

N° d'ordre : 2092

THÈSE

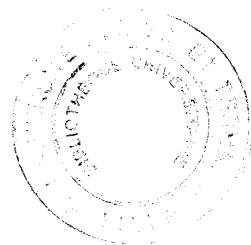
Présentée à l'Université des Sciences et Technologies
de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Spécialité : ÉLECTRONIQUE

par

Jean-François LAMPIN



Application des contraintes biaxiales à
l'amélioration du transport vertical des
trous dans les hétérostructures

Soutenue le 10 Octobre 1997 devant la commission d'examen.

Membres du jury:	G. SALMER	Président
	F. MOLLOT	Directeur de thèse
	J.-C. PORTAL	Rapporteur
	J.-F. PALMIER	Rapporteur
	G. BORGHES	Examineur
	G. BASTARD	Examineur
	D. LIPPENS	Examineur

*A Evelyne,
mes parents,
mes amis.*

*Avant de mettre à la poubelle la mécanique quantique,
vérifions une dernière fois les fusibles.*

A. ABRAGAM

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord* dirigé par Monsieur le Professeur E. CONSTANT, dans l'équipe Epitaxie par Jets Moléculaires du Département Hyperfréquences et Semiconducteurs, dirigée par Monsieur le Professeur Y. DRUELLE. Je les remercie de m'avoir accueilli.

Je remercie Monsieur le Professeur G. SALMER pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury chargé de juger ce travail.

Monsieur F. MOLLOT, Directeur de recherche au C.N.R.S., a assuré la direction de ce travail. Ses compétences scientifiques, son imagination et sa ténacité face à l'adversité m'ont été indispensables tout au long de ces années.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J.-C. PORTAL de m'avoir accueilli à Grenoble au *Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses* et d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur malgré ses nombreuses obligations.

Je remercie Monsieur J.-F. PALMIER, du *Centre National d'Etudes des Télécommunications* de Bagneux pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en participant à son examen en tant que rapporteur.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. BORGHS, de l'*Interuniversity Micro-Electronics Center* à Louvain d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur G. BASTARD, de l'*Ecole Normale Supérieure* qui me fait l'honneur de participer à la commission d'examen.

Ma reconnaissance va à Monsieur D. LIPPENS qui m'a jadis initié aux joies du transport par effet tunnel résonnant et qui accepte aujourd'hui de participer à ce jury.

Et encore merci à ...

... Christophe DELERUE, Catherine PRIESTER et Rafael RINCON qui ont écrit le programme PW que j'ai si souvent utilisé.

... Xavier WALLART qui, avec rigueur et compétence m'a initié à la diffraction des rayons X.

... Isabelle LEFEBVRE pour certaines discussions "chaotiques".

... Olivier VANBÉSIEN qui a toujours trouvé du temps pour répondre à mes questions.

... Jean-Phillipe GOUY qui, avec dynamisme et enthousiasme a réalisé certains échantillons de ce travail et a prêté maintes fois le matériel d'optique qui me faisait défaut.

... Jean-Luc LORRIAUX, pour sa bonne humeur légendaire et pour sa disponibilité, toujours prêt à prendre le tournevis pour réparer l'appareil qui tombe en panne au plus mauvais moment (ce qui est arrivé un certain nombre de fois au cours de ces trois années) et qui nous arrose copieusement d'eau de refroidissement...

... Jean-Pierre VILCOT qui m'a enseigné avec patience les rudiments de la technologie.

... André LEROY sans qui je n'aurais pu réaliser les contacts ohmiques p et à Pascal DELEMOTTE qui a permis l'évaporation du manganèse dans son bâti.

... Jean-Phillipe NYS qui m'a aidé dans la réalisation de certaines pièces mécaniques, qui a réalisé certaines photographies qui illustrent ce mémoire et qui m'a permis d'emprunter des "trésors" dans son Capharnaüm.

... Christophe COINON qui a patiemment monté, démonté, surveillé et bichonné le bâti.

... Didier VANDERMOERE qui a su avec ses doigts de fée faire des soudures qui ont supporté 100 mA et 15 T.

... Dominique DERESMES qui m'a toujours accueilli avec bienveillance lorsque je venais effectuer une campagne de mesure dans le laboratoire 141.

... Jean-Claude PESANT qui est toujours de bon conseil et qui a heureusement gardé toutes ses publications d'électrochimie des semiconducteurs.

... Pierre GASSOT et Ducan K. MAUDE qui m'ont appris à plonger des inserts de 3 m de long dans le cryostat rempli d'hélium liquide d'un aimant supraconducteur.

... Arnaud DEVOS qui sait tout et qui comprend tout ce qu'il sait. Sa maîtrise d'UNIX, de Mathematica, de L^AT_EX et de la cafetière m'ont été d'un très grand secours. Je souhaite que ses étudiants profitent comme moi de ses connaissances et de ses dons pour la pédagogie.

... Olivier SCHULER pour ses programmes si colorés et si agréables à utiliser.

... à tous mes collègues "doctorants" avec qui j'ai partagé ces trois années : Jérôme HERBAUX, Cathy SION, Olivier DEHAESE, Joël COLLET, Claude TÉTELIN, Bouchta LAYATI, Jean-Luc BLIN.

Mon dernier merci, et non le moindre, est pour Evelyne qui m'a tant aidé pour terminer à temps ce mémoire.

Table des matières

Introduction	13
Chap. I La bande de valence des semiconducteurs : “trous lourds” et “trous légers”	19
1 Structure de bandes des semiconducteurs	19
1.1 Généralités	19
1.1.1 Structure cristalline	20
1.1.2 Structure électronique	21
1.2 La méthode $\mathbf{k.p}$: application à la bande de valence	23
1.2.1 Principe de la méthode $\mathbf{k.p}$	23
1.2.2 Application à la bande de valence	24
2 Les effets de la contrainte	30
2.1 Cristal cubique soumis à une contrainte	30
2.2 Structure de la bande de valence d’un semiconducteur déformé	32
2.2.1 Les potentiels de déformation	32
2.2.2 Structure de bandes d’un semiconducteur subissant une déformation tétragonale	35
2.2.3 Conclusion	39
3 Les hétérostructures contraintes	40
3.1 Semiconducteur soumis à une contrainte biaxiale	40
3.1.1 L’épitaxie des matériaux désaccordés	40
3.1.2 Ordres de grandeur et conclusion	42
3.2 Calcul de la structure électronique des hétérostructures : le modèle des fonctions enveloppe	43

3.2.1	Généralités	43
3.2.2	Principe du modèle	43
3.2.3	Application dans le cadre d'un modèle à une bande	46
3.2.4	Application dans le cadre d'un modèle à 8 bandes	48
3.3	Application au calcul des puits quantiques contraints en extension	52
4	L'effet tunnel résonnant	52
4.1	Rappels sur l'effet tunnel résonnant	52
4.1.1	Le principe	52
4.1.2	La dure réalité et l'optimisation	54
4.2	L'état de l'art	57
4.2.1	Les diodes de type n	57
4.2.2	Les diodes de type p	58
4.2.3	Conclusion	60
Chap. II Les techniques expérimentales		67
1	L'épithaxie par jets moléculaires	67
1.1	Généralités	67
1.2	L'EJM à sources gazeuses	69
1.3	Description du bâti	70
2	Les méthodes de caractérisation	71
2.1	La diffraction de rayons X (DRX)	72
2.1.1	Principe et dispositif expérimental	72
2.1.2	Application à l'analyse des couches contraintes	73
2.1.3	Application à l'analyse des superréseaux contraints	74
2.2	La photoluminescence (PL)	75
2.2.1	Généralités	75
2.2.2	Appareillage	77
2.3	La spectroscopie de photocourant (PC)	81
2.3.1	Choix d'une spectroscopie	81
2.3.2	Généralités	82
2.3.3	Dispositif expérimental	84

2.4	La spectroscopie de photocourant à contact électrolytique (PCE)	85
2.4.1	Origines	85
2.4.2	Améliorations du dispositif	86
2.4.3	L'interface semiconducteur-électrolyte (SC-EL)	89
2.4.4	Exemples de spectres, comparaison PC-PCE	93
3	La technologie des composants	94
3.1	Technologie des photodiodes	95
3.2	Technologie des diodes tunnel sur substrat d'InP	97
3.3	Technologie des diodes tunnel sur substrat de GaAs	100
Chap. III	L'effet tunnel résonnant de trous : premières tentatives	103
1	Démonstration de l'inversion trous lourds - trous légers dans GaInAs / AlInAs .	103
1.1	Choix du système de matériaux	103
1.2	L'hétérostructure contrainte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$	105
1.3	Les échantillons	109
1.4	Caractérisations	111
1.4.1	DRX	111
1.4.2	PL et PC à température ambiante	114
1.4.3	Passage à l'EJMH et résultats à basse température	117
1.4.4	Conclusion	120
2	Remplacement de l'AlInAs par l'InP	122
2.1	L'hétérostructure contrainte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / InP	122
2.2	Mise en évidence d'un problème de croissance	123
2.2.1	DRX	123
2.2.2	Photoluminescence	123
2.2.3	Conclusion	125
3	Conception et réalisation des diodes tunnel	126
3.1	Conception de la structure	126
3.1.1	La structure double barrière	126
3.1.2	Choix de la largeur du puits	127
3.2	Première tentative	129

