l'analyseur est fixé à +/- 2°. Les figures IV-4 pour le phosphore et IV-5 pour l'arsenic montrent les résultats de ces expériences. A titre de comparaison, les variations d'intensité obtenues avec les mêmes conditions expérimentales pour le pic P 2p dans InP ont été ajoutées à la figure IV-4 et celles pour As 3d dans GaAs à la figure IV-5. Pour InP (figure IV-4) comme pour GaAs (figure IV-5), les diagrammes de diffraction de photoélectrons sont semblables et présentent des maxima d'intensité pour des angles polaires de détection de 35°, 52 et 59°, 74° et 90°. Ce résultat, compte tenu du réseau cristallin de ces solides, est en accord avec une hypothèse de diffusion vers l'avant (figure IV-6) et les résultats publiés sur ces matériaux [3,4].

En fonction de la durée d'exposition de la surface de GaAs au flux de phosphore on constate des changements dans la diffraction des photoélectrons provenant tant du niveau P 2p que de As 3d. Après 60s, temps pour lequel la périodicité double de la reconstruction de surface n'a pas encore disparue au RHEED, l'intensité du niveau As 3d est à tous les angles proche de celle enregistrée pour GaAs tandis que l'intensité du pic P 2p présente une modulation de faible intensité vers 35° et peut-être de très faible intensité aux autres angles où des maxima sont attendus.

Ceci nous permet de conclure à partir de la figure IV-6 que la quantité de phosphore présente à la surface est essentiellement concentrée sur le premier et le deuxième plan d'élément V. Néanmoins il n'est pas totalement exclu que, même à ce stade de l'interaction, une faible quantité de phosphore ait diffusé en volume.

Pour un temps de 75 s où la reconstruction de surface initiale a totalement disparu en RHEED, on ne constate d'évolution notable des spectres de photodiffraction ni sur As 3d par rapport à GaAs ni sur P 2p. La modulation apparaît cependant légèrement plus prononcée à tous les angles où l'on attend des maxima.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



<u>Figure IV-4</u>: GaAs sous Phosphore (débit PH₃ : 1 sccm), à 500°C : évolution du diagramme de diffraction de photoélectrons sur P 2p dans l'azimut [-110] en fonction de la durée d'exposition.



As 3d

<u>Figure IV-5</u>: GaAs sous Phosphore (débit PH_3 : 1 sccm), à 500°C: évolution du diagramme de diffraction de photoélectrons sur As 3d dans l'azimut [-110] en fonction de la durée d'exposition.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



<u>Figure IV-6</u>: Positions des maxima d'intensité attendus en diffraction de photoélectrons dans un formalisme de diffusion vers l'avant pour un réseau zinc-blende tel que celui de GaAs ou InP et une analyse parallèlement à l'azimut [-110] et une direction de croissance [001].

Pour une durée d'exposition au flux de phosphore de 300 s, la modulation de l'intensité du pic P 2p est nettement plus prononcée à tous les angles où l'on attend des maxima. De plus, on observe un décalage du premier pic vers les angles rasants (32° plutôt que 35°). L'augmentation de la quantité de phosphore présente dans l'échantillon (figure IV-3) se traduit donc par une pénétration en volume d'atomes de phosphore. Pourtant la prédominance du pic à 32° indique que la majorité de ceux-ci sont concentrés sur les deux premiers plans d'élément V à la surface. Le décalage du pic à 35° vers les angles plus faibles suggère la formation d'une couche contrainte en extension dans le plan (001). En effet, ceci induit une diminution de la distance entre le deuxième plan d'élément V (plan émetteur) et le premier plan d'élément III (plan diffuseur), ce qui se traduit par un décalage du maximum d'intensité correspondant vers les angles plus rasants.

Pour la même durée d'exposition (300 s), on observe, pour la diffraction sur As 3d, une modification de la forme du pic à 35° avec l'apparition d'un épaulement aux angles rasants (figure IV-5). Celui-ci peut aussi s'expliquer par la formation à la surface de l'échantillon d'une couche contrainte de GaAsP où le phosphore serait majoritaire. L'absence d'évolution de la distance entre les maxima d'intensité observés au RHEED (figures IV-1 et IV-2) pour des temps d'exposition de 20 à 300s renforce l'hypothèse de la formation d'une couche contrainte en surface.

Pour une durée d'exposition plus longue (600 s), le décalage du maximum à 32° plutôt que 35° se confirme pour la diffraction sur P 2p, tandis que l'augmentation de la quantité de phosphore dans l'échantillon est soulignée par l'augmentation de la modulation avec des maxima de plus en plus affirmés à 74° et 90°. De la même façon, l'épaulement aux angles rasants sur le diagramme de diffraction d'As 3d, même s'il est moins visible, semble toujours présent.

En résumé, l'observation de la diffraction de photoélectrons sur As 3d et P 2p permet de mettre en évidence la pénétration progressive des atomes de phosphore sous la surface de l'échantillon. Au moment où la reconstruction disparaît définitivement au RHEED, le phosphore est majoritairement concentré sur les deux premiers plans d'élément V. Pour des expositions plus longues, il diffuse plus en profondeur en formant une couche contrainte de GaAsP en surface. Afin de mieux quantifier le profil de composition en élément V, nous avons effectué des mesures angulaires en polaire et azimut et appliqué la méthode développée au chapitre II.

IV.1.3) Profil de composition en élément V

Pour cette partie nous avons analysé un échantillon de GaAs maintenu 75 s sous un flux de phosphore à 500°C. La figure IV-7a montre l'évolution du rapport d'intensité As3d/P2p en fonction du sinus de l'angle polaire. Afin d'ajuster les points expérimentaux, il est nécessaire de choisir un modèle de profil de composition. Les résultats de RHEED et de diffraction de photoélectrons vont guider le choix. En effet, ils mettent en évidence une faible pénétration du phosphore dans le GaAs pour une exposition de 75 s. Il faut donc choisir un profil de composition permettant une décroissance rapide de la composition en phosphore de la surface vers le volume.

Il serait possible d'employer un modèle avec des zones de composition constante. Dans le cas étudié, une zone ne suffit pas pour rendre compte correctement des résultats expérimentaux tandis que dans un modèle à deux ou trois zones, l'épaisseur de chacune d'entre elles est de l'ordre de la monocouche. La précision de la détermination semble limitée par la faible épaisseur de chaque zone comparée à la profondeur d'échappement des photoélectrons As 3d et P 2p (≈ 25 Å). Aussi, nous avons préféré choisir un profil de composition en phosphore décroissant suivant une loi exponentielle.

Dans ce cas, seuls deux paramètres d'ajustement sont nécessaires : la concentration de phosphore en surface et la longueur caractéristique de décroissance. Avec un modèle de ce type, le meilleur ajustement entre les points expérimentaux et la simulation (figure IV-7a) est obtenu pour une composition 70 % P et 30 % As en surface et une longueur de décroissance de 1.7 monocouches. Ceci conduit au profil de concentration en phosphore représenté figure IV-7b. Ce profil souligne la forte présence en phosphore sur les deux premiers plans d'élément V (70 % puis 40 %) puis une décroissance rapide de sa concentration. Ces résultats s'accordent avec ceux de diffraction de photoélectrons qui concluaient à la présence d'atomes de phosphore principalement sur les deux premiers plans.

En procédant de la même manière sur les échantillons maintenus plus longtemps sous flux de phosphore, l'ajustement entre expérience et simulation n'est obtenu qu'en supposant la formation d'une monocouche de GaP en surface et des longueurs de décroissance de 2 et 3 monocouches respectivement à 300 s et 600 s. On peut alors estimer qu'il y a une concentration non négligeable de phosphore sur 4 à 6 monocouches à la surface du GaAs.



^(b) Profil de composition en phosphore



<u>Figure IV-7</u>: Détermination du profil de composition en élément V pour GaAs sous Phosphore (débit PH₃ : 1 sccm, durée exposition : 75 s) par XPS angulaire et ajustement : (a) Résultats expérimentaux et simulation, (b) Profil de composition utilisé dans la simulation.

IV.1.4) Conclusion

L'ensemble des résultats de RHEED, de diffraction de photoélectrons et de mesures angulaires en XPS permet de décrire l'interaction entre un flux de phosphore et une surface de GaAs. A 500°C pour un débit d'1 sccm de PH₃, une durée d'exposition de 20 s n'entraîne quasiment aucune modification de la surface de GaAs. La reconstruction (2x4) est toujours visible au RHEED et très peu d'atomes de phosphore sont présents à la surface. Peu à peu la surface se modifie ce qui se traduit par la disparition d'abord de la périodicité quadruple au bout de 60 s puis de la double après 75 s. A ce moment, les atomes de phosphore sont majoritaires en surface et en même quantité que l'arsenic sur la deuxième monocouche tandis qu'un petit nombre a pénétré plus en profondeur dans le GaAs. Il s'ensuit la formation d'une couche contrainte de composition moyenne GaAs_{0.5}P_{0.5} sur deux ou trois monocouches à la surface.

Enfin pour des durées d'exposition plus longues au flux de phosphore, l'épaisseur de cette couche contrainte augmente jusqu'à 4 ou 5 monocouches, la première étant très proche de GaP. Il apparaît alors au RHEED des points en chevron, signes du développement d'une rugosité dont l'existence est confirmée par microscopie à force atomique. Des observations similaires ont été associées au développement de facettes selon des plans réticulaires du type (311) ou (411) ce qui constitue un moyen de relaxer la contrainte [1,2].

Les résultats de cette partie montrent que pour un temps suffisamment long le remplacement de l'arsenic par le phosphore est effectif à la surface de GaAs. Néanmoins, il faut environ 1 minute pour obtenir une dégradation significative de la surface de GaAs sous flux de phosphore. Or, cette durée est très supérieure à celles de quelques secondes typiquement utilisées lors du passage de GaAs à GaInP en EJM. Aussi, il semble que l'échange As / P ne soit pas très actif à cette interface sauf à supposer un effet important lié à la présence d'un flux d'éléments III. Une réponse à cette hypothèse réside dans la caractérisation de l'interface GaInP sur GaAs en cherchant à séparer les effets intrinsèques de ceux liés au dispositif expérimental.

IV.2) Etude de l'interface GaInP sur GaAs IV.2.1) Couches épaisses de GaInP déposées sur GaAs

La croissance de l'ensemble des échantillons de GaInP analysés dans cette partie a été réalisée dans le réacteur d'épitaxie par jets moléculaires à sources gaz présenté au chapitre II. Des conditions de croissance semblables ont été utilisées pour tous les échantillons. La désoxydation des substrats GaAs (001) prêts à l'emploi par recuit jusqu'à 660°C sous un flux d'arsenic est suivie par la croissance d'une couche tampon de 1000 à 2000 Å de GaAs à une température de 580 à 600°C. Une reconstruction (2x4) de la surface de l'échantillon est observée au RHEED. La température du substrat est descendue pendant la fin de la croissance de la couche tampon puis stabilisée à 500°C sous flux d'arsenic. Ceci n'entraîne pas de modification de la reconstruction de surface. Le passage de GaAs à Ga_{0.5}In_{0.5}P se fait en commutant l'arsine dans la ligne d'évent puis, après deux secondes de purge, la phosphine de l'évent dans le cracker. Simultanément, on ouvre les caches des cellules d'indium et de gallium. Une reconstruction (2x1) est observée au RHEED dès le début de la croissance de Ga_{0.5}In_{0.5}P. Elle évolue en arrêt de croissance vers une (2x4) diffuse.

La composition et la vitesse de croissance de GaInP sont calibrées régulièrement par la mesure de la période des oscillations de l'intensité RHEED dans GaAs et InP. Les spectres de double diffraction de rayons X, obtenus pour des épaisseurs de 5000 à 6000 Å de $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ épitaxiées sur GaAs, laissent apparaître une contrainte inférieure à 1 x 10^{-3} . Ceux de photoluminescence à 10 K présentent un pic à 1.96 eV et une largeur à mi-hauteur de 15 meV (figure IV-8) en bon accord avec les valeurs publiées [5-8]. Ces deux résultats confirment les mesures de vitesse et de composition et prouvent la bonne qualité cristalline du GaInP obtenu dans notre réacteur EJM.



5000 Å GalnP sur GaAs

<u>Figure IV-8 :</u> Spectre de photoluminescence à 10 K pour un échantillon massif de GaInP.

a) Mise en évidence expérimentale de la présence d'arsenic dans GaInP

La figure IV-9 présente, pour des échantillons comportant différentes épaisseurs de $Ga_{0.5}In_{0.5}P$, les spectres XPS des niveaux 2p3/2 et 3d de l'arsenic obtenus en utilisant la source Al K α monochromatisée pour un angle polaire de détection de 45° et une analyse parallèle à la direction [-110]. Elle met en évidence la présence d'arsenic en surface du GaInP quelle que soit l'épaisseur déposée sur GaAs (jusqu'à 5000 Å).

Les niveaux de cœur 2p3/2 et 3d de l'arsenic ont des énergies de liaison très différentes. Il en est de même des épaisseurs effectivement sondées auxquelles ils correspondent. Ainsi, le pic As 2p3/2 est-il beaucoup plus sensible à la surface que As 3d. La table IV-1 donne l'évolution de l'intensité des pics As 2p3/2 et As 3d référencés par rapport à GaAs (2x4) en fonction de l'épaisseur de la couche de GaInP épitaxiée. Les spectres de référence sur l'échantillon GaAs (2x4) ont été présentés au chapitre II lors de la détermination des standards d'intensité.

On voit immédiatement à la table IV-1 que les rapports pour As 2p3/2 et As 3d commencent par diminuer lorsque l'épaisseur de GaInP déposée augmente, puis, se stabilisent à partir de 200 Å. Ceci indique que la quantité d'arsenic incorporée dans l'épaisseur effectivement sondée par ces deux pics décroît jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche de GaInP atteigne 200 Å. De plus, on remarque que, pour des épaisseurs déposées supérieures ou égales à 100 Å, l'intensité du pic As 2p3/2 référencée par rapport à GaAs (2x4) est très supérieure à celle du pic As 3d. On peut en conclure que l'arsenic n'est pas incorporé de façon homogène dans la couche de GaInP. Comme la profondeur d'échappement des photoélectrons provenant du niveau As 2p3/2 est beaucoup plus faible que pour As 3d, on en déduit que la surface présente un enrichissement en arsenic par rapport au volume. Ces résultats ouvrent la question du profil de concentration en arsenic depuis l'interface GaInP sur GaAs jusqu'à la surface.