3.2.1	Structure et résultats	129
3.2.2	Le problème du béryllium	130
3.2.3	La résistance des zones d'accès	130
3.3	Premiers résultats de transport	131
3.3.1	Les échantillons et les résultats	131
3.3.2	Analyse des problèmes	132
 Chap. IV L'effet tunnel résonnant de trous : démonstration de l'intérêt de la		
contrainte extensive		139
1	Changement du système de matériaux	139
1.1	Une solution au problème de "l'enterrement" ?	139
1.2	L'hétérostructure $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	140
1.2.1	L'alliage GaAsP	140
1.2.2	Les discontinuités de bandes	141
2	Croissance et caractérisation de puits GaAsP	145
2.1	La croissance de l'alliage GaAsP	145
2.2	Caractérisation de puits contraints GaAsP / GaAlAs	146
2.2.1	Premiers échantillons	146
2.2.2	Etalonnage de la composition de phosphore	149
2.2.3	L'inversion trous lourds - trous légers dans les puits de GaAsP .	153
2.2.4	Augmentation de l'écart trous lourds - trous légers	156
3	Transport de trous dans les doubles barrières AlAs / GaAsP / AlAs	158
3.1	Conception et réalisation des diodes	158
3.1.1	Choix technologiques	158
3.1.2	Structure des diodes à effet tunnel résonnant	160
3.2	La diode contrainte comparée à la diode non contrainte	161
3.2.1	Mesures $I(V)$	161
3.2.2	Symétrie des $I(V)$ et mesures à température ambiante	165
3.2.3	Résultats de magnéto-transport	167
3.2.4	Interprétation de l'assymétrie de la diode contrainte	173
3.2.5	Oscillations	176

3.3	Variations sur le thème de la diode contrainte	179
3.3.1	Variation de la composition de phosphore	179
3.3.2	Les bienfaits des barrières en AlAsP	180
3.3.3	Barrières en AlP	183
3.4	La diode à niveaux dégénérés : obtention de la première résistance dif- férentielle négative à température ambiante	184
3.4.1	Mesures $I(V)$	184
3.4.2	Oscillations	187
Conclusion		193
Annexe I Relations entre les paramètres de Kane et de Luttinger		197
Annexe II Oscillations de relaxation		199

Introduction

Au début des années 1970, R. Tsu et L. Esaki¹ ont montré qu'il était théoriquement possible d'obtenir dans un superréseau fini une résistance différentielle négative, propriété tant recherchée par les électroniciens. L'épitaxie d'hétérostructures de quelques dizaines de couches atomiques d'épaisseur était alors une technique naissante. La première mise en évidence expérimentale dans une structure à double barrière par L. L. Chang, R. Tsu et L. Esaki en 1974² fut un véritable tour de force, à tel point qu'elle ne fut reproduite qu'en 1983³ et utilisée pour détecter un signal à 2,5 THz. La simple mesure d'un courant électrique mettait ainsi en évidence des phénomènes purement quantiques (discrétisation de l'énergie par confinement et effet tunnel). En 1990, la résistance différentielle négative prévue 20 ans auparavant par Esaki et Tsu fut mise en évidence dans un superréseau⁴. Depuis, les "composants quantiques" dont la plupart sont basés sur le transport d'électrons n'ont cessé d'être améliorés et de se diversifier (diode à effet tunnel résonnant, superréseaux, transistor à effet tunnel, laser à puits quantiques...). Les électroniciens essaient de résoudre les nombreux problèmes que pose la mise en œuvre pratique de ce type de composants. Les physiciens quant à eux se tournent vers des structures où l'on augmente encore le confinement des électrons : les fils et les boîtes quantiques. Ces structures sont très prometteuses pour des applications optoélectroniques et de stockage des données. Elles constituent cependant des défis technologiques qui ne sont pas encore résolus.

Alors, pourquoi étudier l'effet tunnel résonnant des trous ?

Les trous sont ces pseudo-particules de charge positive qui reflètent un "manque d'électron" dans les solides. Elles ont été mises en évidence par effet Hall, et ont déconcerté les physiciens car elles remettaient en cause la théorie selon laquelle la conduction dans les solides se faisait par des électrons jusqu'à ce que la mécanique quantique

et la théorie des bandes apportent une réponse satisfaisante. La complexité (dégénérescence et anisotropie) de la bande de valence des semiconducteurs a été mise en évidence dès 1950^{5,6}. Les mesures de la masse effective des trous dans les semiconducteurs par résonance cyclotron confirmèrent cette complexité et mirent en évidence l'influence du couplage *spin-orbite* (G. Dresselhaus, A. F. Kip et C. Kittel, 1955⁷). Bien qu'en apparence le trou soit la particule "symétrique" de l'électron, ces deux particules peuplent des bandes différentes. On a donc des particules de masses effectives différentes ayant des comportements différents.

En 1948, l'invention du transistor par W. Shockley, J. Bardeen et W. Brattain fut une révolution pour les électroniciens. Ils mirent rapidement à profit cette toute nouvelle "triode à cristal" dans des circuits à faible consommation. La "dualité" entre transistors *npn* et *pnp* (ou entre transistors MOS à canal *n* et à canal *p*) qui était inconnue dans les tubes électroniques permit la réalisation de circuits de plus en plus complexes et consommant de moins en moins. La célèbre technologie CMOS atteint des densités d'intégration gigantesques ($> 10^6 \text{ cm}^{-2}$) grâce à la faible consommation de la paire complémentaire, qui permet de faire cohabiter des millions de transistors sans trop de problèmes de dissipation thermique. Pourtant la symétrie n'est pas parfaite : les performances des deux types de transistors sont loin d'être équivalentes. Bien que de nombreux progrès aient été accomplis, le transistor de type *p* reste le "parent pauvre" qui ralentit tout le circuit. La principale raison de cette disparité est la faible mobilité des trous consécutive à leur masse effective élevée. Le remplacement du silicium par l'arséniure de gallium améliore la mobilité des électrons, mais celle des trous reste comparable.

Qu'en est-il pour les "composants quantiques" ? Pour ceux-ci la masse effective des porteurs est également une grandeur capitale. La relation de De Broglie nous apprend que plus la masse d'une particule est élevée plus les dimensions du système nécessaire pour mettre en évidence les phénomènes ondulatoires doivent être petites. Ainsi une barrière d'une hauteur de 1 eV et d'une épaisseur de 10 Å sera un obstacle quasi-infranchissable pour une particule ayant la masse de l'électron dans le vide (elle aura un comportement "classique") mais sera relativement transparente pour une particule ayant une masse dix fois plus faible. Il en est de même pour les effets de confinement quantique. A nouveau les trous sont handicapés par leur masse effective élevée. La plupart des études ont donc été faites sur des systèmes de type *n*. Un choix judicieux des matériaux et les progrès des techniques de croissance ont permis d'obtenir des résistances différentielles négatives à température ambiante pour les diodes à effet tunnel résonnant de type *n*.

La première diode à effet tunnel résonnant de type p a été réalisée en 1985 par E. E. Mendez, W. I. Wang, B. Ricco et L. Esaki⁸. Un grand nombre de résonances étaient visibles uniquement à basse température. Dans les semiconducteurs il existe deux types de porteurs dans la bande de valence qui ont été mis en évidence dès les premières études de celle-ci : les *trous lourds* et les *trous légers*. Dans les semiconducteurs “massifs” (sans confinement), la population majoritaire est une population de trous lourds ce qui explique la faible mobilité des trous. Dans la diode de Mendez les deux types de porteurs donnent lieu à des résonances mais les résonances de “trous légers” ne semblent pas atteindre les performances des résonances des diodes de type n bien que les masses effectives soient comparables. Cela a été attribué à des effets de “mélange” entre les deux types de porteurs. Par la suite des études de la structure de bandes des puits quantiques par effet tunnel résonnant de trous ont été publiées, mais très peu d’auteurs se sont intéressés à l’amélioration des performances des diodes de type p .

Pourtant l’amélioration du transport des trous permettrait d’imaginer une “électronique quantique complémentaire”, d’approfondir la connaissance et la maîtrise que nous avons de la bande de valence et pourquoi pas, d’envisager des phénomènes et des applications qui seraient impossibles pour des dispositifs à électrons. Nous nous sommes donc fixé pour but la première étape : c’est-à-dire l’amélioration du transport vertical des trous dans les hétérostructures. Les progrès des techniques d’épitaxie offrent l’opportunité de réaliser des couches de semiconducteurs subissant une “pression” interne. Ce nouveau degré de liberté permet de modifier les bandes et en particulier de “séparer” la bande de trous lourds de la bande de trous légers⁹⁻¹². Ce phénomène est à la base de l’étude présentée dans les pages qui suivent. Nous avons choisi de l’appliquer à l’amélioration des caractéristiques des diodes à effet tunnel résonnant.