Epaisseur de GaInP	As 2p3/2 (GaInP) /	As 3d (GaInP) /
	As 2p3/2 (GaAs 2x4)	As 3d (GaAs 2x4)
50 Å	0.196	0.243
100 Å	0.130	0.079
200 Å	0.100	0.044
3000 Å	0.107	0.041

<u>Table IV-1</u>: Intensités des pics As 2p3/2 et As 3d en fonction de l'épaisseur de GaInP référencés par rapport à As 2p3/2 et As 3d dans GaAs.


<u>Figure IV-9</u>: Evolution des spectres XPS des niveaux As 2p3/2 (a) et As 3d (b) en fonction de l'épaisseur de GaInP déposée sur GaAs.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS

Un premier élément de réponse est fourni par la diffraction de photoélectrons obtenue sur un échantillon de 5000 Å de GaInP sur GaAs (figure IV-10). Pour cette expérience nous avons utilisé la raie Ka de l'anode aluminium de la source standard, le demi angle d'acceptance de l'analyseur a été réglé à 2° ce qui donne une surface d'échantillon effectivement analysée de 2 mm. Nous avons choisi d'enregistrer les variations d'intensité des pics As 3d et P 2p en fonction de l'angle polaire, l'azimut d'analyse étant toujours le même (direction [010]). L'angle polaire varie de 25° à 100° par pas de 2.5°. Enfin les intensités des pics As 3d et P 2p ont été normalisées à leur maximum pour faciliter la lecture de la figure IV-10.



1.1

5000 Å GalnP sur GaAs



Figure IV-10: Diffraction de photoélectrons (As 3d et P 2p) pour un échantillon comportant 5000 Å de GaInP sur GaAs (source standard Al Ka, demi angle d'acceptance 2°, azimut [010]).

L'intensité du pic P 2p présente une forte modulation (de l'ordre de 40 à 50 %) en fonction de l'angle polaire avec en particulier des maxima à 45°, 72° et 90°. Compte-tenu du réseau cristallin et de l'orientation de l'échantillon lors de cette analyse, ces maxima d'intensité peuvent être associés à des axes inter-atomiques reliant un émetteur et un diffuseur (figure IV-11). Ce résultat est conforme à l'hypothèse de diffusion vers l'avant valable pour des photoélectrons d'énergie cinétique supérieure à 1000 eV [9].



<u>Figure IV-11 :</u> Angles polaires correspondant à des maxima d'intensité en diffraction de photoélectrons dans un formalisme de diffusion vers l'avant pour un réseau zinc-blende de paramètre de maille a, une analyse parallèlement à l'azimut [010] et une direction de croissance [001].

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS

L'intensité du pic As 3d décroît régulièrement lorsque l'angle polaire d'analyse varie de 25 à 90°. Ceci confirme la répartition inhomogène de l'arsenic dans le GaInP et sa plus forte concentration en surface qu'en volume. De plus, au contraire de celle du niveau 2p du phosphore, l'intensité du pic As 3d ne présente, en fonction de l'angle polaire, qu'une très faible modulation (inférieure à 10 %). Celle-ci est du même ordre de grandeur que la précision de l'expérience pour ce pic de faible intensité. On ne peut donc pas distinguer d'effet de diffraction de photoélectrons sur le pic As 3d. Les atomes d'arsenic sont donc concentrés sur le premier plan à la surface de GaInP. En effet, si une quantité non négligeable de ces atomes se situait sur la deuxième monocouche, des pics de diffraction apparaîtraient à 45° et 72°, puis à 90° pour une présence d'arsenic sur la troisième monocouche. Afin de mieux décrire le profil de concentration en arsenic, nous allons, dans un premier temps, estimer la composition du plan de surface par référence à GaAs (2x4).

Pour ce faire, conformément aux résultats de photodiffraction sur As 3d, nous choisissons un modèle où l'arsenic n'est présent que sur le plan de surface. La concentration en As de ce plan est alors simplement donnée par le rapport :

$$C_{As} = I(As,GaInP) / I_0(As,GaAs 2x4)$$
(IV-1)

où $I_0(As,GaAs 2x4)$ représente la contribution au signal total de l'arsenic présent sur le plan de surface de GaAs (2x4) en supposant que GaInP a une reconstruction de surface comportant le même taux de couverture en élément V que GaAs (2x4). Or, $I_0(As,GaAs 2x4)$ apparaît dans la relation :

$$I(As,GaAs 2x4) = I_0(As,GaAs 2x4) [0.75 + exp(-d / \lambda sin \theta) + exp(-2d / \lambda sin \theta) + + exp(-nd / \lambda sin \theta) + ...] (IV-2)$$

où : d est la distance entre deux plans successifs d'arsenic dans GaAs, λ la profondeur d'échappement, θ l'angle polaire de détection et I(As,GaAs 2x4) le signal total en As mesuré sur GaAs (2x4). Cette relation suppose que le taux de couverture en As d'une surface GaAs (2x4) est de 0.75 monocouche en accord avec les résultats publiés [10-12].

L'équation (IV-2) se transforme en :

 $I(As,GaAs 2x4) = I_0(As,GaAs 2x4) (0.75 + exp(-d / \lambda \sin \theta) / [1 - exp(-d / \lambda \sin \theta)]$ (IV-2')

En utilisant les intensités des spectres de référence pour As 2p3/2 et As 3d sur GaAs (2x4) présentés précédemment et la relation (IV-2'), on calcule I₀(As,GaAs 2x4) pour ces deux niveaux de cœur. Puis, à partir de ces valeurs et de la relation (IV-1), la figure IV-12 donne l'évolution de la quantité d'arsenic présente sur le plan de surface d'une couche de GaInP en fonction de l'épaisseur de celle-ci. Les segments de droite ont été ajoutés uniquement pour améliorer la lisibilité de la figure IV-12.

Evolution de la quantité d'As en surface des phosphures



<u>Figure IV-12</u>: Evolution de la concentration en arsenic (estimée à partir de As 2p3/2 ou As 3d) du plan de surface de GaInP et AlInP en fonction de l'épaisseur déposée pour différentes températures de croissance.

L'estimation de la concentration de surface en arsenic à partir du niveau As 3d est à toutes les épaisseurs supérieure à celle du niveau As 2p3/2. Deux raisons expliquent cette constatation. Le signal du pic As 3d est beaucoup moins intense que celui du pic As 2p3/2 et la précision de la mesure est donc plus faible. De plus, compte tenu des profondeurs d'échappement, le niveau As 3d sonde des épaisseurs beaucoup plus grandes que As 2p3/2. Il est donc sensible à l'arsenic incorporé en volume. Même s'il n'y en a qu'une faible quantité dans chaque plan, la contribution au signal d'une épaisseur de plusieurs dizaines d'angströms peut être conséquente d'où une concentration de surface plus grande pour As 3d que pour As 2p3/2 dans les limites de notre modèle. Cette explication est confortée par la réduction de l'écart entre les deux estimations aux plus fortes épaisseurs.

A la figure IV-12, on remarque que la concentration de surface en arsenic commence par décroître lorsque l'épaisseur de GaInP augmente puis se stabilise à une valeur de 0.15 mc environ. Cette concentration est atteinte pour une épaisseur de 200 Å et ne varie plus pour des couches plus épaisses. Dans le cas de GaInP, ce résultat semble peu dépendant d'une diminution de la température de croissance de 500°C à 450°C. De plus, on constate peu de différence entre GaInP et AlInP dans cette même gamme de température. Il faut toutefois noter que les largeurs à mi-hauteur des pics As 2p3/2 et As 3d sont respectivement de 1.45 eV et 1.25 eV en moyenne dans les échantillons de GaInP contre 1.20 eV et 1.15 eV dans GaAs (2x4). Ceci suggère l'existence de deux environnements chimiques différents pour l'arsenic en surface des phosphures. La déconvolution des pics As 3d et As 2p3/2 devrait permettre de séparer et distinguer ces différents environnements chimiques. Cependant, du fait de la faible intensité des pics sur ces couches épaisses, le rapport signal sur bruit est faible ce qui rend la décomposition hasardeuse. C'est pourquoi, nous ne procéderons de cette manière que pour des couches plus fines pour lesquelles le signal est plus intense.

Cette dernière observation montre les limites de la méthode de quantification utilisée. Néanmoins, à ce stade de la présentation des résultats, on considère que la quantification de l'As sur le plan de surface donnant une concentration de 15 % pour des épaisseurs supérieures à 200 Å est une estimation suffisante pour la discussion des phénomènes conduisant à ce résultat.

b) Discussion

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence d'arsenic en surface des phosphures. Il peut s'agir d'une incorporation continue d'arsenic dans GaInP liée au dispositif expérimental : fuite sur la ligne d'arsine vers l'injecteur ou pression résiduelle d'arsenic importante dans le réacteur tout au long de la croissance. Une seconde explication consiste à supposer que la présence d'arsenic en surface du phosphure est due à l'adsorption des atomes de cet élément lors de la descente en température de l'échantillon dans le réacteur d'EJM. Cet effet est d'autant plus important que la pression résiduelle d'arsenic dans le réacteur est forte au moment de la descente en température. Enfin, on peut envisager une interdiffusion à l'interface GaInP sur GaAs suivie d'un phénomène de ségrégation de l'arsenic pendant la croissance de GaInP. Ce mécanisme, intrinsèque au système de matériaux, peut être entretenu par la pression résiduelle en arsenic ou une fuite d'arsenie.

En cas de fuite continue et importante d'arsenic tout au long de la croissance du phosphure, on obtiendrait un quaternaire GaInAsP au lieu du ternaire GaInP. Celui-ci ne pourrait pas à la fois être en accord de maille sur GaAs et présenter la même largeur de bande interdite que GaInP. Or, en combinant des mesures de diffraction X et de photoluminescence sur des couches de 5000 à 6000 Å de GaInP, nous avons observé une largeur de bande interdite de 1.96 eV en accord avec d'autres mesures [5-8] et l'accord de maille entre la couche de phosphure et le substrat de GaAs. Ceci permet de conclure que, s'il existe un flux d'arsenic tout au long de la croissance, il est très faible par rapport à celui du phosphore. En effet, compte tenu de la sensibilité à la composition de la position des pics de photoluminescence et de diffraction de rayons X, la concentration d'As incorporé dans chaque monocouche est au maximum de l'ordre d'un pour cent d'après les résultats exposés cidessus. De plus, une fuite continue d'arsine ou un effet de la pression résiduelle dans le réacteur entraîneraient une composition d'arsenic homogène en épaisseur ou lentement décroissante. Or, les résultats XPS ont, à travers les diagrammes de diffraction de photoélectrons et l'analyse de l'intensité des pics As 2p3/2 et As 3d, mis en évidence un enrichissement de la surface en arsenic.

La première hypothèse émise pour expliquer la présence d'arsenic en surface de couches épaisses de GaInP semble donc devoir être rejetée. Néanmoins, afin de tester l'influence de la pression résiduelle en arsenic dans le réacteur, nous avons épitaxié une couche de 3000 Å d'InP immédiatement après la croissance d'un échantillon épais de GaInAs.

Pour cette expérience, les conditions de pression dans le réacteur EJM sont comparables à celles observées lors de la croissance de couches épaisses de GaInP sur GaAs. Le spectre noté « InP (avant) » à la figure IV-13 est celui du niveau As 2p3/2 de cet échantillon. On peut remarquer que son intensité est très inférieure à celle du même pic sur un échantillon de 5000 Å de GaInP sur GaAs. Comme la profondeur d'échappement des photoélectrons provenant du niveau As 2p3/2 est faible, on en déduit que la concentration de surface en arsenic est beaucoup plus forte dans l'échantillon de GaInP que dans celui d'InP. L'effet de la pression résiduelle d'arsenic dans le réacteur n'est donc pas prépondérant sur la composition de surface. On peut ainsi rejeter définitivement la première hypothèse puisque nos résultats expérimentaux montrent que ni une fuite continue d'arsine, ni la pression résiduelle d'arsenic ne sont la cause de la présence de 15 % d'As sur le plan de surface de couches épaisses (supérieures à 200 Å) de GaInP épitaxiées à 500°C sur GaAs.

Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse d'une adsorption d'arsenic lors du refroidissement de l'échantillon, nous avons maintenu l'échantillon comportant 3000 Å d'InP à basse température (100 à 200°C) pendant 15 minutes dans le réacteur EJM immédiatement après la croissance d'un échantillon de GaAs. L'analyse XPS révèle une augmentation de la quantité d'arsenic présente en surface (figure IV-13, spectre noté « InP après »), mais celle-ci reste très inférieure (surface du pic environ 15 fois moindre) à celle détectée après la croissance de 5000Å de GaInP sur GaAs à 500°C. En intégrant la surface des trois spectres de la figure IV-13, on remarque que la quantité d'arsenic en surface d'InP après passage 15 minutes à basse température dans le réacteur EJM est à peu près le double de celle observée avant. De ce fait, on peut estimer que l'adsorption d'arsenic au cours du refroidissement après croissance contribue pour environ 3% à la quantité d'arsenic détectée en surface des couches épaisses de GaInP sur GaAs, soit un taux de couverture d'environ 0.005 monocouches d'As. On peut donc écarter l'hypothèse d'une adsorption importante d'arsenic à la surface de GaInP lors de la descente en température après croissance dans le bâti EJM.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS

As 2p3/2



<u>Figure IV-13</u>: Spectres XPS du niveau As 2p3/2 pour un échantillon d'InP avant et après un passage de 15 minutes dans le réacteur EJM à 100°C et un échantillon comportant 5000 Å GaInP sur GaAs (croissance à 500°C); les spectres ont été décalés en énergie pour aligner les maxima.

Comme ni une fuite d'arsenic, ni la pression résiduelle dans le réacteur tant au cours de la croissance que pendant le refroidissement de l'échantillon ne peuvent être invoquées pour expliquer la présence d'arsenic en surface de couches épaisses de GaInP épitaxiées sur GaAs, seule la troisième hypothèse, un mécanisme de ségrégation, peut être envisagée. En effet, les résultats présentés mettent en évidence un enrichissement en arsenic de la surface par rapport au volume et conduisent à supposer un phénomène de ségrégation de l'arsenic par rapport au phosphore dans GaInP. Ce phénomène peut être rapproché de celui de ségrégation de l'indium par rapport au gallium et à l'aluminium dans les semi-conducteurs III-V présenté et modélisé au chapitre III. Le parallélisme entre la ségrégation de l'arsenic et celle des éléments III peut être poursuivi jusque dans les causes du phénomène. Ainsi, comme l'indium pour les éléments III, l'arsenic est l'élément V le moins fortement lié aux III dans le système de matériaux étudié.

Du point de vue des phénomènes de ségrégation, la croissance de GaInP sur GaAs est analogue à celle de GaAs sur GaInAs, c'est-à-dire le cas ou la concentration nominale d'élément ségrégeant est nulle dans la couche superficielle. Tous les modèles prédisent alors une décroissance de la quantité d'élément ségrégeant en surface avec une « rapidité » dépendant des paramètres du modèle (taux d'échange, énergie de ségrégation ou hauteur des barrières d'échange et de contre-échange). Or la ségrégation de l'arsenic dans GaInP ne semble pas suivre cette loi puisque la composition de la surface du phosphure n'évolue plus dès lors que l'épaisseur déposée dépasse 200 Å (figure IV-12). De plus, une température de croissance de 500°C est supérieure à celle de sublimation congruente de GaInP et GaInAs. Aussi, la réévaporation des éléments V (As et P) en cours de croissance est non négligeable. Ceci constitue une différence importante avec les éléments III et rend l'emploi des modèles de ségrégation plus difficile sauf si l'on tient compte de la réévaporation. Or le flux d'éléments V en contact avec la surface en croissance n'est composé normalement que de phosphore. La réévaporation de l'arsenic devrait conduire à l'obtention d'une surface ne contenant que du phosphore pour des temps de croissance suffisamment longs (par exemple au bout de 1000 secondes pour un coefficient de réévaporation de 1 pour 1000, une vitesse de croissance de 1 monocouche par seconde et en supposant un coefficient d'échange de 1).

L'absence d'évolution de la composition de surface du phosphure dès que l'épaisseur déposée dépasse 200 Å semble en contradiction avec l'hypothèse d'une ségrégation de l'arsenic surtout en présence de réévaporation. Pour lever ces contradictions deux explications peuvent être avancées. La première est de supposer que le phénomène d'échange conduisant à la ségrégation de l'arsenic en surface des phosphures conduit à un gain d'énergie très important pour le système pour une certaine composition de la surface. Ceci, si l'on utilise un modèle à l'équilibre thermodynamique dont les hypothèses ne sont pas forcément vérifiées mais qui a l'avantage de la simplicité puisqu'il n'utilise qu'un seul paramètre et décrit bien les tendances, correspond à faire l'hypothèse d'une énergie de ségrégation très importante dès lors que la composition d'arsenic en surface est proche de 0.15 monocouche. La réévaporation des atomes d'arsenic induisant une diminution de cette concentration se traduit par une

augmentation de l'énergie totale du système et devient dès lors improbable. Cela revient à considérer qu'à partir d'une composition de 15 % à 20 % d'As sur le plan de surface, les atomes de cet élément subissent un effet surfactant stabilisant le phosphure. Cette première explication nécessite une énergie de ségrégation de 0.5 à 0.6 eV pour conserver les 0.15 monocouche d'As en surface de 5000 Å de GaInP. Avec de telles valeurs d'énergie de ségrégation, la concentration d'As en surface devrait être de 80 à 90 % pour des épaisseurs entre 50 et 100 Å, ce qui est très loin de nos résultats expérimentaux mais pas contradictoire avec une réévaporation importante pour des taux de couverture en As supérieurs à 0.15. Cette première hypothèse paraît cependant assez peu probable du fait de la valeur de l'énergie de ségrégation très importante par rapport aux énergies de liaison dans les semi-conducteurs III-V (1/4 à 1/3) et en tout cas beaucoup plus forte que celles généralement déterminées dans des problèmes similaires [13-15].

Une seconde explication possible consiste à supposer l'existence d'un flux continu et constant ou lentement décroissant d'arsenic. Celui-ci serait dû à un effet mémoire du dispositif expérimental. Il pourrait s'agir par exemple d'un mélange des gaz (arsine et phosphine) dans le cracker ou la ligne d'évent ou encore d'une pression résiduelle d'arsenic très lentement décroissante et induisant l'incorporation d'une faible quantité d'As à chaque monocouche. Dans ce cas, si un état stationnaire est atteint au bout de 200 Å, alors la concentration d'arsenic en surface n'évolue plus tant que le flux nominal ne diminue pas sensiblement. De cette manière, il est possible d'obtenir une composition de 15 % à 20 % d'As en surface à 200 comme à 5000 Å pour une énergie de ségrégation de 0.3 eV environ et une quantité d'arsenic incorporé constante de l'ordre de 0.1 % par monocouche. D'autres couples de valeurs permettent une prise en compte des résultats expérimentaux en considérant par exemple une diminution de l'énergie de ségrégation et une augmentation du flux d'As incorporé. La réévaporation des éléments V en surface impose que le flux réel d'As soit supérieur à celui effectivement incorporé à chaque monocouche. Cette explication n'entre en contradiction avec aucun des résultats expérimentaux présentés précédemment. Elle permet même de décrire plus facilement la courbe d'évolution de la quantité d'As en surface de GaInP (figure IV-12) que la première explication. De ce fait, elle paraît plus plausible et est renforcée par les ordres de grandeur tant de l'énergie de ségrégation que du flux d'As.

Cependant, la combinaison d'un phénomène de ségrégation avec un faible flux continu d'arsenic impose un excès d'arsenic dans les phosphures. Pour un flux très faible, l'excès n'est que difficilement détectable par XPS. Toutefois, si le flux d'As est décroissant au cours du temps, il est maximum dans les premières monocouches après l'interface. Ceci peut se traduire par un excès d'As plus important que quelques pourcents. Celui-ci doit pouvoir être mis en évidence en déterminant les profils de composition en élément V à l'interface GaInP sur GaAs par la méthode d'analyse des variations angulaires de l'intensité des pics XPS présentée au chapitre II.

c) Profil de composition en arsenic à l'interface GaInP / GaAs

La figure IV-14a présente l'évolution du rapport d'intensité As 3d / P 2p enregistrée sur une couche comportant 17 monocouches de GaInP sur GaAs. La température de croissance de cet échantillon est de 500°C, l'analyse est effectuée, en utilisant l'anode en aluminium de la source standard comme source de photons, parallèlement à l'azimut [-110]. La dispersion sur les points expérimentaux est due à la fois à l'incertitude expérimentale et à des effets résiduels de diffraction que le rapport As 3d / P 2p, pris dans un seul azimut, ne supprime pas totalement.

En plus des données expérimentales, on a représenté à la figure IV-14a l'évolution en fonction de l'angle polaire d'analyse du rapport d'intensité As 3d / P 2p calculé pour différents profils de composition (figure IV-14b). La comparaison entre les points expérimentaux et la simulation obtenue en supposant l'interface GaInP sur GaAs abrupte montre que cette hypothèse n'est pas correcte. De plus, comme dans ce cas le rapport d'intensité mesuré est toujours supérieur à celui calculé, on peut immédiatement conclure que de l'arsenic est incorporé dans le phosphure.

Une forte amélioration de l'accord entre expérience et simulation est obtenue en utilisant un profil de composition en arsenic dérivé d'un modèle de ségrégation. Pour des raisons de simplicité, un modèle à l'équilibre thermodynamique ne comportant qu'un seul paramètre à été utilisé pour la simulation. Pour une énergie de ségrégation de 0.27 eV, l'accord est satisfaisant aux angles rasants mais la simulation sous-estime le rapport As 3d / P 2p pour les angles proches de la normale. Le profil de composition en arsenic déterminé avec le modèle de ségrégation prévoit une concentration d'arsenic en surface de 45 %. Ce résultat est assez proche des mesures présentées à la figure IV-12.

Le modèle de ségrégation utilisé décrit donc correctement le profil de composition en arsenic sur les premières monocouches à la surface de GaInP. Par contre, ce modèle est incapable de décrire le profil de composition en élément V à l'interface GaInP / GaAs. La concentration en arsenic doit être beaucoup plus importante dans les premières monocouches de phosphure déposées sur GaAs que celle prévue par le modèle de ségrégation utilisé. De plus, ni la réévaporation, ni l'existence d'un flux d'arsenic n'ont été pris en compte dans la simulation. Ceci tend à rendre très subjective la valeur de l'énergie de ségrégation. En effet, on peut estimer que 0.27 eV constitue une limite basse du fait de la réévaporation. Au contraire un flux continu d'arsenic implique une diminution de cette valeur.

Pour prendre en compte ces deux effets il est nécessaire d'ajouter plusieurs paramètres au modèle. Leur détermination, ou tout du moins l'unicité du résultat, en devient hasardeuse. C'est pourquoi pour obtenir un bon accord entre simulation et expérience il a fallu renoncer à utiliser des profils de concentration dérivés d'une modélisation de la croissance. On a donc, selon les critères exposés au chapitre II, choisi un modèle statique des concentrations en arsenic et phosphore dans l'échantillon comportant trois zones de composition constante.

Le modèle à trois zones présenté à la figure IV-14 est celui donnant le meilleur accord entre l'expérience et le calcul du rapport d'intensité As 3d / P 2p. En fait, plusieurs modèles comportant trois zones de composition constante correspondent sensiblement au même écart entre expérience et simulation. Les résultats précédemment exposés ont permis de choisir parmi eux. Ainsi, compte tenu de la diffraction (figure IV-10) et du bon accord entre expérience et calcul pour le modèle de ségrégation aux angles rasants, une zone d'une monocouche avec une concentration d'arsenic de 40 à 50 % semble s'imposer pour décrire la surface de l'échantillon. Avec cette condition, seuls des modèles comportant une seconde zone sans arsenic épaisse de 12 monocouches et une troisième avec une composition d'arsenic de 60 à 70 % sur 5 à 6 monocouches permettent d'obtenir un accord satisfaisant entre simulation et expérience.

Un tel profil confirme l'hypothèse d'un phénomène de ségrégation de l'arsenic mais met aussi en évidence un excès d'arsenic par rapport au profil de composition nominal. Cet excès ne peut être dû qu'à un effet du dispositif expérimental (effet mémoire) qui malheureusement, compte tenu de l'épaisseur de l'échantillon et des profondeurs d'échappement des niveaux As 3d et P 2p, masque une possible interdiffusion As / P intrinsèque à l'interface GaInP / GaAs.

146

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS

(a)



(b) Profil de composition en arsenic



<u>Figure IV-14 :</u> Comparaison entre simulation et expérience pour les mesures angulaires en XPS sur 50 Å GaInP / GaAs (a) pour différents profils de composition à l'interface (b).

En effet, malgré l'excès d'arsenic et le caractère trop strict des variations de composition de notre modèle, la concentration en arsenic n'atteint 1 que de 18 à 19 monocouches après la surface alors que 17 monocouches de GaInP ont été déposées. Il y a donc présence de phosphore sur une à deux monocouches dans le substrat et peut être plus compte tenu de la faible sensibilité à l'interface de notre expérience sur un échantillon aussi épais.

L'existence d'une interdiffusion entre arsenic et phosphore à faible échelle n'est pas complètement exclue mais elle est masquée par l'effet prépondérant que constitue l'incorporation, liée au dispositif expérimental, d'un excès d'As dans les premières monocouches de GaInP. Afin de séparer l'influence des effets expérimentaux de ceux intrinsèques au matériaux, il est indispensable de gagner en sensibilité dans la description de l'interface. Pour ce faire nous allons appliquer la méthode d'analyse angulaire présentée au chapitre II sur des interfaces GaInP sur GaAs peu enterrées (5 ou 10 monocouches).

IV.2.2) Interfaces GaInP sur GaAs peu enterrées

Pour cette partie, les échantillons analysés sont constitués d'une épaisseur de 5 ou 10 monocouches de GaInP épitaxiées sur une couche tampon de GaAs à une température de 300, 400 ou 500°C. Les conditions de croissance de la couche tampon de GaAs sont identiques à celles utilisés dans la partie précédente. Au contraire la séquence de commutation est différente. Au lieu d'une descente en température en cours de croissance et d'une purge de deux secondes, la température du substrat est abaissée en arrêt de croissance à 500°, 400° ou 300°C selon les échantillons. Dans tous les cas, cette interruption de croissance débute sous un flux d'arsenic puis sans flux d'élément V dès que la température est inférieure à 550°C. De cette manière une reconstruction de surface (2x4) est toujours observée au RHEED avant le début de la croissance de GaInP. Dès le début de l'épitaxie de GaInP, la reconstruction (2x4) disparaît pour faire place à une (2x1). Après dépot de 5 ou 10 monocouches, la consigne de température est immédiatement descendue. Dès que la température du substrat est inférieure à 450°C, la phosphine est envoyée dans la ligne d'évent. On observe alors de nouveau au RHEED une reconstruction (2x4) de la surface de l'échantillon. Celui-ci est ensuite transféré au système d'analyse.

a) Profil de concentration en éléments III à l'interface GaInP / GaAs

La détermination des profils de concentration en éléments III à l'interface GaInP sur GaAs se fait à partir des variations du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire d'analyse. Comme dans le cas de GaAs sur GaInAs, le rapport d'intensité est obtenu après déconvolution des pics selon la procédure exposée au chapitre III et la réalisation d'une moyenne en azimut. La figure IV-15 montre l'évolution en fonction du sinus de l'angle polaire d'analyse de ce rapport d'intensité pour des échantillons comportant 5 monocouches de GaInP sur GaAs et des températures de croissance de 400 et 500°C. Sur la même figure sont également reportées des simulations réalisées soit en supposant l'interface GaInP / GaAs abrupte pour les éléments III soit à partir du modèle de ségrégation à l'équilibre thermodynamique présenté au chapitre III en supposant une température de 500°C.

On remarque immédiatement que, pour une température de croissance de 400°C, les points expérimentaux sont très proches de la simulation pour une interface abrupte en éléments III. Il en est de même à 300°C, les résultats n'ont dans ce cas pas été ajoutés à la figure IV-15 pour ne pas diminuer sa lisibilité. A 500°C, la ségrégation de l'indium apparaît un peu plus effective et est prise en compte avec une énergie ségrégation de 0.1 eV, plutôt que 0.2 eV qui est la valeur communément admise pour la ségrégation de l'indium par rapport au gallium dans GaInAs [15,16]. Néanmoins pour des épaisseurs aussi faibles l'écart entre la simulation pour une interface abrupte et celle avec une énergie de ségrégation de 0.1 eV est à peine plus important que la dispersion des points expérimentaux.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



GaInP sur GaAs

<u>Figure IV-15</u>: Evolution du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 5 monocouches de GaInP sur GaAs et différentes températures de croissance.