Organisation de l’étude

La complexité de la bande de valence et les inconnues qui se posaient quant aux matériaux et à la technologie nous ont obligés à décomposer les problèmes et à commencer par des structures simples avant d’aborder les diodes à effet tunnel résonnant. Le travail a été partagé de la façon suivante : F. Mollot assurait la (difficile) tâche de l’élaboration des échantillons à l’aide de la machine d’épitaxie par jets moléculaires aux hydrures de l’I.E.M.N. Mon apport personnel a consisté à concevoir et à effectuer les calculs des différentes structures grâce au programme PW. Après une (chaude) discussion avec l’épitaxieur, les échantillons étaient réalisés. La caractérisation physique des

couches nécessitait des bancs de mesures que j'ai dû développer avec les moyens dont nous disposions et avec l'aide d'un certain nombre de personnes (voir "Remerciements"). Il s'agit d'un banc de photoluminescence à basse température et d'un banc de mesure de photocourant par contact électrolytique sur lesquels j'ai caractérisé les couches épitaxiées. J'ai réalisé les étapes technologiques des photodiodes et des diodes tunnel. Enfin (lorsque tout se passait bien), j'ai effectué les mesures de caractérisation électrique.

Cette étude est exposée dans les quatre chapitres suivant :

Le chapitre I rappelle les connaissances générales sur la bande de valence d'un semiconducteur déformé, sur le calcul des courbes de dispersion des puits quantiques contraints et donne un aperçu de l'état de l'art des diodes tunnel de type n et de type p .

Le chapitre II présente les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour élaborer et caractériser les échantillons.

Le chapitre III décrit les résultats des premières tentatives sur InP.

Finalement, le chapitre IV présente les résultats obtenus sur GaAs. C'est en perfectionnant ce type de structures, que nous avons observé, pour la première fois pour une diode à effet tunnel résonnant de type p , une résistance différentielle négative à température ambiante.

Bibliographie

- ¹ R. Tsu and L. Esaki, *Tunneling in a finite superlattice*, Appl. Phys. Lett. **22**, 562 (1973).
- ² L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu, *Resonant tunneling in semiconductor double barriers*, Appl. Phys. Lett. **24**, 593 (1974).
- ³ T. C. L. G. Sollner, W. D. Goodhue, P. E. Tannenwald, C. D. Parker, and D. D. Peck, *Resonant tunneling through quantum wells at frequencies up to 2.5 THz*, Appl. Phys. Lett. **43**, 588 (1983).
- ⁴ A. Sibille, J. F. Palmier, H. Wang, and F. Molloy, *Observation of Esaki-Tsu negative differential velocity in GaAs/AlAs superlattices*, Phys. Rev. Lett. **64**, 52 (1990).
- ⁵ G. L. Pearson, Bull. Am. Phys. Soc. **25**, 113 (1950). H. Suhl, Bull. Am. Phys. Soc. **25**, 114 (1950).
- ⁶ W. Shockley, *Energy band structures in semiconductors*, Phys. Rev. **78**, 173 (1950).
- ⁷ G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, *Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals*, Phys. Rev. **98**, 368 (1955).
- ⁸ E. E. Mendez, W. I. Wang, B. Ricco, and L. Esaki, *Resonant tunneling of holes in AlAs-GaAs-AlAs heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **47**, 415 (1985).
- ⁹ G. E. Pikus and G. L. Bir, *Effect of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon*, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **1**, 1642 (1959) [Sov. Phys. Solid State **1**, 1502 (1960)].
- ¹⁰ J. C. Hensel and G. Feher, *Cyclotron resonance experiments in uniaxially stressed silicon: Valence band inverse mass parameters and deformation potentials*, Phys. Rev. **129**, 1041 (1963).
- ¹¹ F. H. Pollak and M. Cardona, *Piezo-electroreflectance in Ge, GaAs, and Si*, Phys. Rev. **172**, 816 (1968).
- ¹² H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys. **54**, 2052 (1983).

Chapitre I

La bande de valence des semiconducteurs : “trous lourds” et “trous légers”

Ce premier chapitre est une introduction à la structure de la bande de valence et au développement de la notion de “trous lourds” et de “trous légers”. Elle est suivie d’une étude des effets de la contrainte dans les semiconducteurs massifs et d’une présentation de la méthode que nous avons utilisée pour le calcul de la structure électronique des hétérostructures contraintes. Enfin nous terminons par des rappels sur l’effet tunnel résonnant et par une présentation de “l’état de l’art” des structures à effet tunnel résonnant de trous.

1 Structure de bandes des semiconducteurs

1.1 GÉNÉRALITÉS

Nous avons mené cette étude en réalisant des hétérostructures de différents semiconducteurs III-V. Il sera plus particulièrement question de ces matériaux dans ce chapitre, toutefois un certain nombre de considérations restent valables pour des matériaux de la

colonne IV comme le silicium et le germanium dont la bande de valence a une structure très proche de celle des matériaux III-V.

1.1.1 Structure cristalline

Les matériaux III-V que nous avons utilisés cristallisent dans la structure de la blende de zinc ou sphalérite (figure I.1). Elle peut être considérée comme l’interpénétration

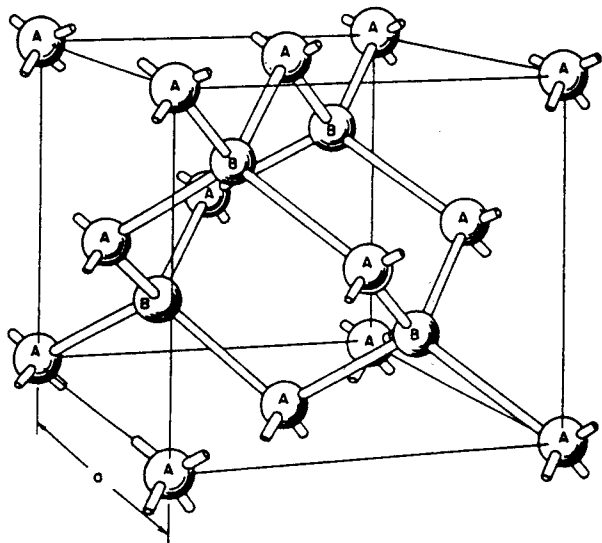


Figure I.1: Structure cristalline de la blende de zinc.

de deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l’un par rapport à l’autre d’un quart de la diagonale principale du cube élémentaire. Les cations (éléments III) et les anions (éléments V) sont respectivement situés aux nœuds de l’un et l’autre des sous-réseaux. Ce type de cristal appartient au groupe ponctuel T_d et ne possède donc pas la symétrie d’inversion. La maille cubique d’arête a contient 8 atomes mais n’est pas la maille élémentaire qui ne contient que 2 atomes (1 atome III et 1 atome V, d’où l’absence de centre d’inversion). Celle-ci est formée par les vecteurs $(a/2, a/2, 0)$, $(a/2, 0, a/2)$ et $(0, a/2, a/2)$. Dans l’espace réciproque, la première zone de Brillouin est un octaédre tronqué (figure I.2). Les points de haute symétrie sont notés Γ (centre de zone), X (bord de zone suivant la direction $\langle 100 \rangle$ et les directions équivalentes) et L (bord de zone dans la direction $\langle 111 \rangle$ et les directions équivalentes).

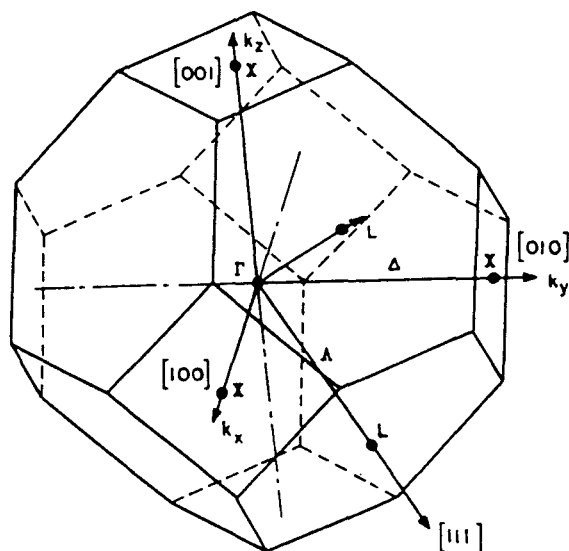


Figure I.2: Première zone de Brillouin d'un cristal du type blende de zinc.

1.1.2 Structure électronique

Les éléments III et V possèdent respectivement 3 et 5 électrons sur leur couche externe, soit 8 électrons dans la maille élémentaire qui contribuent aux liaisons chimiques. Considérons un atome d'As lié à un atome de Ga (figure I.3). En première approximation, on peut faire le raisonnement suivant : l'état liant s forme le niveau de plus basse énergie qui est occupé par 2 électrons. L'état antiliant p forme le niveau de plus haute énergie qui est vide. Si la distance entre les atomes est suffisamment faible (comme dans les cristaux que nous considérons), l'état liant p a une énergie inférieure à l'état antiliant s .