Pour confirmer la tendance observée à la figure IV-15, nous avons analysé des échantillons comportant 10 monocouches de GaInP sur GaAs pour des températures de croissance de 400°C et 500°C (figure IV-16). Dans ce cas, l'écart entre la simulation pour une interface abrupte et celles obtenues avec des modèles de ségrégation de l'indium est plus important que précédemment. Que ce soit pour une température de croissance de 400°C ou 500°C, pour les angles voisins de la normale, les points expérimentaux sont très proches de la simulation supposant l'interface GaInP sur GaAs abrupte en éléments III. Aux angles rasants, ils s'en écartent un peu pour se rapprocher de la courbe traduisant une ségrégation de l'indium avec une énergie de 0.1 eV. Cette dernière remarque est davantage justifiée pour une température de croissance de 500°C que de 400°C. Enfin, tout comme à la figure IV-15, les points expérimentaux de la figure IV-16 sont très éloignés de la simulation obtenue avec un modèle de ségrégation à l'équilibre thermodynamique pour une température de 500°C et une énergie de 0.2 eV.

Ces résultats indiquent une très faible ségrégation de l'indium par rapport au gallium à l'interface GaInP sur GaAs pour toutes les températures de croissance jusqu'à 500°C. Cette conclusion est à rapprocher de la faible ségrégation de l'indium observée à l'interface GaInP sur GaAs pour une température de croissance de 550°C [17]. Le cas de GaInP est donc différent de celui de GaInAs où le phénomène de ségrégation bloqué cinétiquement à 400°C est effectif et proche de l'équilibre thermodynamique à 500°C et se traduit par une énergie de ségrégation de 0.2 eV environ. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer la différence entre GaInP et GaInAs : le rôle de la contrainte ou la différence des énergies de liaison.

Le plus souvent, les études sur la ségrégation ont porté sur l'interface entre GaInAs comportant moins de 20 % d'indium et GaAs. Dans ce cas, le ternaire est en compression sur le substrat et l'énergie élastique due à la contrainte peut être un moteur de la ségrégation [13]. Par contre, dans le cas de l'alliage GaInP en accord de maille avec GaAs, il n'y a pas d'énergie élastique pouvant augmenter la ségrégation de l'indium par rapport au gallium. Si cette explication ne peut pas être totalement rejetée, elle ne paraît pourtant pas prépondérante puisqu'il a été montré que la ségrégation de l'indium était aussi effective pour Ga_{0.47}In_{0.53}As sur InP que pour Ga_{0.8}In_{0.2}As sur GaAs [18-20]. Or, dans ce dernier cas, l'alliage est comme pour GaInP sur GaAs en accord de maille avec le substrat. Si la contrainte jouait un rôle prépondérant pour la ségrégation, elle devrait être fortement réduite dans le système GaInAs / InP par rapport à GaInAs / GaAs, ce qui n'est pas observé.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



GaInP sur GaAs

<u>Figure IV-16</u>: Evolution du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 10 monocouches de GaInP sur GaAs et différentes températures de croissance.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS

La seconde explication possible pour justifier la différence entre GaInP et GaInAs est la différence des énergies de liaison. En effet, dans le phosphure, les énergies des liaisons entre éléments III et V sont plus importantes que dans l'arséniure [14]. Or, selon notre modèle cinétique d'échange présenté au chapitre III, ces énergies de liaison sont les paramètres clés pour décrire le phénomène de ségrégation. Une augmentation des énergies de liaison rend les barrières du modèle à deux états plus hautes et donc plus difficiles à franchir à une température donnée. Ainsi, l'échange Ga / In effectif à 500°C dans GaInAs serait bloqué cinétiquement à cette même température dans GaInP. La ségrégation de l'indium par rapport au gallium dans GaInP ne pourrait être observée que pour des températures de croissance plus élevées, ce qui semble effectivement vérifié [17].

L'analyse angulaire en XPS mise en œuvre sur des échantillons comportant 5 ou 10 monocouches de GaInP épitaxiées sur GaAs a permis de mettre en évidence une quasi absence de ségrégation de l'indium par rapport au gallium jusqu'à des températures de croissance de 500°C dans GaInP. Ce résultat est très différent de la croissance de GaInAs (avec un faible taux d'In) sur GaAs ou même de Ga_{0.47}In_{0.53}As sur InP. Cette différence peut s'expliquer pour des températures de croissance inférieures à 500°C par un blocage cinétique de l'échange Ga / In dans le phosphure du fait d'énergies de liaison plus fortes que dans l'arséniure.

b) Profils de concentration en éléments V à l'interface GaInP / GaAs

Pour déterminer les profils de concentration en éléments V à l'interface GaInP sur GaAs, on a enregistré les variations d'intensité des pics de cœur As 3d et P 2p en fonction de l'angle polaire et de l'azimut d'analyse. Ces deux niveaux de cœur ont des énergies de liaison suffisamment proches pour que les épaisseurs sondées par les photoélectrons provenant de ces deux niveaux soient considérées comme égales. La figure IV-17 montre l'évolution en fonction du sinus de l'angle polaire d'analyse du rapport d'intensité As 3d / P 2p pour des échantillons comportant 5 monocouches de GaInP sur GaAs et des températures de croissance de 300, 400 et 500°C.

L'évolution du rapport d'intensité As 3d / P 2p n'est pas monotone avec la température de croissance. En effet, pour tous les angles polaires le rapport As 3d / P 2p augmente fortement lorsque la température de croissance passe de 300°C à 400°C puis diminue pour une croissance à 500°C. De plus, le rapport As 3d / P 2p est pour tous les angles polaires d'analyse

et toutes les températures de croissance très supérieur à celui calculé en supposant l'interface GaInP sur GaAs abrupte. Ceci indique la présence d'arsenic dans le GaInP en accord avec les résultats présentés précédemment. Pour rendre compte de ces observations plusieurs explications peuvent être envisagées.

On peut considérer l'interface GaInP sur GaAs diffuse mais sans excès d'arsenic dans les premières monocouches. Le mécanisme d'interdiffusion serait activé thermiquement de telle sorte qu'il soit peu efficace à 300°C, beaucoup plus à 400°C et compensé par la réévaporation des éléments V et donc de l'arsenic à 500°C. En particulier il pourrait s'agir d'un échange As / P conduisant à la ségrégation à la surface de l'arsenic. Comme cela apparaît sur la figure IV-17, un modèle de ségrégation avec une énergie suffisamment forte (Es = 0.4 eV) pour garantir un échange quasiment total à chaque monocouche permet d'obtenir un rapport As 3d / P 2p calculé proche de l'expérience pour une température de 300°C.

Cependant le même modèle avec $E_s = 0.4$ eV ne rend pas compte des résultats expérimentaux pour 400°C et 500°C. Or, avec une énergie de ségrégation de 0.4 eV, la concentration d'As de la monocouche de surface est très proche de 1. Une augmentation de Es n'ajoute quasiment pas d'As dans le phosphure. Aussi, le rapport expérimental As 3d / P 2p reste-il toujours très supérieur à la simulation à 400°C comme à 500°C.

Un simple modèle de ségrégation est donc incapable de décrire le profil de concentration à l'interface GaInP sur GaAs. Une autre hypothèse est celle d'une interdiffusion à plus longue échelle. Dans ce cas il est difficile d'établir un modèle simulant la croissance comme dans le cas de la ségrégation et prenant en compte l'influence de la température de croissance. C'est pourquoi, pour décrire nos échantillons comportant 5 monocouches de GaInP sur GaAs, il nous a fallu utiliser un modèle statique avec plusieurs zones, chacune de composition constante.

L'ajustement a été effectué à partir d'un modèle comportant trois zones. Les concentrations et les épaisseurs de chaque zone sont les paramètres d'ajustement. Ce type de modèle permet d'obtenir un ajustement correct entre une simulation et l'expérience à chaque température de croissance. Ainsi, on a représenté à la figure IV-17, la simulation donnant le meilleur accord avec l'expérience pour une température de croissance de 400°C. Le modèle utilisé est constitué d'une monocouche ne comportant que de l'arsenic en surface suivie de 2 monocouches avec 90% de P et 10% d'As puis 3 monocouches avec 50% d'As et 50% de P et enfin le substrat de GaAs (figure IV-18).

154



GalnP sur GaAs

<u>Figure IV-17</u>: Evolution du rapport d'intensité As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 5 monocouches de GaInP sur GaAs et différentes températures de croissance.



5 monocouches GalnP sur GaAs

<u>Figure IV-18</u>: Profils de concentration en arsenic pour un échantillon comportant 5 monocouche GaInP sur GaAs et une température de croissance de 400°C.

Le lien entre les modèles pour différentes températures de croissance est difficile à déduire des résultats. Par contre, un accord satisfaisant n'est obtenu qu'en supposant la présence d'arsenic dans les 5 ou 6 monocouches à la surface de l'échantillon. Il n'y a pas véritablement diffusion de phosphore dans le substrat mais au contraire un excès d'arsenic dans nos échantillons. Cet excès ne peut qu'être la conséquence d'un effet du dispositif expérimental. Aussi, si la non monotonie de l'évolution du rapport As 3d / P 2p avec la température de croissance peut encore être attribuée à l'existence de réévaporation des éléments V à 500°C, une autre explication est aussi plausible. L'effet du dispositif expérimental induisant la présence d'un excès d'arsenic dans les premières monocouches, s'il est effectif pour tous les échantillons, n'est pas forcément identique rendant de ce fait les résultats plus difficilement comparables.

b.1) Nature de l'excès d'arsenic observé

Une observation des spectres XPS du niveau As 2p3/2 obtenus avec la source X monochromatisée fournit une information intéressante. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic As 2p3/2 est beaucoup plus importante pour nos échantillons de GaInP / GaAs que dans GaAs : 1.4 à 1.7 eV au lieu de 1.15 à 1.2 eV. Il semble donc que l'arsenic présent dans nos échantillons de GaInP occupe des sites ayant au moins deux environnements chimiques différents. Comme la profondeur d'échappement des photoélectrons provenant du niveau As 2p3/2 est faible (4.5 Å), la sensibilité à la surface est importante. Aussi si les atomes d'arsenic occupant différents environnements chimiques ne sont pas situés à la même profondeur, les composantes du pic total vont varier avec l'angle polaire. On pourra ainsi distinguer un environnement chimique de surface d'un autre de volume.

La figure IV-19 présente la séparation en composantes distinctes du pic As 2p3/2 dans le cas d'un échantillon de 5 monocouches GaInP sur GaAs pour une température de croissance de 400°C et des angles polaires d'analyse de 25° (a), 45° (b) et 75° (c). Deux composantes doivent être utilisées pour obtenir un ajustement correct avec les points expérimentaux.

	5 mc GaInP	sur GaAs	à 400°C	Autres	échantillons	
Angle	Largeur des	Ecart	Rapport	Largeur des	Ecart	Rapport
Polaire	composantes		d'intensité	composantes		d'intensité
25°	1.25 eV	0.84 eV	0.61	1.25 eV	0.7 à 0.8 eV	0.22 à 0.32
45°	1.25 eV	0.84 eV	0.40	1.25 eV	0.7 à 0.8 eV	0.13 à 25
75°	1.25 eV	0.83 eV	0.27	1.25 eV	0.7 à 0.8 eV	0.1 à 0.2

Table IV-2 : Décomposition du pic As 2p3/2 en deux composantes pour des échantillons comportant 5 ou 10 monocouches de GaInP épitaxiées sur GaAs, la première partie de la table reprend les résultats présentés graphiquement à la figure IV-19. Les colonnes « Rapport d'intensité » donnent le rapport entre l'intensité de la composante la moins intense aux plus fortes énergies de liaison et la plus intense aux énergies de liaison plus faibles.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



<u>Figure IV-19</u>: Décomposition du pic As 2p3/2 selon les différents environnements chimiques occupés par l'arsenic pour un échantillon de 5 monocouches de GaInP sur GaAs à 400°C et des angles polaires d'analyse de 25° (a), 45° (b) et 75° (c); pour comparaison on a ajouté le spectre de As 2p3/2 dans GaAs (2x4) (d).

Chaque composante est la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne. La largeur à mi-hauteur totale est proche de celle du pic As 2p3/2 dans GaAs (figure IV-19d). Les hauteurs et positions des deux composantes servent de paramètres pour l'ajustement avec les points expérimentaux. Les résultats de l'ajustement pour cet échantillon ainsi qu'une plage de valeurs permettant la décomposition en deux composantes du pic As 2p3/2 dans tous nos échantillons sont indiqués à la table IV-2.

Le rapport d'intensité entre la composante notée C2 à la figure IV-19 et celle notée C1 diminue lorsque l'angle polaire augmente. Ceci indique que les atomes d'arsenic dont l'environnement chimique correspond à C2 sont situés en surface, tandis que les autres occupent plutôt des sites de volume. Il est donc raisonnable de penser que la composante C1 est due à des atomes d'arsenic situés sur des sites de volume avec le même environnement chimique que dans GaAs. Pour des angles polaires d'analyse proche de la normale, cette composante est très intense puisque les dernières monocouches du substrat de GaAs sont aussi observées. Au contraire, aux mêmes angles, la composante C2 est relativement moins intense puisque les atomes situés en surface ont moins de poids sur le signal total et augmente aux angles rasants. Il est plus difficile d'identifier avec certitude l'environnement chimique des atomes d'arsenic correspondant à la composante C2. Toutefois, elle ne peut pas être associée à une composante de surface (As lié à deux Ga ou In uniquement) puisque dans ce cas elle devrait apparaître à une énergie de liaison plus faible que la composante de volume[21]. La position de C2 par rapport à C1 est à rapprocher de résultats connus qui indiquent que cette composante correspond à un état chimisorbé de l'arsenic (atomes d'As liés entre eux) à la surface de l'échantillon [3,21].

Comme nous l'avons démontré précédemment lors de l'étude de couches épaisses de GaInP sur GaAs, l'adsorption d'un excès d'arsenic lors de la descente en température ne contribue que très faiblement à la quantité détectée en surface de GaInP. Aussi, nous pensons que la deuxième composante observée est la conséquence d'un mécanisme de ségrégation de l'arsenic sur un site d'adsorption en surface. Ce mécanisme est plus efficace que l'échange entre arsenic et phosphore sur les sites de volume et contribue à maintenir un enrichissement important de la surface de GaInP pour des fortes épaisseurs déposées.

De même que sur As 2p3/2, une seconde composante est visible sur le pic XPS du niveau As3d. Toutefois elle est moins intense relativement à la composante de volume du fait de la forte profondeur d'échappement (25 Å) des photoélectrons provenant de ce niveau. Son intensité varie de 7 à 13 % du signal total aux angles rasants (25°) et de 2 à 5 % aux angles normaux. Cette intensité supplémentaire est susceptible de fausser l'interprétation des mesures angulaires puisque la quantité d'As adsorbée en surface n'est pas prise en compte dans les modèles. En particulier, il n'est plus possible de considérer $C_{As} + C_P = 1$ en surface, sauf après soustraction du signal dû à l'arsenic adsorbé en surface.

La figure IV-20 montre que, même après soustraction de la contribution au signal de l'As adsorbé en surface, des modèles supposant l'interface GaInP sur GaAs abrupte ou un phénomène d'échange conduisant à la ségrégation de l'arsenic sont encore très loin des résultats expérimentaux. L'excès d'arsenic dans les phosphures n'est donc pas uniquement concentré en surface mais une partie est progressivement incorporée en volume au cours de la croissance.

Cet excès d'arsenic dans GaInP est, comme cela a été mentionné précédemment, dû à un effet du dispositif expérimental. Quelle que soit la cause réelle de l'incorporation d'un excès d'arsenic dans le phosphure, la quantité de celui-ci est fonction de paramètres dépendants du dispositif expérimental et de ses conditions d'utilisation. L'évolution de ceuxci est impossible à suivre, aussi est-il difficile de prévoir l'excès d'arsenic dans les échantillons. De ce fait, les différences notables sur la valeur du rapport As 3d / P 2p d'un échantillon à l'autre, si elles sont difficilement explicables sont compréhensibles. Néanmoins, il faut remarquer que pour une épaisseur de 10 monocouches de GaInP comme pour 5 monocouches, le rapport As 3d / P2p est à 400°C supérieur à celui mesuré à 500°C (figure IV-21). C'est aussi à la plus basse température que la quantité d'arsenic adsorbé est la plus forte. Il est donc probable qu'à 500°C l'incorporation de l'excès d'As soit contrebalancée par une réévaporation importante.



GalnP sur GaAs

<u>Figure IV-20</u>: Influence de l'arsenic adsorbé en surface sur l'évolution du rapport d'intensité As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour un échantillon comportant 5 monocouches de GaInP sur GaAs et une température de croissance de 400°C.



GalnP sur GaAs

<u>Figure IV-21</u>: Comparaison de l'évolution du rapport As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des températures de croissance de 400°C et 500°C.

b.2) Origine de l'excès d'arsenic dans GaInP

Trois causes sont envisageables pour expliquer l'incorporation d'un excès d'As dans les premières monocouches de GaInP. Tout d'abord, la présence d'une pression résiduelle d'As importante dans le réacteur après la commutation entraînerait du fait du rapport d'incorporation As / P > 1 le résultat observé. Ensuite, le délai nécessaire pour vider le cracker induirait un mélange entre arsine et phosphine au moment de la commutation. Enfin, on pourrait supposer l'existence d'un mélange entre arsine et phosphine dans les lignes se produisant lorsque les deux gaz sont envoyés simultanément dans l'évent.

La quantité d'arsenic détectée par XPS ainsi que la position des pics de photoluminescence pour des puits quantiques AlGaAs / GaAs / GaInP semblent peu liées à la durée (de quelques secondes à quinze minutes) de l'interruption de croissance à l'interface GaInP sur GaAs. L'existence d'une pression résiduelle d'arsenic dans le réacteur EJM après la commutation ne semble donc pas être l'effet prépondérant pour expliquer l'incorporation d'un excès d'arsenic à l'interface GaInP sur GaAs.

Afin de tester l'influence du mélange des gaz dans la ligne d'évent, nous avons réalisé un échantillon de 10 monocouches de GaInP sur GaAs avec une procédure de commutation différente des précédentes. En effet, à la fin de la couche tampon de GaAs, la vanne située en bout de ligne d'arsine juste avant le cracker est fermée pendant l'interruption de croissance pour la descente en température. Ceci évite de commuter l'arsine dans la ligne d'évent comme lors des procédures précédentes. Ainsi, il n'y a pas de mélange entre les gaz dans la ligne d'évent. Dès que la température de l'échantillon est stabilisée à sa consigne, la croissance de GaInP débute en commutant la phosphine dans le cracker et en ouvrant les caches d'indium et de gallium.

Les mesures angulaires en XPS ne montrent pas de nette différence entre cette procédure de commutation et celle utilisée précédemment (figure IV-22). Seuls les points expérimentaux aux angles rasants sont sensiblement différents, ce qui est explicable, ainsi que l'indiquent des largeurs à mi-hauteur des pics XPS As 3d et As 2p3/2 plus faibles par la diminution de la quantité d'arsenic chimisorbé dans le cas où il n'y a pas eu mélange des gaz dans la ligne d'évent. On constate aussi une faible diminution du rapport As 3d / P 2p à tous les angles polaires d'analyse.

Ces résultats montrent que la cause principale de l'incorporation d'un excès d'arsenic dans le GaInP est un mélange des gaz (arsine et phosphine) dans le cracker plutôt que dans la ligne d'évent. En effet, utiliser une procédure de commutation supprimant le mélange dans la ligne d'évent n'améliore pratiquement pas la qualité de l'interface, seule la quantité d'arsenic chimisorbé en surface diminue sensiblement. C'est pourquoi la suppression de l'excès d'arsenic dans le GaInP passe par une séquence de commutation évitant le mélange arsine phosphine dans le cracker.

163





<u>Figure IV-22</u>: Influence d'une interruption de croissance ne mélangeant pas arsine et phosphine dans la ligne d'évent sur l'évolution du rapport d'intensité As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut (échantillon : 10 monocouches de GaInP sur GaAs à 500°C.

Une méthode pour éliminer le problème de l'incorportation d'un excès d'arsenic dans les premières monocouhes de GaInP a donc été de maximiser l'interruption de croissance entre la couche tampon et le phosphure. C'est pourquoi, nous avons choisi de réaliser l'épitaxie de la couche tampon de GaAs un soir puis celle du GaInP le lendemain matin. L'échantillon est placé après croissance de la couche tampon de GaAs dans le module de transfert dont la pression est inférieure à 1x10⁻¹⁰ T. Avec cette procédure, aucune pollution de la surface de GaAs, en particulier en carbone ou en oxygène, n'est observée en XPS avant la croissance du phosphure. Pour débuter celle-ci, la température de l'échantillon est remontée à 500°C sans flux d'élément V. De cette manière, il n'y a mélange de l'arsine et de la phosphine ni dans les

lignes de gaz ni dans le cracker. De plus, la longue interruption et le dégazage garantissent le vidage du cracker. La figure IV-23 présente le spectre XPS du niveau As 2p 3/2 pour un échantillon comportant 3000 Å de GaInP sur GaAs réalisé avec cette procédure de commutation. A titre de comparaison, on a ajouté sur la même figure le spectre du niveau As 2p 3/2 obtenu sur un échantillon de même épaisseur mais réalisé avec une séquence de commutation standard pour passer de GaAs à GaInP.



<u>Figure IV-23</u>: Spectres du niveau As 2p3/2 pour 3000 Å GaInP sur GaAs et deux séquences de commutation différentes.

On peut remarquer que la quantité d'arsenic présente en surface d'un échantillon comportant 3000 Å GaInP sur GaAs est négligeable lorsque la croissance a été effectuée à 500°C après une nuit d'interruption tandis qu'elle est importante pour les autres séquences de commutation, en particulier la commutation standard ne comportant qu'une purge de deux secondes. A partir de ce résultat, on peut supposer que l'excès d'arsenic à l'interface doit être très faible lorsque la croissance est interrompue pendant une nuit. Ceci ouvre la possibilité de réaliser des échantillons pour étudier les effets intrinsèques à l'interface GaInP sur GaAs.

b.3) Etude de l'interface GaInP sur GaAs après élimination des effets expérimentaux conduisant à l'incorporation d'un excès d'arsenic

A la figure IV-24, on remarque que, dans ces conditions de croissance l'écart entre les points expérimentaux en XPS angulaire et une simulation supposant une interface abrupte est faible pour un échantillon comportant 10 monocouches de GaInP épitaxiées sur GaAs à 400°C comme à 500°C lorsque la croissance de la couche tampon est réalisée le soir et l'épitaxie de GaInP le lendemain matin. Avec cette procédure, l'incorporation de l'excès d'arsenic dans GaInP est supprimée. De plus, pour ces échantillons, les largeurs à mi-hauteur des pic As 2p3/2 et As 3d sont à peine plus importantes que celles obtenues pour un échantillon de GaAs. Ceci, compte tenu du plus faible signal et donc d'une incertitude plus importante, indique l'absence d'arsenic dans un état adsorbé à la surface de l'échantillon.

Cependant, l'observation en XPS du pic As 2p 3/2 montre la présence d'As en surface du phosphure (figure IV-25) ce qui infirme l'hypothèse d'une interface parfaitement abrupte. On peut en particulier remarquer que l'intensité du pic As 2p3/2 est plus importante à 400°C qu'à 500°C indiquant que la surface du phosphure est plus riche en arsenic à la plus basse température. Ce résultat est confirmé par les mesures angulaires puisque le rapport As 3d / P 2p mesuré pour une croissance à 500°C est à tous les angles polaires inférieur à celui obtenu à 400°C. En utilisant la méthode de quantification proposée pour les couches épaisses de GaInP déposées sur GaAs, on obtient une composition en As du plan de surface de 3 % pour une croissance à 500°C et 7 % à 400°C.



<u>Figure IV-24 :</u> Evolution du rapport As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après suppression des effets de mélange entre arsine et phosphine pour des échantillons comportant 10 mc GaInP sur GaAs et des températures de croissance de 400°C et 500°C ; comparaison à l'interface abrupte ou à une simulation avec un modèle de ségrégation à l'équilibre thermodynamique.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



As 2p 3/2

<u>Figure IV-25</u>: Spectres XPS du niveau As 2p 3/2 pour 10 monocouches GaInP sur GaAs, des températures de croissance de 400°C et 500°C et une interruption d'une nuit entre la couche tampon et le phosphure; les spectres ont été décalés en énergie pour aligner les maxima.

A 400°C, cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'une ségrégation de l'As dans GaInP. Ainsi, une amélioration de l'accord entre expérience et simulation pour l'évolution avec l'angle polaire du rapport As 3d / P 2p à 400°C est obtenue à l'aide d'un modèle de ségrégation avec Es=0.1 eV (figure IV-24). Avec ce modèle la concentration en arsenic du plan de surface est de 11 %, les 5 monocouches suivantes contiennent chacune moins de 5 % d'As tandis que la 11^{ème} à une composition de 30 % As et 70 % P. Cependant, selon notre modèle cinétique de ségrégation, le phénomène d'échange As / P doit être activé

thermiquement et la concentration de surface en As devrait augmenter avec la température de croissance, ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux.

Deux explications peuvent être avancées. La première consiste à supposer l'équilibre thermodynamique atteint à 400°C comme à 500°C. Dans ce cas, la concentration de surface en As doit être légérèment inférieure à 500°C par rapport à 400°C. Toutefois cette explication apparaît assez peu probable. Tout d'abord les énergies de liaison entre élément III et V sont, dans ce système, du même ordre que celles mises en jeu dans la ségrégation de l'indium dans GaAs sur GaInAs. Or celle-ci est limité cinétiquement à 400°C. Ensuite, l'écart entre les profils de concentration donnés par le modèle de ségrégation à l'équilibre thermodynamique à 400°C et à 500°C est très faible. Aussi, les simulations donnant les variations angulaires du rapport As 3d / P 2p sont très proches à 400°C et 500°C avec la même énergie de ségrégation. A 500°C, l'accord avec l'expérience est alors moins bon pour la simulation avec un modèle de ségrégation que pour celle supposant l'interface abrupte.

La seconde explication est de considérer une réévaporation de l'arsenic effective à 500°C et non à 400°C et une limitation cinétique de la ségrégation à basse température. Dans ce cas, le phénomène d'échange As / P est plus important à 500°C qu'à 400°C mais une partie des atomes d'arsenic présents à la surface désorbent et sont remplacés par du phosphore à la plus haute température. La réévaporation d'une partie de l'arsenic peut être incluse dans notre modèle cinétique d'échange en soustrayant à chaque monocouche, après échange, une proportion constante de l'arsenic présent en surface. Le coefficient de réévaporation ainsi introduit est un paramètre supplémentaire pour le modèle. La figure IV-26 présente des simulations réalisées à partir de ce modèle modifié pour prendre en compte la réévaporation. L'obtention d'un bon accord à 400°C avec une composition en arsenic de la monocouche de surface proche de celle déterminée par quantification de l'intensité du pic As 2p 3/2 et un coefficient de réévaporation de 0 permet de déterminer des barrières en énergie pour l'échange et le contre - échange respectivement de 1.68 eV et 1.8 eV. Cela correspond à une énergie de ségrégation de 0.12 eV et une faible limitation cinétique de l'échange à 400°C. Avec les mêmes paramètres, un bon accord entre expérience et simulation est aussi obtenu à 500°C avec un coefficient de réévaporation de 0.1. La composition en arsenic de la monocouche de surface est alors de 3 % environ, ce qui correspond à la valeur déduite de l'intensité du pic As 2p 3/2. La détermination de ces paramètres n'est sans doute pas unique, mais elle permet une description des mécanismes conduisant à une interface GaInP sur GaAs plus proche de la
perfection à 500°C qu'à 400°C. Afin d'améliorer le modèle il faudrait pouvoir trouver indépendamment les barrières en énergie et le coefficient de réévaporation à 500°C.



GalnP sur GaAs

<u>Figure IV-26</u>: Evolution du rapport As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après suppression des effets de mélange entre arsine et phosphine pour des échantillons comportant 10 mc GaInP sur GaAs et des températures de croissance de 400°C et 500°C; comparaison à l'interface abrupte ou à des simulations avec le modèle de cinétique de ségrégation modifié pour prendre en compte la réévanoration de l'arsenic.