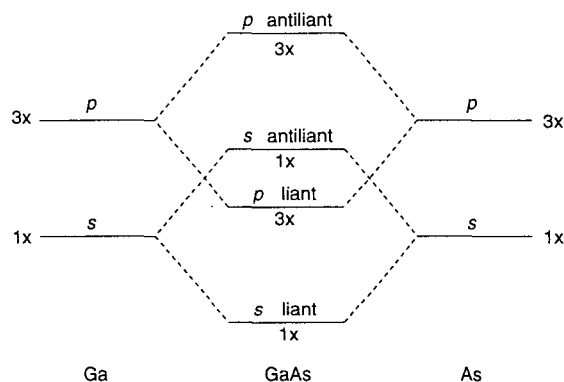


Figure I.3: Diagramme énergétique d'une "molécule" Ga-As hypothétique.

L'état liant p est donc complètement rempli par les 6 électrons restants et l'état antiliant s est vide. Dans le cristal, les états liants et antiliants s'élargissent en bandes d'énergie, mais la conclusion principale subsiste : une bande pleine (appelée *bande de valence*) est séparée d'une bande vide (appelée *bande de conduction*) par une *bande interdite*, situation caractéristique des semiconducteurs.

La détermination de la structure électronique exacte des semiconducteurs est un problème très complexe. Il existe différentes méthodes de calcul qui permettent d'obtenir les relations $E_n(k)$. Certaines décrivent directement les interactions entre atomes et procurent une connaissance globale de la structure de bandes (méthode des liaisons fortes, méthode des pseudo-potentiels). Elles sont malheureusement lourdes à mettre en œuvre, particulièrement lorsqu'on les applique à des semiconducteurs soumis à des potentiels qui brisent la périodicité du cristal (défauts, hétérojonctions, puits quantiques...). La figure I.4 représente la structure de bandes du GaAs calculée par la méthode des pseudo-potentiels.

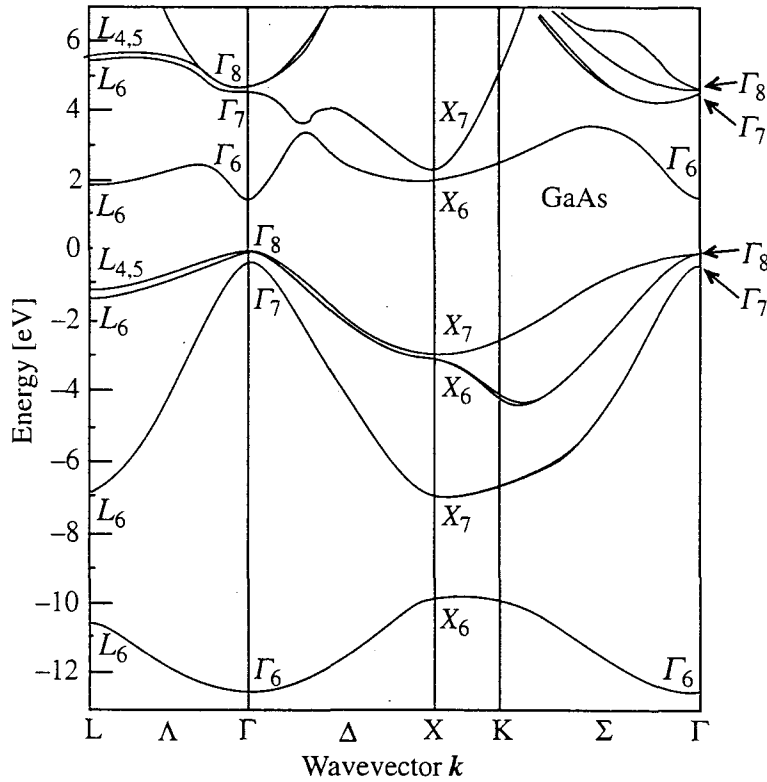


Figure I.4: Structure de bandes électronique du GaAs calculée par la méthode des pseudo-potentiels.

Par la suite nous allons étudier le transport des trous dans les hétérostructures, nous nous focaliserons donc sur la structure de la bande de valence. Les trous qui participent à la conduction ou aux transitions optiques ont une énergie très proche de l'énergie du sommet de la bande de valence. Celui-ci est situé en Γ pour tous les semiconducteurs de la colonne IV de structure diamant et III-V de structure blende de zinc (voir par exemple la figure I.4). Une description locale de la bande de valence autour de ce point de haute symétrie pourra donc suffire. Cette méthode d'approximation porte le nom de méthode ***k.p***. Elle demande peu de calculs et elle est bien adaptée à la détermination de la structure électronique des puits quantiques et à l'adjonction de perturbations comme les contraintes.

1.2 LA MÉTHODE ***k.p*** : APPLICATION À LA BANDE DE VALENCE

Les bases de la méthode ***k.p*** remontent à 1936¹. Shockley l'a appliquée au cas d'un extremum de bande dégénéré² et Dresselhaus, Kip et Kittel³, ainsi que Kane⁴ l'ont appliquée à la bande de valence en incluant les effets du couplage spin-orbite. Les différentes étapes de la méthode sont rappelées dans les parties suivantes.

1.2.1 Principe de la méthode ***k.p***

Dans un cristal massif, l'équation de Schrödinger à un électron s'écrit :

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.1})$$

La périodicité du cristal permet d'appliquer le théorème de Bloch aux fonctions d'onde ψ_n :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{I.2})$$

n est l'indice de la bande, $\mathbf{k}$ un vecteur de la zone de Brillouin et $u_{n\mathbf{k}}$ a la périodicité du réseau cristallin. En substituant $\psi_{n\mathbf{k}}$ et en utilisant le fait que :

$$p^2[\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (p^2 + 2\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \hbar^2 k^2) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.3})$$

On obtient une équation d'inconnue $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$H_0 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

En Γ l'équation se réduit à :

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right) u_{n0}(\mathbf{r}) = E_{n0} u_{n0}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.5})$$

Si les solutions de cette équation sont connues, on peut résoudre l'équation I.4 en traitant le terme $\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} / m_0$ comme une perturbation. Cette approximation ne sera bien sûr valable que pour des valeurs k suffisamment petites (autour de Γ). Cette méthode a été appliquée à la bande de valence des semiconducteurs courants^{3,4}.

1.2.2 Application à la bande de valence

Ce qui suit ne s'applique strictement qu'au cas du Si et du Ge, car la structure de type diamant possède un centre d'inversion contrairement à la structure blende de zinc. Cependant les termes induits par “l'assymétrie d'inversion” sont relativement faibles et son application peut être étendue au cas des III-V.

Comme nous l'avons rappelé dans la partie 1.1.2 le haut de la bande de valence des III-V est 3 fois dégénéré (sans tenir compte du spin). Les fonctions d'ondes en Γ proviennent d'états atomiques liants p . Nous les noterons $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$. Elles ont pour représentation irréductible Γ_4 . Si maintenant on tient compte du spin électronique la situation se complique car il est bien connu que le spin électronique est couplé au moment orbital angulaire par l'interaction *spin-orbite*. Ce couplage est un effet relativiste qui croît avec le numéro atomique de l'atome. Pour des éléments tels que Ge, Ga, As... il doit être inclus dans le Hamiltonien. Le Hamiltonien de l'interaction spin-orbite est donné par :

$$H_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{I.6})$$

Où λ est le couplage spin-orbite, $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ sont les opérateurs de moment cinétique orbital et de spin. Le Hamiltonien total s'écrit :

$$H = H_0 + H_{so} \quad (\text{I.7})$$

La résolution se fera en deux temps : la détermination de H_0 en utilisant la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ sera suivie de celle de H_{so} .

Sans spin-orbite

Nous prenons comme origine des énergies le sommet de la bande de valence ($E_{n0} = 0$). L'équation I.4 s'écrit :

$$\left(H_{kp} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.8})$$

Le développement se fait autour d'un extremum, le terme de perturbation du premier ordre est donc nul. Au second ordre, la théorie des perturbations appliquée aux états dégénérés $|i\rangle$ et $|j\rangle$ d'énergie E_{deg} donne :

$$\langle i | H_{kp} | j \rangle = \sum_m \frac{\langle i | H_{kp} | m \rangle \langle m | H_{kp} | j \rangle}{E_{deg} - E_m} \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas de la bande de valence on va donc écrire une matrice de perturbation dans la base formée par $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$. La somme sur m portera sur les états des autres bandes. Des arguments de symétrie permettent d'écrire une forme générale de la matrice de perturbation^{5,3} :

$$H_{kp} = \begin{bmatrix} Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2) \end{bmatrix} \quad (\text{I.10})$$

Où L , M et N sont des constantes caractéristiques de la bande de valence du matériau.

La matrice de couplage spin-orbite

Exprimons $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ dans la base $|X \uparrow\rangle$, $|Y \uparrow\rangle$, $|Z \uparrow\rangle$, $|X \downarrow\rangle$, $|Y \downarrow\rangle$, $|Z \downarrow\rangle$.