En résumé, lorsque les mélanges entre arsine et phosphine sont évités et dans la ligne d'évent et dans le cracker, l'interface GaInP sur GaAs apparaît quasiment abrupte à 500°C et avec uniquement une faible ségrégation en surface de l'arsenic à 400°C. Ayant mis en évidence cette bonne qualité de l'interface GaInP sur GaAs, nous avons mesuré par XPS le décalage de bande de valence entre ces deux matériaux.

b.4) Mesure du décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs

Les décalages de bandes de valence ou de conduction entre GaInP et GaAs sont des données importantes en vue de la réalisation de composants utilisant des hétérostructures entre ces deux matériaux. C'est pourquoi, de nombreuses études ont porté sur leur détermination expérimentale par différentes techniques. Il en ressort une grande dispersion des résultats. Les valeurs du décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs varient de 70 à 430 meV [22-26]. L'absence de contrôle du caractère abrupt des interfaces est probablement une des causes de cette dispersion. Aussi, il nous a paru intéressant de mesurer par XPS le décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs comportant des interfaces sans interdiffusion.

Pour ce faire, nous avons suivi une procédure souvent utilisée pour ce type de mesure [27-38]. Celle-ci suppose que la position en énergie des niveaux de cœur d'un élément suit rigidement celle du maximum de bande de valence. Cette hypothèse est en particulier vérifiée dans les semi-conducteurs en l'absence de contrainte [39,40] comme c'est le cas dans le système GaInP / GaAs étudié dans ce travail. Dans ce cas, le décalage de bande de valence s'obtient par la relation :

$$\Delta E_{v} = (E_{1} - E_{v1}) + \Delta E - (E_{2} - Ev_{2})$$
(IV-3)

où : E_1 représente la position en énergie d'un pic de cœur d'un élément présent uniquement dans le matériau 1, E_{v1} est la position du maximum de bande de valence dans le matériau 1, E_2 et Ev_2 sont dans le matériau 2 l'équivalent de E_1 et E_{v1} , enfin ΔE est l'écart en énergie entre les deux niveaux de cœur considérés (figure IV-27). Pour la détermination de ΔE_v , on mesure d'abord ($E_1 - E_{v1}$) sur un échantillon massif du matériau 1, puis ($E_2 - Ev_2$) sur le matériau 2 et enfin ΔE sur une hétérostructure entre les matériaux 1 et 2. Il faut simplement s'assurer que l'épaisseur de la couche de surface soit suffisamment faible pour ne pas masquer totalement l'autre matériau.



<u>Figure IV-27</u>: Schéma de principe de la mesure des décalages de bande de valence en XPS.

Dans notre cas, des échantillons comportant respectivement 3000 Å de GaInP sur GaAs ou une couche tampon de GaAs ont été utilisés pour la détermination de (E - E_v) dans GaInP et GaAs pour plusieurs niveaux de coeur (As3d5/2, As2p3/2, P2p3/2, In4d5/2, In3d5/2). Puis, pour toutes les combinaisons possibles de ces niveaux, nous avons mesuré ΔE sur les échantillons composés de 10 monocouches de GaInP sur GaAs avec une nuit d'interruption entre la couche tampon et celle de phosphure. L'analyse angulaire sur ces deux échantillons a montré que l'interface GaInP sur GaAs était quasiment abrupte tant à 400°C qu'à 500°C, c'est pourquoi nous comparerons les résultats à ces deux températures de croissance.

La mesure des énergies des niveaux de coeur et de l'écart ΔE se fait avec une bonne précision (+/- 15 meV). En effet, les pics associés sont en général relativement intenses et le rapport signal bruit est suffisant pour que le maximum du signal puisse être considéré comme la position en énergie du niveau. La précision de cette mesure est d'autant meilleure que les pics sont de faible largeur. C'est pourquoi nous avons privilégié le niveau As 3d 5/2 par rapport à As 2p 3/2 par exemple.

Au contraire, la détermination du seuil de bande de valence est assez peu aisée. En effet, le signal XPS de la bande de valence est peu intense et fortement bruité. De plus, la pente du signal dépend de la densité d'états mais aussi de la résolution expérimentale du système d'analyse. Il s'ensuit un adoucissement de la pente qui rend plus difficile un positionnement précis du seuil de bande de valence. Afin de remédier à cet inconvénient, nous avons choisi d'ajuster le spectre expérimental à l'aide de la convolution de la densité d'états dans le matériau par une gaussienne représentant l'élargissement expérimental. Pour notre mesure, nous avons décrit la densité d'états en haut de bande de valence dans un modèle d'électrons libres. On obtient alors une densité d'états variant suivant la racine carrée de l'énergie. La même approximation a été utilisée par Landesman et al. pour la mesure de décalages de bande de valence par UPS dans les systèmes GaInAs / InP [41] et GaInP / GaAs [42]. La figure IV-28 présente pour GaAs le résultat de l'ajustement entre le spectre expérimental et la convolution de cette densité d'états par une gaussienne de largeur 0.47 eV.

ΔE _v	500°C	400°C
As 3d 5/2- P 2p 3/2	0.266 eV	0.285 eV
As 3d 5/2 - In 4d 5/2	0.299 eV	0.291 eV
As 3d 5/2 - In 3d 5/2	0.345 eV	0.335 eV

<u>**Table IV-3**</u>: Décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs mesuré par XPS en utilisant les niveaux de cœur indiqués dans la première colonne.



Seuil de bande de valence dans GaAs

<u>Figure IV-28 :</u> Détermination du seuil de bande de valence dans GaAs par ajustement au spectre expérimental de la convolution entre une densité d'état en racine carrée de l'énergie et une gaussienne représentant la résolution en énergie du système d'analyse.

On procède de la même manière pour les autres échantillons de GaAs et GaInP. Puis, en appliquant la relation (IV-3) après avoir mesuré les positions en énergie des niveaux de cœur sur les échantillons de référence et les hétérostrucrtures, on obtient le décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs. La table IV-3 reporte les valeurs obtenues pour différents niveaux de cœur.

La valeur moyenne pour le décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs est selon nos résultats XPS de 0.3 eV +/- 0.05 eV. Cette valeur s'approche de celle déterminée par un calcul théorique (0.32 à 0.39 eV) [43] ou par des mesures de photoluminescence (0.315 eV) [26]. Elle semble en tout cas plus vraisemblable que les 0 à 0.1 eV reportés par Landesman et al. pour des mesures en UPS sur le même système [42]. La différence est sans doute due à l'absence d'interdiffusion entre les éléments V, vérifiée par des mesures angulaires en XPS, dans nos échantillons. Comme nous avons montré que l'interface GaInP sur GaAs était intrinsèquement quasiment abrupte, ceci souligne l'influence prépondérante des effets expérimentaux et de la séquence de commutation tant sur la composition que sur les propriétés électroniques de l'interface GaInP sur GaAs.

IV.2.3) Conclusion

En observant l'évolution avec l'angle polaire d'analyse des rapports d'intensité Ga 3d / In 4d et As 3d / P 2p, nous avons déterminé les profils de composition en éléments III et V à l'interface GaInP sur GaAs.

Pour les éléments III, la ségrégation de l'indium est peu effective et en tout cas bien moins importante que dans GaInAs sur GaAs pour une même température de croissance. Plus que par l'absence de contrainte, ce résultat doit s'expliquer par un blocage cinétique du mécanisme d'échange. Les barrières en énergie qu'il faut franchir pour réaliser l'échange dans notre modèle cinétique à deux états sont liées aux énergies de liaison des atomes. Or, celles-ci sont plus fortes dans les phosphures que dans les arséniures rendant l'échange plus difficile dans une même gamme de température (400°C - 500°C).

Pour les éléments V, l'arsenic détecté dans le GaInP n'est pas dû à une interdiffusion à l'interface arséniure - phosphure mais à un effet du dispositif expérimental. En effet, le mélange des gaz (arsine et phosphine) dans la ligne d'évent et dans le craker induit une incorporation d'arsenic dans le GaInP après la commutation. En testant différentes séquences de commutation, nous avons pu mettre en évidence que le mélange des gaz dans le cracker est prépondérant pour expliquer l'excès d'arsenic dans le GaInP. De plus, une partie seulement de ce dernier est incorporée dans les premières monocouches du GaInP, le reste subissant un phénomène de ségrégation qui le maintient en surface. Les atomes d'arsenic en surface n'occupent pas tous des sites de volume comme cela a été mis en évidence par la décomposition en deux composantes du pic As 2p3/2 pour des spectres réalisés à haute résolution. Certains « surnagent » dans un état adsorbé pour lequel l'échange doit être facilité. Il est probable que ces atomes ne soient pas facilement incorporés, ce qui explique la détection d'une quantité de 0.15 à 0.2 monocouche d'As en surface après 3000 ou 5000 Å. De plus, le mécanisme d'échange est entretenu par un flux continu et faible d'arsenic permettant de compenser la réévaporation à 500°C.

En supprimant les effets du dispositif expérimental par une séquence de commutation comportant une interruption très longue, il est possible de supprimer le problème de l'excès d'arsenic. Dans ce cas, l'interface GaInP sur GaAs apparaît quasiment abrupte à 500°C comme à 400°C. La seule limitation est un phénomène d'échange régi par une énergie de ségrégation de faible valeur (0.12 eV) et conduisant à la ségrégation à la surface de l'arsenic. A la plus basse des deux températures de croissance cet échange est légèrement limité cinétiquement avec des barrières d'échange et de contre - échange respectivement de 1.68 et 1.8 eV. A 500°C, l'équilibre thermodynamique est atteint pour ce phénomène de ségrégation, mais la réévaporation des atomes d'arsenic de surface avec un coefficient de l'ordre de 0.1 entraîne une limitation de la concentration d'As en surface. Aussi, l'interface GaInP sur GaAs apparaît elle plus proche de la perfection à 500°C qu'à 400°C. Néanmoins, l'écart entre les profils de concentration à ces deux températures de croissance est faible. Par exemple, la mesure par XPS du décalage de bande de valence entre GaInP et GaAs fournit dans les deux cas une valeur de 0.3 eV +/- 0.05 eV en accord avec la théorie ou une détermination en photoluminescence.

Au vu de nos résultats, l'interface GaInP sur GaAs semble quasiment abrupte d'un point de vue intrinsèque tant pour les III que pour les V. Seule la ségrégation de l'atome le moins lié (In pour les trois, As pour les V) induit un caractère légèrement diffus à cette interface. L'apparente interdiffusion entre As et P est uniquement liée à des effets du dispositif expérimental. Ceux-ci peuvent être éliminés en utilisant une séquence de commutation des gaz à l'interface comportant une interruption de croissance très longue.

IV.3) Premiers résultats sur l'interface GaAs sur GaInP

Cette dernière partie présente nos premiers résultats sur les profils de composition en éléments III et V à l'interface GaAs sur GaInP. Pour ce faire, la structure des échantillons analysés est la suivante : 10 mc GaAs / 5000 Å GaInP / GaAs. Après désoxydation d'un substrat prêt à l'emploi de GaAs, on réalise la croissance d'une couche tampon de 1500 à 2000 Å de GaAs à une température de croissance de 580 à 600°C et une vitesse de 0.5 mc/s. La température est descendue à 500°C en arrêt de croissance avant d'ouvrir simultanément les caches d'indium et de gallium et d'envoyer la phosphine dans l'injecteur. Au RHEED, la reconstruction (2x4) se transforme en une (2x1) observée tout au long de la croissance de GaInP. La vitesse de croissance pour le phosphure est de 1 mc/s et le débit de phosphine de 3 sccm. A la fin des 5000 Å, la température du substrat est diminuée à 400 ou 450°C en arrêt de croissance. Ces deux températures ont été choisies parce qu'elles sont inférieures à celle de sublimation congruente de GaInP. De cette manière, il est possible de couper le flux de phosphore vers 460°C sans altération de la surface du phosphure. Une reconstruction (2x4) est alors à nouveau observée au RHEED. Après stabilisation de la température du substrat, on ouvre le cache de gallium en même temps qu'on envoie l'arsine dans l'injecteur. La reconstruction de surface disparaît aussitôt pour laisser place à un diagramme (1x1) très diffus. A la fin de la croissance des 10 mc de GaAs à une vitesse de 0.5 mc/s, le cache de gallium est refermé en même temps que l'arsine est envoyée dans l'évent. La température du substrat est alors descendue rapidement, puis l'échantillon transféré vers le système d'analyse.

IV.3.1) Profil de concentration en éléments III à l'interface GaAs sur GaInP

Pour obtenir les profils de concentration en éléments III à l'interface GaAs sur GaInP, on a suivi la même procédure expérimentale que pour l'interface GaInP sur GaAs. La figure IV-29 présente les variations en fonction de l'angle polaire d'analyse du rapport Ga3d / In4d après détermination de l'intensité de chacun des pics par déconvolution puis réalisation d'une moyenne en azimut.



<u>Figure IV-29</u>: Evolution du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 10 monocouches de GaAs sur GaInP et différentes températures de croissance.

GaAs sur GalnP

Il apparaît immédiatement que l'interface GaAs sur GaInP n'est pas abrupte en éléments III. De plus, comme le rapport Ga 3d / In 4d obtenu expérimentalement est très inférieur pour tous les angles polaires à celui calculé en supposant l'interface abrupte cela suggère une incorporation d'indium dans les 10 premières monocouches.

Pour expliquer ce résultat, on peut invoquer l'enrichissement en indium de la surface du fait de la ségrégation. En effet, le contenu en indium de la dernière monocouche de GaInP peut remonter dans le GaAs selon un mécanisme d'échange jusqu'à la surface. Les liaisons mises en jeu sont alors les mêmes que dans GaInAs, ce qui élimine l'objection du blocage cinétique rencontré dans GaInP. Par ailleurs, la faible vitesse de croissance (0.5 mc/s) est un facteur augmentant la ségrégation et la présence d'indium dans GaAs induit l'apparition d'une contrainte qui peut être favorable à l'échange. Cependant une simulation avec le modèle à l'équilibre thermodynamique et une énergie de ségrégation de 0.2 eV, valeur communément admise dans GaInAs [13,15,16], est insuffisante pour obtenir un accord avec les points expérimentaux (figure IV-29). Pourtant, pour des températures de 400° ou 450°C, la ségrégation devrait être limitée cinétiquement même avec une vitesse de croissance de 0.5 mc/s et la simulation avec le modèle à l'équilibre thermodynamique devrait donner un rapport Ga 3d / In 4d inférieur aux points expérimentaux. On en déduit qu'il y a plus d'indium dans le GaAs ou tout au moins que son profil de concentration n'est pas celui que prévoient les modèles de ségrégation.