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \quad (\text{I.11})$$

On utilise les relations propres aux moments cinétiques :

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad L_y = \frac{1}{2}i(L_+ - L_-) \\ L_+ |l, m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, m+1\rangle \\ L_- |l, m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle \\ L_z |l, m\rangle &= m |l, m\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.12})$$

Dans le cas de $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle, l = 1$ et $m = -1, 0, 1$. On peut appliquer les mêmes relations à S en prenant $l = 1/2$ et $m = -1/2, 1/2$. On obtient la matrice suivante :

$$H_{so} = \frac{\lambda}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I.13)$$

Les valeurs propres de cette matrice sont $\lambda/2$ (4 fois dégénérée) et $-\lambda$ (2 fois dégénérée). Le spin orbit lève donc la dégénérescence en Γ d’une énergie $\Delta = 3\lambda/2$ (voir la figure I.5). Les vecteurs propres sont :

$ J, m_J\rangle$	ψ_{J, m_J}	E_{J, m_J}
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(X \uparrow\rangle + i Y \uparrow\rangle)$	$\frac{\Delta}{3}$
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(X \downarrow\rangle - i Y \downarrow\rangle)$	$\frac{\Delta}{3}$
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(X \downarrow\rangle + i Y \downarrow\rangle) - \sqrt{\frac{2}{3}} Z \uparrow\rangle$	$\frac{\Delta}{3}$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}(X \uparrow\rangle - i Y \uparrow\rangle) - \sqrt{\frac{2}{3}} Z \downarrow\rangle$	$\frac{\Delta}{3}$
$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(X \downarrow\rangle + i Y \downarrow\rangle + Z \uparrow\rangle)$	$-\frac{2\Delta}{3}$
$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}(X \uparrow\rangle - i Y \uparrow\rangle - Z \downarrow\rangle)$	$-\frac{2\Delta}{3}$

Les notations $|J, m_J\rangle$ résultent de l’addition des moments cinétiques orbital et de spin. Dans les semiconducteurs de structure diamant et les III-V de structure blende de zinc Δ est toujours positif. Le quadruplet $J = 3/2$ est donc le sommet de la bande de valence, les états ont pour représentation irréductible Γ_8 . Le doublet $J = 1/2$ est à l’origine de la bande appelée *spin-orbit split-off valence band*, les états en $k = 0$ ont pour représentation irréductible Γ_7 .

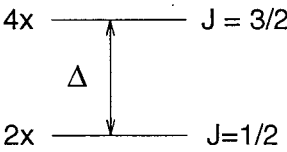


Figure I.5: Levée de dégénérescence en Γ des états de la bande de valence $J = 3/2$ et $J = 1/2$ par le couplage spin-orbite.

Le Hamiltonien total

Le Hamiltonien total dans la base $|X \uparrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \downarrow\rangle, |Z \downarrow\rangle$ s'écrit :

$$H = \begin{bmatrix} H_{kp} & 0 \\ 0 & H_{kp} \end{bmatrix} + H_{so} \quad (\text{I.15})$$

Cette matrice 6×6 ne peut être diagonalisée que numériquement. Elle peut être diagonalisée analytiquement aux prix de quelques approximations, pour cela il faut tout d'abord l'écrire dans la base des $|J, m_J\rangle$. Dans celle-ci la matrice est de la forme :

$$H = \begin{bmatrix} H_{3/2} & H_c \\ H_c^\dagger & H_{1/2} \end{bmatrix} \quad (\text{I.16})$$

$H_{3/2}$ est une matrice 4×4 , $H_{1/2}$ est une matrice 2×2 . Les matrices H_c et $H_c^\dagger$ couplent les bandes $J = 3/2$ et $J = 1/2$ par des termes en k . On montre qu'ils ajoutent aux énergies propres des termes en k^4/Δ . Si l'on restreint k à de faibles valeurs, ces termes sont négligeables. Pour $J = 3/2$ on doit diagonaliser la matrice suivante :

$$H_{3/2} = \Delta/3[I] + \begin{bmatrix} \frac{L+M}{2}K_+ + Mk_z^2 & -\frac{N}{\sqrt{3}}(k_x - ik_y)k_z & \frac{L-M}{2\sqrt{3}}K_- + \frac{i}{\sqrt{3}}Nk_xk_y & 0 \\ -\frac{N}{\sqrt{3}}(k_x + ik_y)k_z & \frac{L+5M}{6}K_+ + \frac{2L+M}{3}k_z^2 & 0 & -\frac{L-M}{2\sqrt{3}}K_- - \frac{i}{\sqrt{3}}Nk_xk_y \\ \frac{L-M}{2\sqrt{3}}K_- - \frac{i}{\sqrt{3}}Nk_xk_y & 0 & \frac{L+5M}{6}K_+ + \frac{2L+M}{3}k_z^2 & -\frac{N}{\sqrt{3}}(k_x - ik_y)k_z \\ 0 & -\frac{L-M}{2\sqrt{3}}K_- + \frac{i}{\sqrt{3}}Nk_xk_y & -\frac{N}{\sqrt{3}}(k_x + ik_y)k_z & \frac{L+M}{2}K_+ + Mk_z^2 \end{bmatrix} \quad (\text{I.17})$$

Elle est écrite dans la base $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ et avec :

$$\begin{aligned} K_+ &= k_x^2 + k_y^2 \\ K_- &= k_y^2 - k_x^2 \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Dans cette approximation, les relations de dispersion sont :

$$\begin{aligned} E_{3/2} &= \frac{\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{3}(L + 2M)k^2 \\ &\pm \sqrt{\frac{1}{9}(L - M)^2 k^4 + \frac{1}{9}[3N^2 - (L - M)^2](k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)} \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

Chaque bande est dégénérée 2 fois, ce qui est une conséquence de l'hypothèse de la symétrie d'inversion. En posant :

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{3}(L + 2M) + \frac{\hbar^2}{2m_0} \\ B &= \frac{1}{3}(L - M) \\ C^2 &= \frac{1}{3}N^2 - \frac{1}{9}(L - M)^2 \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

Alors l'équation se met sous la forme³ :

$$E_{3/2} = \frac{\Delta}{3} + Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_x^2k_z^2 + k_y^2k_z^2)} \quad (\text{I.21})$$

Si $C^2 = 0$ on a deux bandes paraboliques dont les surfaces de Fermi sont des sphères (bande de valence isotrope). Dans le cas général, $C^2 \neq 0$, les masses sont anisotropes, les surfaces de Fermi sont “gondolées” avec une symétrie cubique (voir figure I.6). Suivant

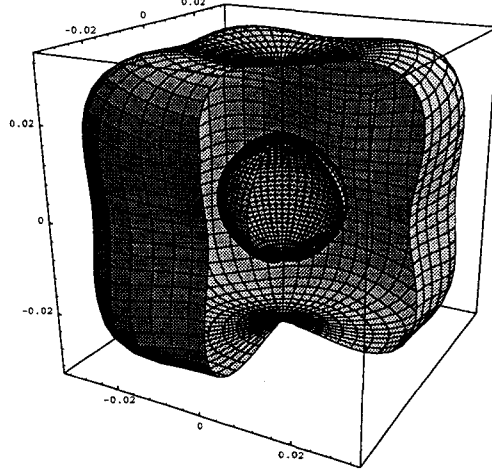


Figure I.6: Surfaces de Fermi des états de trous légers (petit volume) et des états de trous lourds (grand volume) du GaAs pour $E = -30$ meV. Cette figure a été obtenue grâce à la relation I.21. Les paramètres sont $\gamma_1 = 6,85$, $\gamma_2 = 2,10$ et $\gamma_3 = 2,90$.

$\langle 100 \rangle$, les courbes de dispersion sont :

$$E_{HH} = \frac{\Delta}{3} + (A + |B|)k^2 \quad (\text{I.22})$$

$$E_{LH} = \frac{\Delta}{3} + (A - |B|)k^2 \quad (\text{I.23})$$

Comme $A < 0$, et $|B| < |A|$ (pour Si, Ge et les III-V⁶) les deux bandes ont une courbure négative et donc une masse effective négative. Au lieu de considérer les électrons dans cette bande de valence qui est pleine pour un semiconducteur intrinsèque, il est plus simple de considérer les *trous*. Un trou est une bande pleine moins un électron. Si l'énergie d'un électron manquant est E , l'énergie du trou correspondant est $-E$. Il convient donc de renverser l'axe des énergies lorsque l'on considère l'énergie des trous, et la masse effective des trous est positive. La masse effective des trous dans la bande décrite par la relation I.23 est plus faible que celle de I.22, la première est donc appelée *bande des trous légers* (“light-hole” ou LH) et la deuxième *bande des trous lourds* (“heavy-hole” ou HH). On voit que la notion de trous lourds et légers est intimement liée à l'interaction spin-orbite. Pour $J = 1/2$ (bande split-off) on a la matrice 2×2 :

$$H_{1/2} = \left(-\frac{2\Delta}{3} + \frac{1}{3}(L + 2M)k^2 \right) [I] \quad (\text{I.24})$$

Dans cette approximation, la relation de dispersion de la bande split-off est :

$$E_{1/2} = -\frac{2\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{3}(L + 2M)k^2 = -\frac{2\Delta}{3} + Ak^2 \quad (I.25)$$

Il s'agit également d'une bande parabolique isotrope de courbure négative. La masse effective est intermédiaire entre celle des bandes LH et HH. La figure I.7 représente les courbes de dispersion de la bande de valence de GaAs calculées avec les relations ci-dessus et avec une résolution numérique de H pour comparaison. Lorsque k est petit la

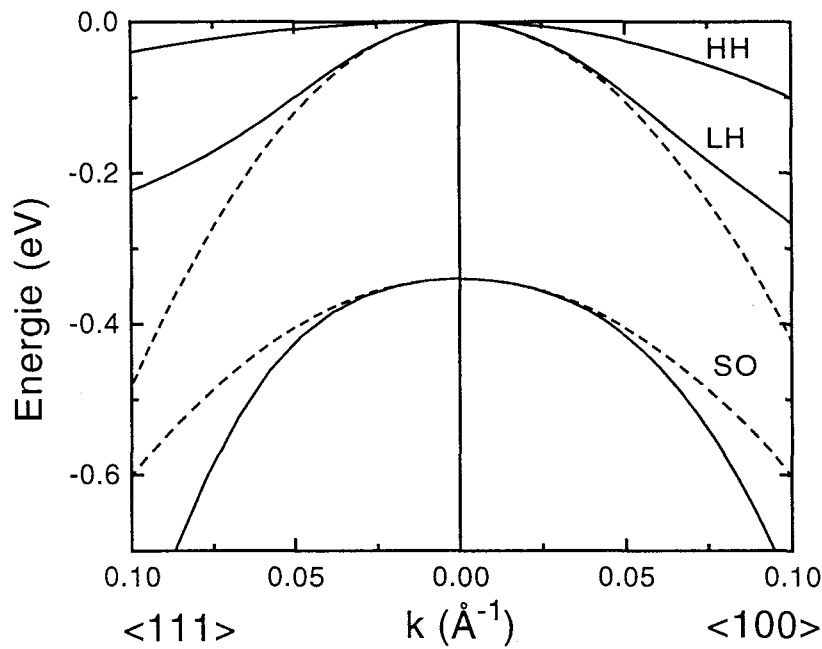


Figure I.7: Diagramme de dispersion des bandes de valence de GaAs. Les courbes en traits pointillés ont été tracées grâce l'approximation parabolique suivant $\langle 100 \rangle$ des relations I.22, I.23 et I.25 et les relations similaires pour $\langle 111 \rangle$. Les courbes en traits pleins ont été obtenues en diagonalisant numériquement la matrice H . Les paramètres sont $\Delta = 0,340$ eV, $\gamma_1 = 6,85$, $\gamma_2 = 2,10$ et $\gamma_3 = 2,90$.

dispersion est bien décrite. Comme attendu, lorsque k devient grand, on constate une non-parabolicité pour les bandes LH et SO (elles se “repoussent”) qui provient de H_c et $H_c^\dagger$. Néanmoins le modèle simplifié peut servir à étudier le transport des trous dans des conditions “standard” (il reste valable pour des énergies de l'ordre de 50 meV dans le GaAs). Pour les calculs nous utilisons les paramètres de Luttinger⁷ plutôt que les paramètres A , B et C ou L , M , N (paramètres de Kane) moins utilisés. Les formules de correspondance sont données dans l'annexe I.

2 Les effets de la contrainte

2.1 CRISTAL CUBIQUE SOUMIS À UNE CONTRAINTE

Considérons un cristal soumis à une contrainte. Celle-ci est décrite par le tenseur des contraintes σ_{ij} (tenseur symétrique de rang 2). Cette contrainte induit des déformations (déplacements atomiques). Tant que la contrainte n'est pas trop importante, les déformations sont proportionnelles aux contraintes (déformation élastique, loi de Hooke). σ_{ij} est alors relié au tenseur des déformations ϵ_{kl} par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (I.26)$$

C_{ijkl} sont les 36 composantes du tenseur des constantes de rigidité élastique. Dans le cas d'une structure cristalline cubique, des arguments de symétrie permettent de réduire ce tenseur à 12 termes non nuls et 3 coefficients indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} . On a alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} \end{bmatrix} \quad (I.27)$$

Trois cas particuliers de déformation sont à considérer dans le cas d'un cristal cubique :

1. La déformation hydrostatique

C'est la déformation obtenue en soumettant le cristal à une contrainte isotrope (par exemple en le plaçant dans une enceinte remplie d'un liquide sous pression), on a :

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} \neq 0 \\ \epsilon_{xy} &= \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = 0 \end{aligned} \quad (I.28)$$

Une telle contrainte provoque une variation identique de toutes les distances interatomiques (variation de volume), sans variation des angles de la maille. On n'a donc pas de rupture de symétrie.

2. La déformation tétragonale

On obtient une déformation tétragonale en soumettant, par exemple, le cristal à une contrainte uniaxiale suivant $\langle 001 \rangle$ ou suivant les deux axes équivalents. On a :

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon_{yy} \neq 0 \\ \epsilon_{zz} &\neq 0 \\ \epsilon_{xy} &= \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.29})$$

On n'a toujours pas de variation angulaire, mais l'un des axes n'est plus équivalent aux deux autres. Pour la blende de zinc, le groupe ponctuel devient D_{2d} .

3. La déformation trigonale

On obtient une déformation trigonale en soumettant le cristal à une contrainte uniaxiale suivant $\langle 111 \rangle$ ou suivant les trois axes équivalents. On a :

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} \neq 0 \\ \epsilon_{xy} &= \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Le cristal est soumis à des cisaillements, il y a des distorsions angulaires. Dans les cas de la blende de zinc, le groupe ponctuel devient C_{3v} . Un des réseaux cfc se décale par rapport à l'autre, ce qui conduit à des effets de piézoélectricité.

La théorie des groupes montre que dans le cas d'un cristal cubique n'importe quelle déformation peut être décomposée en la somme d'une déformation hydrostatique (variation de volume), d'une déformation tétragonale à volume constant et d'une déformation trigonale également à volume constant :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2\epsilon_{xx} - (\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \\ 2\epsilon_{yy} - (\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) \\ 2\epsilon_{zz} - (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.31})$$

2.2 STRUCTURE DE LA BANDE DE VALENCE D’UN SEMICONDUCTEUR DÉFORMÉ

2.2.1 Les potentiels de déformation

Les déformations du cristal modifient les positions des atomes, les interactions qui dépendent de la distance entre les atomes vont donc varier. De plus le cas échéant, l'apparition de ruptures de symétrie crée de nouvelles interactions dans le cristal. Pour décrire les modifications de la structure de bandes que ces déformations provoquent, Schokley et Bardeen⁸ ont introduit la notion de potentiel de déformation, liée aux interactions électron - phonon dans le cristal. Pikus et Bir⁹ ont étudié l'effet des contraintes sur le sommet de la bande de valence des semiconducteurs de structure cristalline de type diamant. Lorsque le cristal est contraint, la matrice à ajouter au Hamiltonien est :

$$H_{PB} = \begin{bmatrix} l\epsilon_{xx} + m(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) & n\epsilon_{xy} & n\epsilon_{xz} \\ n\epsilon_{xy} & l\epsilon_{yy} + m(\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) & n\epsilon_{yz} \\ n\epsilon_{xz} & n\epsilon_{yz} & l\epsilon_{zz} + m(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \end{bmatrix} \quad (I.32)$$

La similitude avec le Hamiltonien $\mathbf{k.p}$, H_{kp} , est frappante. Cela provient du fait qu'ils sont déduits des symétries du cristal et que le tenseur de déformation ϵ_{ij} a les mêmes symétries que $k_i k_j$. Cette perturbation induite par les contraintes va interagir avec le couplage spin-orbite. En Γ , le Hamiltonien total est donc :

$$H = \begin{bmatrix} H_{PB} & 0 \\ 0 & H_{PB} \end{bmatrix} + H_{so} \quad (I.33)$$

Dans le cas général, les valeurs propres de cet Hamiltonien sont assez difficiles à écrire. Nous allons donc nous restreindre au cas d'une déformation tétragonale (cas qui nous occupera par la suite). Avec les relations I.29 ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{//}$), H_{PB} devient :

$$H_{PB} = \begin{bmatrix} (l+m)\epsilon_{//} + m\epsilon_{zz} & 0 & 0 \\ 0 & (l+m)\epsilon_{//} + m\epsilon_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & 2m\epsilon_{//} + l\epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (I.34)$$

Les valeurs propres de H sont :

$$\begin{aligned}
 E_{HH} &= \frac{\Delta}{3} + \frac{1}{3}(l+2m)(2\epsilon_{//} + \epsilon_{zz}) - \frac{1}{3}(l-m)(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//}) \\
 E_{LH} &= -\frac{\Delta}{6} + \frac{1}{3}(l+2m)(2\epsilon_{//} + \epsilon_{zz}) + \frac{1}{6}(l-m)(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//}) \\
 &\quad + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + \frac{2}{3}\Delta(l-m)(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//}) + (l-m)^2(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//})^2} \\
 E_{SO} &= -\frac{\Delta}{6} + \frac{1}{3}(l+2m)(2\epsilon_{//} + \epsilon_{zz}) + \frac{1}{6}(l-m)(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//}) \\
 &\quad - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + \frac{2}{3}\Delta(l-m)(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//}) + (l-m)^2(\epsilon_{zz} - \epsilon_{//})^2}
 \end{aligned} \tag{I.35}$$