L'impossibilité d'ajuster aux points expérimentaux une simulation utilisant un modèle de ségrégation pour calculer le rapport Ga 3d / In 4d dans le cas de l'interface GaAs sur GaInP nous oblige à essayer un modèle comportant plusieurs zones chacune de composition constante. Ce type de modèle statique ne repose pas sur des bases physiques et surtout ne modélise pas la croissance comme ceux d'échange. Néanmoins, il permet de décrire les profils de composition aux interfaces lorsque les autres types de modèle ne le peuvent pas.

Les paramètres d'ajustement sont la composition et l'épaisseur de chaque zone. Pour les raisons exposées à la fin du chapitre II, on se limite à trois zones. La figure IV-30 présente l'évolution du rapport Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire pour des températures de croissance de 400°C et 450°C et les meilleurs résultats d'ajustement. La dispersion sur les points expérimentaux est essentiellement due à l'imprécision introduite par la séparation par déconvolution des pics In 4d et Ga 3d. En effet, dans cette configuration, le signal du niveau In 4d est assez peu intense, surtout aux faibles angles d'analyse, ce qui diminue le rapport signal sur bruit et rend la séparation des pics plus imprécise.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES INTERFACES GAINP-GAAS



GaAs sur GalnP

<u>Figure IV-30</u>: Evolution du rapport d'intensité Ga 3d / In 4d en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 10 monocouches de GaAs sur GaInP et différentes températures de croissance.

A 400°C, un modèle ne comportant qu'une seule zone de 10 monocouches d'épaisseur et comportant 19 % d'indium et 81 % de gallium sur un substrat à 50% de Ga et 50% d'In permet d'obtenir un bon ajustement (figure IV-31). L'ajout d'une seconde ou d'une troisième zone augmente le nombre de degrés de liberté pour l'ajustement sans diminuer l'écart entre simulation et points expérimentaux. L'ajustement n'est donc pas meilleur que dans le cas du modèle à une zone qu'on a choisi de représenter à la figure IV-30. De la même façon, à 450°C, le modèle à une zone constitué de 15 monocouches comportant 20 % d'In et 80 % de Ga puis de la couche de GaInP (50 % Ga et 50 % In) (figure IV-31) est celui qui fournit le meilleur ajustement entre expérience et simulation.



GaAs sur GalnP

<u>Figure IV-31 :</u> Profils de concentration en indium à l'interface GaAs sur GaInP pour des températures de croissance de 400° et 450°C.

Malgré la dispersion des points expérimentaux, ces modèles rendent compte à la fois de la valeur du rapport Ga 3d / In 4d et de la forme de la distribution des points expérimentaux. Les différences fortes entre 400° et 450°C imposent que seuls des modèles éloignés l'un de l'autre puissent décrire les distributions expérimentales. En particulier on peut remarquer que le rapport expérimental Ga 3d / In 4d est plus fort à 450°C qu'à 400°C, indiquant une présence d'indium vers la surface plus forte à la plus faible température. Cette caractéristique est correctement prise en compte dans nos modèles en augmentant l'épaisseur de la zone recouvrant le GaInP. Il faut noter que cette tendance contredit fortement l'idée de la ségrégation de l'indium qui, elle, augmente avec la température. Toutefois, les résultats de ces modèles à zones posent un certain nombre de questions.

Tout d'abord, si à 450°C, le modèle à 1 zone fournit un résultat donnant une quantité totale d'indium dans l'échantillon quasiment en accord avec celle prévue (léger excès de 0.5 monocouche), ce n'est absolument pas le cas de celui obtenu à 400°C. En effet, avec 19% d'indium sur 10 monocouches l'excès total d'indium est de 1.9 monocouches puisque dans ce modèle le substrat commence dès la 11^{ème} monocouche. De plus, si l'épaisseur cumulée de toutes les zones avant d'atteindre le substrat est de 10 monocouches à 400°C (soit l'épaisseur déposée), elle atteint 15 monocouches pour l'expérience à 450°C. Enfin, les modèles proposés n'expliquent pas comment il peut se produire une redistribution de l'indium conduisant à un gradient de concentration nul à 400°C comme à 450°C.

La morphologie de nos échantillons fournit sans doute une explication à ces observations. En effet, à la fin de la croissance, le RHEED est très diffus. Cette observation est compatible avec l'existence d'une rugosité de surface avec une ondulation. La distance caractéristique de cette ondulation serait plus grande que la longueur de cohérence du RHEED (de l'ordre de 1000 Å) mais plus petite que la surface analysée par XPS (de l'ordre d'un millimètre carré), tandis que l'amplitude pourrait être de quelques monocouches. Dans ce cas, aucun changement de morphologie n'est détecté au RHEED même si le diagramme est plus diffus. Par contre, il existerait des zones où la couche de GaInP contribuerait, avec une plus faible atténuation qu'en l'absence de cette rugosité, au signal XPS de l'indium comme du gallium. Il s'ensuivrait un renforcement relatif du signal de l'indium par rapport à celui du gallium, ce qui ferait apparaître la composition des couches superficielles plus riches en indium. Cette possibilité est d'autant moins à exclure que nous avons observé que le diagramme RHEED de GaInP se dégrade très rapidement lorsque la surface de ce matériau est soumise à un flux d'arsenic à 500°C : les traits se transforment en points indiquant une forte

rugosité. De plus, cette explication est corroborée par des résultats de photoluminescence sur des puits quantiques asymétriques GaAlAs / 19 mc GaAs / GaInP. En effet, indépendamment des positions en énergie, les spectres de PL sur les échantillons comportant l'interface GaAs sur GaInP sont beaucoup plus larges que ceux relatifs à l'interface inverse (figure IV-32). La différence entre 400°C et 450°C pourrait être due à une plus forte mobilité des atomes en surface à plus haute température permettant de diminuer la rugosité au fur et à mesure de la croissance de GaAs.

Si l'effet présumé en observant les profils de concentration en éléments III est vérifié, il doit se traduire pour les éléments V par un renforcement du signal de phosphore aux dépens de celui de l'arsenic.



<u>Figure IV-32</u>: Spectres de photoluminescence à 10 K pour des puits quantiques asymétriques GaAlAs / 19 mc GaAs / GaInP et GaInP / 19 mc GaAs / GaAlAs, la ligne verticale indique la position nominale.

IV.3.2) Profil de concentration en éléments V à l'interface GaAs sur GaInP

La figure IV-33 présente l'évolution en fonction de l'angle polaire d'analyse du rapport d'intensité As 3d / P 2p pour des échantillons comportant 10 monocouches de GaAs épitaxiées sur GaInP à 400° et 450°C. On remarque que les rapports d'intensité expérimentaux sont pour tous les angles polaires très inférieurs à une simulation réalisée en supposant l'interface abrupte pour les deux températures de croissance (400 et 450°C). On en déduit que les 10 monocouches à la surface de l'échantillon contiennent du phosphore. Ce résultat ne peut pas être expliqué par un mécanisme de ségrégation puisque celui-ci correspond à faire remonter à la surface l'atome le moins lié, c'est-à-dire dans ce cas l'arsenic et non le phosphore.

Compte tenu des observations faites pour l'interface GaInP sur GaAs, un effet expérimental de mélange des gaz (arsine et phosphine) dans la ligne d'évent ou le cracker ne peut être exclu. En effet, lors de la croissance de ces échantillons, aucune précaution particulière n'a été prise en ce qui concerne les séquences de commutation et les interruptions de croissance n'ont pas excédé quelques minutes, durée insuffisante pour éliminer le problème à l'interface GaInP sur GaAs. De plus, les rapports d'intensité As 3d / P 2p sont très proches dans ces deux échantillons réalisés à peu de temps d'intervalle, dans des conditions similaires et avec des températures proches et suffisamment basses pour limiter la réévaporation des éléments V. La présence du phosphore vers la surface est donc due soit à un effet intrinsèque peu dépendant de la température entre 400 et 450°C soit à un effet du dispositif expérimental relativement reproductible.

GaAs sur GalnP 31.0 29.0 10mc,400°C 10mc,450°C 27.0 Interface abrupte 25.0 Exponentiel 23.0 21.0 As 3d / P 2p 19.0 17.0 15.0 13.0 11.0 9.0 7.0 5.0 3.0 1.0 0.7 0.5 0.6 0.8 0.9 1.0 0.4 $\sin \theta$

<u>Figure IV-33</u>: Evolution du rapport d'intensité As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse après réalisation d'une moyenne en azimut pour des échantillons comportant 10 monocouches de GaAs sur GaInP et différentes températures de croissance.

Nous avons choisi d'essayer de rendre compte des points expérimentaux par une simulation réalisée avec un profil de concentration en arsenic croissant en exponentielle depuis l'interface jusqu'à la surface. Avec ce type de modèle en exp(-d / λ) le seul paramètre d'ajustement est λ . La figure IV-34 montre le profil de concentration en arsenic obtenu pour λ =2.6, tandis qu'une simulation de l'évolution du rapport As 3d / P 2p en fonction de l'angle polaire est reportée à la figure IV-33 pour cette même valeur de λ . Ce profil de concentration prévoit un excès total de phosphore dans l'échantillon de 2.1 monocouches. On remarque que l'ajustement entre les points expérimentaux et la simulation est bon pour les angles décroissant de la normale et jusqu'à 35° environ. Par contre, aux angles rasants, la simulation s'écarte des points expérimentaux, d'autant plus et d'autant plus tôt que la température est basse. Cet écart indique que la concentration apparente de phosphore à la surface de l'échantillon est supérieure à celle prévue par le modèle en exponentielle tenant compte de l'effet de mélange des gaz dû au dispositif expérimental. En particulier, un meilleur ajustement aux angles rasants n'est obtenu qu'avec un enrichissement en phosphore de la monocouche de surface par rapport à celles qui la suivent. Enfin la concentration apparente de phosphore en surface est d'autant plus importante que la température de croissance de l'échantillon est basse.

Comme pour les éléments III, ce résultat suggère le développement d'une rugosité de surface à longue échelle au passage de GaInP à GaAs. Là encore, la forte concentration de phosphore en surface pourrait s'expliquer par l'existence de zones où la couche de GaInP apparaîtrait faiblement atténuée contribuant fortement au signal XPS du phosphore. Ainsi, l'hypothèse d'un mélange des gaz dû au dispositif expérimental rendant artificiellement diffuse l'interface GaAs sur GaInP ne serait pas nécessaire. Toutefois, en écartant cette hypothèse, il est difficile de justifier l'apparition de la rugosité. Au contraire, un excès de phosphore induit l'existence de contrainte à l'interface, celle-ci pouvant être minimisée par le développement d'une rugosité à longue échelle. Cette explication est d'autant plus plausible qu'un excès de phosphore sur quelques monocouches entraînerait la formation d'un alliage GaAsP faiblement désaccordé et en tension sur GaInP et que pour de telles conditions de contrainte une ondulation à long terme est observée dans le système GaInAs / InP par exemple [44].



GaAs sur GalnP

<u>Figure IV-34 :</u> Profils de concentration en arsenic à l'interface GaAs sur GaInP pour un modèle croissant en exponentielle depuis l'interface jusqu'à la surface.

IV.3.3) Conclusion

A partir de l'évolution en fonction de l'angle polaire d'analyse des rapports d'intensité des pics XPS Ga 3d / In 4d et As 3d / P 2p, nous avons cherché à déterminer les profils de concentration en éléments III et en éléments V à l'interface GaAs sur GaInP. Par comparaison avec des simulations, il ressort que cette interface n'apparaît abrupte ni pour les éléments III ni pour les V.

Pour les éléments III, le mécanisme d'échange décrit par notre modèle cinétique et conduisant à la ségrégation de l'indium à la surface ne permet pas de décrire les résultats expérimentaux. En particulier, on observe un excès d'indium dans la couche de GaAs très supérieur à celui prédit par les modèles d'échange décrivant la ségrégation. Pour les éléments V, l'écart entre une simulation supposant l'interface GaAs sur GaInP abrupte et les mesures expérimentales souligne la présence de phosphore vers la surface de l'échantillon. Ce résultat ne peut pas s'expliquer par un mécanisme d'échange conduisant à la ségrégation. De plus, un phénomène de diffusion est improbable aux températures de croissance utilisées (400 et 450°C). Enfin, l'existence d'une concentration de phosphore plus forte en surface que dans les monocouches suivantes, ne peut s'expliquer que par une ségrégation du phosphore. Or cette hypothèse ne peut pas être retenue puisque nous avons montré la ségrégation de surface de l'arsenic par rapport au phosphore. Un effet du dispositif expérimental seul tel que le mélange des gaz dans le cracker et la ligne d'évent entraînerait une composition en phosphore constante ou décroissante de l'interface vers la surface des échantillons. Ceci n'est pas le résultat observé expérimentalement.

Aussi, nous pensons que le développement d'une forte rugosité à longue échelle (de l'ordre du micron) traduisant un changement de morphologie de la surface induit une modulation de l'épaisseur dont l'amplitude serait de quelques monocouches. Celle-ci est d'autant plus forte que la température de croissance est faible. Cet effet peut être associé à la forte dégradation des diagrammes RHEED lors des premières secondes de la croissance de GaAs sur GaInP à 500°C ou lorsqu'une surface de GaInP est maintenue sous As. En certaines zones, le signal XPS de la couche de GaInP est peu atténué, induisant une augmentation relative des concentrations d'indium et de phosphore en surface par rapport au gallium et à l'arsenic. Une augmentation de la température accroît la mobilité des atomes en surface au cours de la croissance et permet un lissage progressif de la surface. C'est pourquoi l'enrichissement en indium et phosphore semble diminuer avec une augmentation de la température de croissance de la couche superficielle de GaAs.