On remarque que dans le cas d'une déformation tétragonale, la dégénérescence en Γ des bandes HH et LH est levée. Cela provient du changement de symétrie évoqué plus haut. Son effet sur le haut de bande de valence peut être mis à profit pour modifier le transport des trous. On définit les potentiels de déformation :

$$\begin{aligned}
 a_v &= \frac{1}{3}(l+2m) \\
 b_v &= \frac{1}{3}(l-m)
 \end{aligned} \tag{I.36}$$

On peut simplifier l'écriture des relations I.35 en remarquant qu'elles se décomposent en une somme de deux termes. Dans le premier, seul le facteur $2\epsilon_{//} + \epsilon_{zz}$ intervient, or celui-ci est la trace du tenseur de déformation hydrostatique (relation I.31). Ce premier terme provient donc de la "partie hydrostatique" de la déformation tétragonale (changement de volume). Dans le deuxième terme, on trouve le facteur $\epsilon_{zz} - \epsilon_{//}$ qui est la composante de la déformation tétragonale sans variation de volume (relation I.31). Ce terme est la partie "uniaxiale" de la déformation. Il est clair que c'est ce dernier qui lève la dégénérescence LH-HH. On pose :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_H &= 2\epsilon_{//} + \epsilon_{zz} \\
 \epsilon_U &= \epsilon_{zz} - \epsilon_{//}
 \end{aligned} \tag{I.37}$$

Les relations I.35 deviennent :

$$\begin{aligned}
 E_{HH} &= \frac{\Delta}{3} + a_v\epsilon_H - b_v\epsilon_U \\
 E_{LH} &= -\frac{\Delta}{6} + a_v\epsilon_H + \frac{1}{2}b_v\epsilon_U + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 2\Delta b_v\epsilon_U + 9b_v^2\epsilon_U^2} \\
 E_{SO} &= -\frac{\Delta}{6} + a_v\epsilon_H + \frac{1}{2}b_v\epsilon_U - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 2\Delta b_v\epsilon_U + 9b_v^2\epsilon_U^2}
 \end{aligned} \tag{I.38}$$

L'ensemble des trois bandes est déplacé par la partie hydrostatique de la déformation. a_v est positif pour tous les semiconducteurs donc l'énergie des bandes de valence augmente

avec la taille de la maille. Si $|b_v \epsilon_U| \ll \Delta$ (ce qui est valable lorsque la déformation est faible), on a :

$$\begin{aligned} E_{HH} &= \frac{\Delta}{3} + a_v \epsilon_H - b_v \epsilon_U \\ E_{LH} &= \frac{\Delta}{3} + a_v \epsilon_H + b_v \epsilon_U \\ E_{SO} &= -\frac{2\Delta}{3} + a_v \epsilon_H \end{aligned} \quad (I.39)$$

La levée de dégénérescence LH-HH vaut $2b_v \epsilon_U$. Comme b_v est négatif pour tous les semiconducteurs classiques, la bande des LH deviendra le sommet de la bande de valence pour $\epsilon_U < 0$ (figure I.8). Cela correspond à une maille “compressée” (un axe plus court que les deux autres) comme celle que l’on peut obtenir en plaçant le cristal dans une presse (figure I.9).

Lorsque la contrainte est grande les termes de couplage entre la bande LH et la bande SO ne sont plus négligeables. Le terme de couplage est positif pour la bande LH, elle est “repoussée” vers les énergies élevées. Si LH est le sommet de la bande de valence, la levée de dégénérescence est donc plus grande que $2b_v \epsilon_U$.

Remarque : en Γ la bande HH n’est pas couplée aux deux autres bandes, les vecteurs propres du Hamiltonien sont $|\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\rangle$. Lorsque la contrainte est faible, les vecteurs propres de LH sont $|\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$. Les masses effectives variant avec la déformation (anisotropie des masses, voir paragraphe suivant), les dénominations HH et LH n’ont plus guère de sens pour le semiconducteur déformé, le repérage des bandes par leur vecteur propre en Γ est plus correct. Cependant, pour des raisons de commodité, nous continuerons à les employer

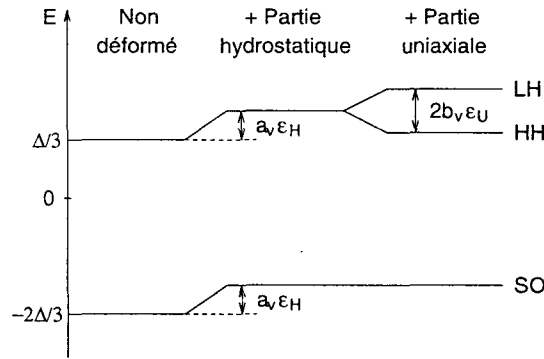


Figure I.8: Diagramme énergétique en Γ des trois bandes de valence d’un semiconducteur lorsque l’on passe successivement du cristal non déformé au cristal soumis à une contrainte hydrostatique ($\epsilon_H > 0$) et à une contrainte uniaxiale ($\epsilon_U < 0$).

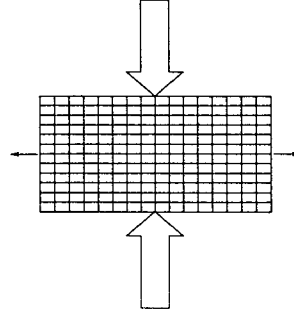


Figure I.9: Cristal cubique soumis à une contrainte uniaxiale compressive ($\epsilon_U < 0$).

mais il ne faudra plus leur donner un sens strict.

2.2.2 Structure de bandes d'un semiconducteur subissant une déformation tétragonale

La structure de bandes d'un semiconducteur contraint peut être calculée en diagonalisant la matrice H :

$$H = \begin{bmatrix} H_{kp} & 0 \\ 0 & H_{kp} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H_{PB} & 0 \\ 0 & H_{PB} \end{bmatrix} + H_{so} \quad (\text{I.40})$$

Celle-ci ne peut être diagonalisée que numériquement, mais on peut procéder comme dans la partie 1.2.2 (changement de base et simplification des blocs H_c et $H_c^\dagger$). Pour les bandes $J = 3/2$, on obtient l'équation suivante :

$$E_{3/2} = \frac{\Delta}{3} + Ak^2 + a_v \epsilon_H \pm \sqrt{E_k + E_{ks} + E_s} \quad (\text{I.41})$$

où

$$\begin{aligned} E_k &= B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2) \\ E_{ks} &= b_v B [3(k_x^2 \epsilon_{xx} + k_y^2 \epsilon_{yy} + k_z^2 \epsilon_{zz}) - k^2 \epsilon_H] \\ E_s &= \frac{b_v^2}{2} [(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + (\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz})^2 + (\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz})^2] \end{aligned} \quad (\text{I.42})$$

Où A, B et C sont les constantes introduites dans la partie 1.2.2. Dans le cas particulier de la déformation tétragonale suivant $\langle 001 \rangle$, on a :

$$\begin{aligned} E_{3/2} &= \frac{\Delta}{3} + Ak^2 + a_v \epsilon_H \\ &\pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2) + b_v B \epsilon_U (2k_z^2 - k_x^2 - k_y^2) + b_v^2 \epsilon_U^2} \end{aligned} \quad (\text{I.43})$$

En Γ , on retrouve les relations I.39 (nous avons négligé H_c et $H_c^\dagger$). Pour $\epsilon_H = \epsilon_U = 0$ (pas de déformation), on retrouve l'équation I.21. Les relations de dispersion suivant $\langle 001 \rangle$, direction parallèle à la déformation, sont :

$$E_{//} = \frac{\Delta}{3} + a_v \epsilon_H \pm b_v \epsilon_U + (A \pm B)k^2 \quad (\text{I.44})$$

On retrouve les relations I.22 et I.23 avec en plus la levée de dégénérescence $2b_v \epsilon_U$ (le signe + est pour la bande LH et le signe - pour la bande HH). Les bandes LH et HH se décalent donc sans “déformation” (elles sont paraboliques). Les bandes ne sont pas couplées dans cette direction et les masses effectives restent identiques à celles du matériau non déformé. Lorsque la maille est “comprimée” ($\epsilon_U < 0$), on a un croisement des deux bandes (figure I.10) pour un vecteur d'onde :

$$k_c = \sqrt{-\frac{b_v}{B} \epsilon_U} \quad (\text{I.45})$$

Et pour une énergie :

$$E_c = \frac{\Delta}{3} + a_v \epsilon_H - \frac{Ab_v}{B} \epsilon_U \quad (\text{I.46})$$

Examinons maintenant les relations de dispersion suivant $\langle 100 \rangle$, direction perpendiculaire à la déformation :

$$E_{\perp} = \frac{\Delta}{3} + Ak^2 + a_v \epsilon_H \pm \sqrt{B^2 k^4 - b_v B \epsilon_U k^2 + b_v^2 \epsilon_U^2} \quad (\text{I.47})$$

On ne peut simplifier la relation I.43 comme dans le cas précédent. Les bandes LH et HH sont non paraboliques (les deux bandes sont couplées dans cette direction). Elles le sont particulièrement dans le cas $\epsilon_U > 0$, où l'on a un anticroisement des deux bandes (figure I.10). Lorsque k est faible, la masse effective de la bande HH est faible (en fait la masse est celle de la bande LH du matériau massif !), mais elle augmente très rapidement avec k . Pour le cas $\epsilon_U < 0$ on a également cette “inversion des masses” dans la direction perpendiculaire à l'axe de la déformation tétragonale^{9,10}.