Cet effet d'apparente interdiffusion est une limitation à la réalisation d'interfaces GaAs sur GaInP. Toutefois d'autres analyses combinant l'observation du diagramme RHEED, des mesures en XPS et, sans doute, en AFM en fonction des paramètres de croissance sont nécessaires pour mieux décrire l'interface GaAs sur GaInP. En particulier, l'optimisation des séquences de commutation avec éventuellement de longues interruptions de croissance comme dans le cas de GaInP sur GaAs doit permettre de supprimer les problèmes de mélanges des gaz dans la ligne d'évent ou le cracker. Dans ce dernier cas, l'absence d'excès de phosphore pourrait se traduire par l'absence de développement de la rugosité si celui-ci est régi par l'existence de contrainte.

Bibliographie

- [1] K. Mahalingam, Y. Nakamura, N. Otsuka, H.Y. Lee, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, J. Elec. Mat. 21, 129 (1992)
- [2] Y. Nakamura, K. Mahalingam, N. Otsuka, H.Y. Lee, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, J. Vac. Sci. Tech. B9, 2445 (1991)
- [3] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli, P. Viktorovitch, J. Vac. Sci. Tech. B8, 832 (1990)
- [4] E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, G. Grenet, Phys. Rev. B 49, 13542 (1994)
- [5] C.T.H.F. Liedenbaum, A. Valster, A.L.G.F. Severens, G.W. 't Hooft, Appl. Phys. Lett. 57, 2698 (1990)
- [6] J. Chen, J.R. Sites, J.L. Spain, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, Appl. Phys. Lett. 58, 744 (1991)
- [7] M.D. Dawson, G. Duggan, Appl. Phys. Lett. 64, 892 (1994)
- [8] Y. Seko, S. Fukatsu, Y. Shiraki, J. Appl. Phys. 76, 1355 (1994)
- [9] C.S. Fadley, Progress in Surface Science 16, 275 (1984)
- [10] J.E. Northrup, S. Froyen, Phys. Rev. B 50, 2015 (1994)
- [11] M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall, P.D. Kirchner, Phys. Rev. Lett.60, 1976 (1988)
- [12] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1423 (1994)
- [13] J.M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, M. Van Rompay, Phys. Rev. B 40, 6149 (1989)
- [14] Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide : Editor, CRC Press (1994)
- [15] J.M. Gerard, J.Y. Marzin, Phys. Rev. B 45, 6313 (1992)
- [16] J. Nagle, J.P. Landesman, M. Larive, C. Mottet, P. Bois, J. Cryst. Growth 127, 550
- [17] M. Mesrine, J. Massies, C. deparis, N. Grandjean, E. Vanelle, Apl. Phys. Lett. 68, 3579 (1996)
- [18] J. Massies, F. Turco, A. Saletes, J.P. Contour, J. Cryst. Growth 80, 307 (1987)
- [19] M.D. Williams, T.Y. Chang, J. Vac. Sci. Tech. A 10, 737 (1992)
- [20] G. Grenet, E. Bergignat, M. Gendry, M. Lapeyrade, G. Hollinger, Surf. Sci. 352-354, 734 (1996)

- [21] G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu, G. Margaritondo, Phys. Rev. B 43, 14301 (1991)
- [22] T. Kobayashi, K. Taira, F. Nakamura, H. Kawai, J. Appl. Phys. 65, 4898 (1989)
- [23] K. Kodama, M. Hoshino, K. Kitahara, M. Takikawa, M. Ozeki, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L127 (1986)
- [24] M.A. Haase, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, Appl. Phys. Lett. 58, 616 (1991)
- [25] T.W. Lee, P.A. Houston, R. Kumar, X.F. Yang, G. Hill, M. Hopkinson, P.A. Claxton, Appl. Phys. Lett. 60, 474 (1992)
- [26] M. Leroux, M.L. Fille, B. Gil, J.P. Landesman, J.C. Garcia, Phys. Rev. B47, 6465 (1993)[27] R.W. Grant, E.A. Kraut, S.P. Kowalczyk, J.R. Waldrop, J. Vac. Sci. Tech. B1, 320 (1983)
- [28] J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk, R.W. Grant, E.A. Kraut, D.L. Miller, J. Vac. Sci. Tech.19, 573 (1981)
- [29] K. Hirakawa, Y. Hashimoto, T. Ikoma, Appl. Phys. Lett. 57, 2555 (1990)
- [30] S.P. Kowalczyk, E.A. Kraut, J.R. Waldrop, R.W. Grant, J. Vac. Sci. Tech. 21, 482 (1982)
- [31] J.R. Waldrop, R.W. Grant, E.A. Kraut, J. Vac. Sci. Tech. B7, 815 (1989)
- [32] J.R. Waldrop, R.W. Grant, E.A. Kraut, J. Vac. Sci. Tech. B11, 1617 (1993)
- [33] J.R. Waldrop, E.A. Kraut, C.W. Farley, R.W. Grant, J. Appl. Phys. 69, 372 (1991)
- [34] G. Martin, S. Srite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, H. Morkoç, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, Appl. Phys. Lett. 65, 610 (1994)
- [35] G. Biasiol, L. Sorba, G. Bratina, R. Nicolini, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, Phys. Rev. Lett. 69, 1283 (1992)
- [36] M. Cantile, L. Sorba, S. Yildirim, P. Faraci, G. Biasiol, A. Franciosi, T.J. Miller, M.I. Nathan, Appl. Phys. Lett. 64, 988 (1994)
- [37] E.T. Yu, E.T. Croke, T.C. Mc Gill, Appl. Phys. Lett. 56, 569 (1990)
- [38] W.X. Ni, G.V. Hansson, Phys. Rev. B 42, 3030 (1990)
- [39] R.W. Grant, J.R. Waldrop, E.A. Kraut, W.A. Harrisson, J. Vac. Sci. Tech. B8, 736 (1990)
- [40] G.P. Schwartz, M.S. Hybertsen, J. Bevk, R.G. Nuzzo, J.P. Mannaerts, G.J. Gualtieri, Phys. Rev. B 39, 1235 (1989)
- [41] J.P. Landesman, J.C. Garcia, J. Massies, P. Maurel, G. Jezequel, J.P. Hirtz, P. Alnot, Appl. Phys. Lett. 60, 1241 (1992)

[42] J.P. Landesman, J.C. Garcia, J. Massies, G. Jezequel, P. Maurel, J.P. Hirtz, P. Alnot, J. Vac. Sci. Tech. B 10, 1761 (1992)

[43] Y. Foulon, C. Priester, G. Allan, J.C. Garcia, J.P. Landesman, M. Leroux, Phys. Rev. B 46, 1886 (1992)

[44] A. Ponchet, A. Rocher, A. Ougazzaden, A. Mircea, J. Appl. Phys. 75, 7881 (1994)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans les dispositifs à base de semi-conducteurs III-V, les profils de composition aux interfaces entre différents matériaux jouent un rôle prépondérant sur les propriétés électroniques. Nous avons montré dans ce travail comment des mesures angulaires en spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X permettent de remonter aux profils de composition tant en éléments III qu'en éléments V aux interfaces lorsque celles-ci sont peu enterrées (jusque 10 monocouches sous la surface).

Dans le cas d'hétérostructures entre arséniures différant par leurs cations, le caractère abrupt des interfaces est limité par la ségrégation de l'élément III le moins lié : Ga dans GaAs/GaAlAs ou In dans GaAs/GaInAs. Ce phénomène est décrit par un mécanisme d'échange entre atomes à la surface du matériau en cours de croissance. Celui-ci est régi par la cinétique de croissance et peut être bloqué en diminuant la température ou en augmentant la vitesse de dépôt. Ces tendances, prévues par le modèle cinétique élaboré au cours de ce travail, ont été vérifiées expérimentalement par l'étude de l'interface GaAs sur GaInAs. Dans ce système, le mécanisme d'échange proche de l'équilibre thermodynamique à 500°C pour une vitesse de 0.5 mc/s est quasiment éliminé à 400°C pour la même vitesse. Les barrières d'échange et de contre - échange, paramètres du modèle, sont respectivement de 1.74 eV et 1.91 eV. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison dans les semiconducteurs III-V tandis que leur écart est proche de l'énergie de ségrégation (0.2 eV) couramment utilisée dans ce système de matériaux. Ceci conforte la description de l'échange Ga / In par notre modèle.

Dans le cas des hétérostructures différant à la fois par les anions et les cations, la situation est plus complexe. En effet, si la physique des phénomènes affectant les éléments III n'a pas de raison d'être modifiée, l'origine de l'interdiffusion souvent reportée pour les éléments V n'est pas clairement établie. Cela tient aux particularités des méthodes de croissance (surpression d'élément V) et au peu d'études par des techniques disposant d'une sensibilité chimique. Aussi, le rôle du dispositif expérimental sur l'interdiffusion n'est pas bien séparé des effets intrinsèques aux matériaux.

Pour une séquence de commutation sans précaution particulière, le mélange des gaz (arsine et phosphine), plutôt dans le cracker que dans la ligne d'évent, induit l'incorporation d'un excès d'arsenic dans les premières monocouches du phosphure, puis compense la réévaporation de l'arsenic et entretient un mécanisme de ségrégation. Un excès d'arsenic a été détecté tant sur des couches fines (5 à 10 monocouches) que plus épaisses (17 monocouches) et la présence de cet élément en surface du phosphure avérée pour des épaisseurs jusqu'à 5000 Å. A 500°C et pour une vitesse de 1 mc / s, la concentration en arsenic du plan de surface de GaInP est de 15 % dès que l'épaisseur dépasse 200 Å. Une diminution de la température de croissance à 450°C ou 400°C n'entraîne pas de modification notable de ces résultats. Enfin, nous avons mis en évidence une tendance identique pour une couche de 100 Å d'AlInP épitaxiée sur GaAs à 450°C.

En utilisant une interruption de croissance très longue, nous avons éliminé les effets liés au dispositif expérimental. A l'interface GaInP sur GaAs, les effets intrinsèques sont alors semblables pour les éléments V et les éléments III. La ségrégation à la surface de l'atome le moins lié, c'est-à-dire l'arsenic dans ce cas précis, peut être modélisée à partir du modèle cinétique d'échange modifié pour prendre en compte la réévaporation aux plus hautes températures. Les barrières en énergie pour l'échange et le contre - échange sont du même ordre de grandeur que pour l'indium dans GaAs / GaInAs avec un écart plus faible indiquant que l'effet est moins prononcé.

Il est donc indispensable de supprimer les effets du dispositif expérimental pour obtenir une interface GaInP sur GaAs quasiment abrupte. Une séquence de commutation optimisée pourra comprendre un passage où la surface de GaAs est maintenue sous un flux de phosphore à condition que sa durée soit faible. En effet, nous avons montré que la dégradation de la surface de GaAs est lente sous phosphore. La diffusion progressive des atomes de phosphore dans le GaAs, à partir du moment où la reconstruction de surface a disparu, entraîne la formation d'une couche contrainte de GaAsP sur 3 à 4 monocouches. L'évolution du diagramme RHEED indique alors l'apparition d'une rugosité de surface et le développement de facettes suivant des plans réticulaires d'indices élevés tels que (311) ou (411). Cependant, à 500°C, il faut plusieurs minutes avec un débit de 1 sccm de phosphine pour que ce stade soit atteint. La dégradation de la surface de GaAs est alors telle que l'épitaxie de GaInP doit être évitée.

Enfin, nos premiers résultats concernant l'interface GaAs sur GaInP montrent qu'avec une séquence de commutation sans interruption de croissance, une forte rugosité de la surface induisant une modulation à longue échelle de l'épaisseur de GaAs déposée sur GaInP apparaît. En effet, les mesures angulaires en XPS indiquent la présence de phosphore et d'indium dans le GaAs. Ce dernier y est détecté en plus grande quantité que celle prévue par les modèles de ségrégation ce qui ne peut s'expliquer uniquement par un effet du dispositif expérimental comme pour les V. De plus, il semble apparaître un excès de phosphore en surface, ce qui est

194

contraire à la mise en évidence de la ségrégation de l'arsenic. C'est pourquoi, il est nécessaire de supposer une modulation de l'épaisseur à longue échelle (de l'ordre du micron). Celle - ci est peut être liée à la présence de contrainte induite par l'incorporation d'un excès de phosphore dans les premières monocouches de GaAs. Celle-ci serait la conséquence d'un effet de mélange des gaz lié au dispositif expérimental.

En résumé, après élimination des effets liés au dispositif expérimental par l'utilisation d'une longue interruption de croissance, la principale limite à l'obtention d'interfaces abruptes entre matériaux semi-conducteurs III-V est la ségrégation à la surface de l'atome le moins lié. Ce phénomène que l'on peut décrire par un échange régi par la cinétique de croissance, affecte aussi bien les cations que les anions. Néanmoins il ne constitue pas pour les propriétés électroniques des dispositifs une perturbation conséquente puisqu'une mesure du décalage de bande de valence par XPS dans le système GaInP sur GaAs nous a permis d'obtenir une valeur de 0.3 +/- 0.05 eV, proche de celles calculées théoriquement (0.32 à 0.39 eV) ou mesurées expérimentalement par d'autres méthodes et couramment admises (0.3 à 0.35 eV).

Deux axes doivent permettre de poursuivre cette étude. Tout d'abord, il est nécessaire de compléter les résultats sur l'interface GaAs sur GaInP. En particulier, il faut confirmer l'existence d'une rugosité à longue échelle à la surface des échantillons pour des séquences de commutation sans arrêt de croissance. Pour ce faire, la combinaison de mesures XPS et d'images en microscopie à force atomique devrait permettre de mieux comprendre la formation de cette interface. Ainsi, il faudrait parvenir à séparer les effets intrinsèques de ceux liés au dispositif expérimental pour déterminer le rôle d'un éventuel excès de phosphore dans GaAs sur le développement de la rugosité. Puis, il s'agira de définir pour cette interface une séquence de commutation optimisée limitant l'interdiffusion intrinsèque ou extrinsèque et permettant la réalisation de dispositifs utilisant des hétérostructures arséniure - phosphure. L'optimisation de la séquence de commutation doit concerner les deux interfaces (GaAs sur GaInP et GaInP sur GaAs). Il semble déjà acquis que la séquence de commutation optimum devra éviter le mélange des gaz dans la ligne d'évent et comporter une interruption de croissance permettant le vidage du cracker. Néanmoins, celle-ci doit être de courte durée et il est probable qu'une anticipation sur les gaz (GaAs quelques secondes sous phosphine et GaInP sous arsine) puisse accélérer le vidage. Il faudra alors trouver la durée optimale de l'anticipation pour éviter une dégradation irréversible de la surface de l'échantillon.