Le tracé des surfaces de Fermi dans les différents cas permet de généraliser les observations faites ci-dessus dans des directions particulières. Pour $\epsilon_U < 0$ et pour une énergie égale à E_c , les deux surfaces se touchent dans la direction $\langle 001 \rangle$. Pour des énergies différentes, il n'y a pas de points communs aux deux surfaces, le croisement des deux bandes ne se produit donc que dans la direction parallèle à l'axe de la déformation tétragonale. Dans le matériau non déformé, il n'existe qu'un point où les deux bandes sont dégénérées (Γ), dans le matériau déformé de façon tétragonale, il existe deux points : $(0,0,k_c)$ et $(0,0,-k_c)$. L'anisotropie des bandes est très importante. Pour $\epsilon_U > 0$ les deux surfaces ne se touchent pas quelles que soient l'énergie et la direction de k (anticroisement).

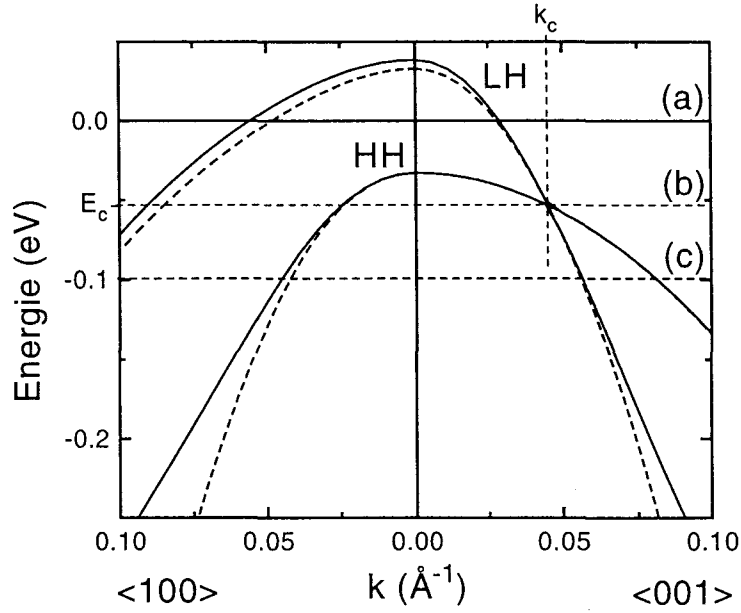
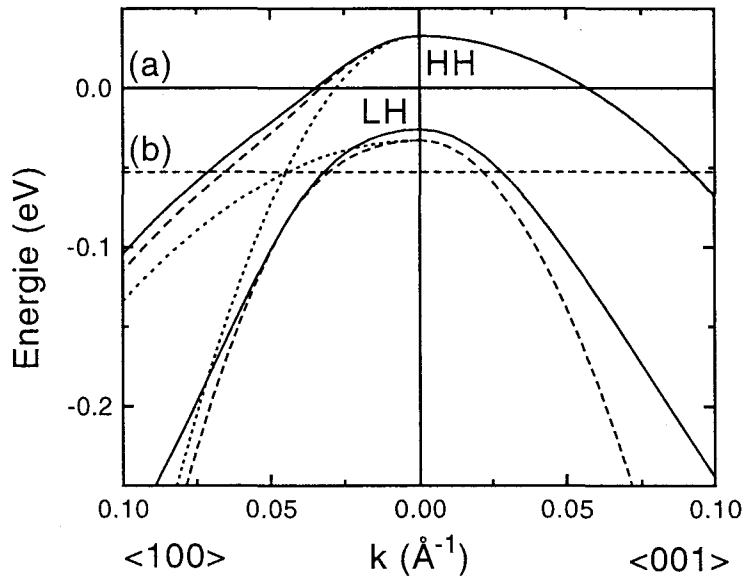
(a) $\epsilon_U = -1,9 \cdot 10^{-2}$ (b) $\epsilon_U = +1,9 \cdot 10^{-2}$

Figure I.10: Diagramme de dispersion des bandes de valence de GaAs soumis à une contrainte uniaxiale. Les courbes en tirets sont obtenues en négligeant H_c^- et H_c^+ . Les courbes en traits pleins ont été obtenues en diagonalisant numériquement la matrice H . Les tirets horizontaux et les lettres entre parenthèses font référence aux surfaces de Fermi des figures I.11 et I.12. Les traits pointillés de (b) mettent en évidence l'anticroisement. Les paramètres sont les mêmes que ceux de la figure I.7 et $b_v = -1,7$ eV.

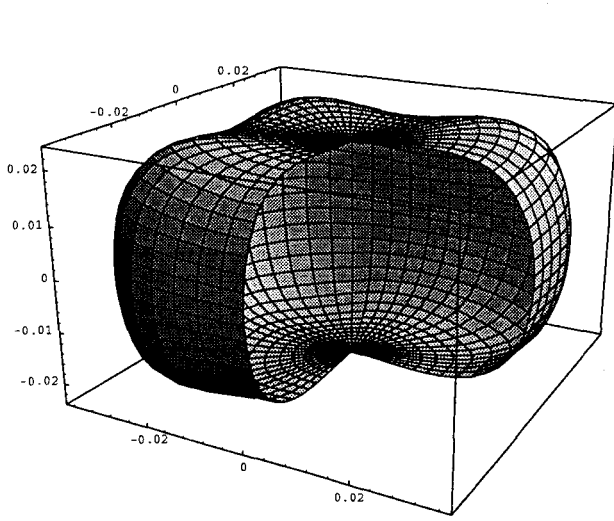
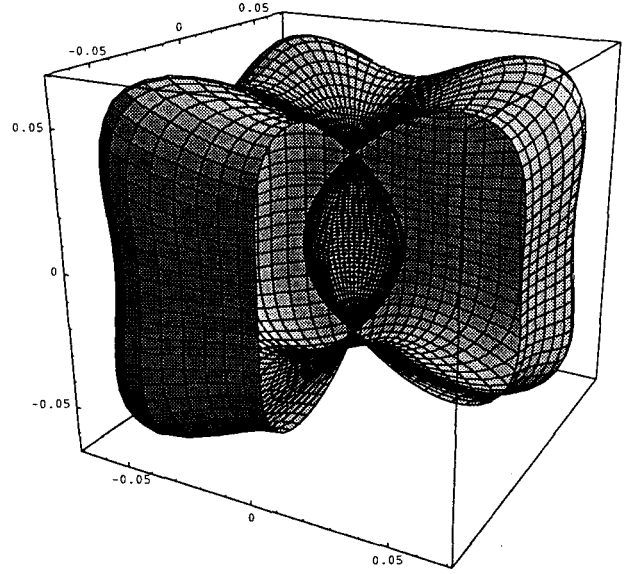
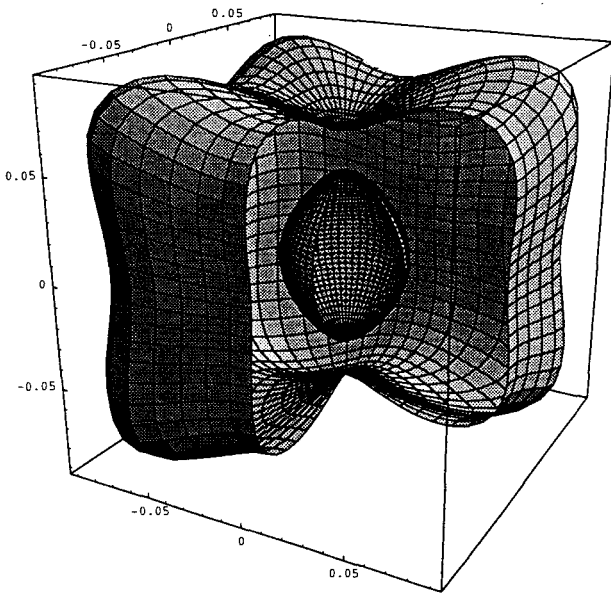
(a) $E = 0$ meV.(b) $E = E_c = -53,6$ meV.(c) $E = -100$ meV.

Figure I.11: Surfaces de Fermi des états de trous légers (grand volume) et des états de trous lourds (petit volume) du GaAs déformé avec $\epsilon_U = -1,9 \cdot 10^{-2}$.

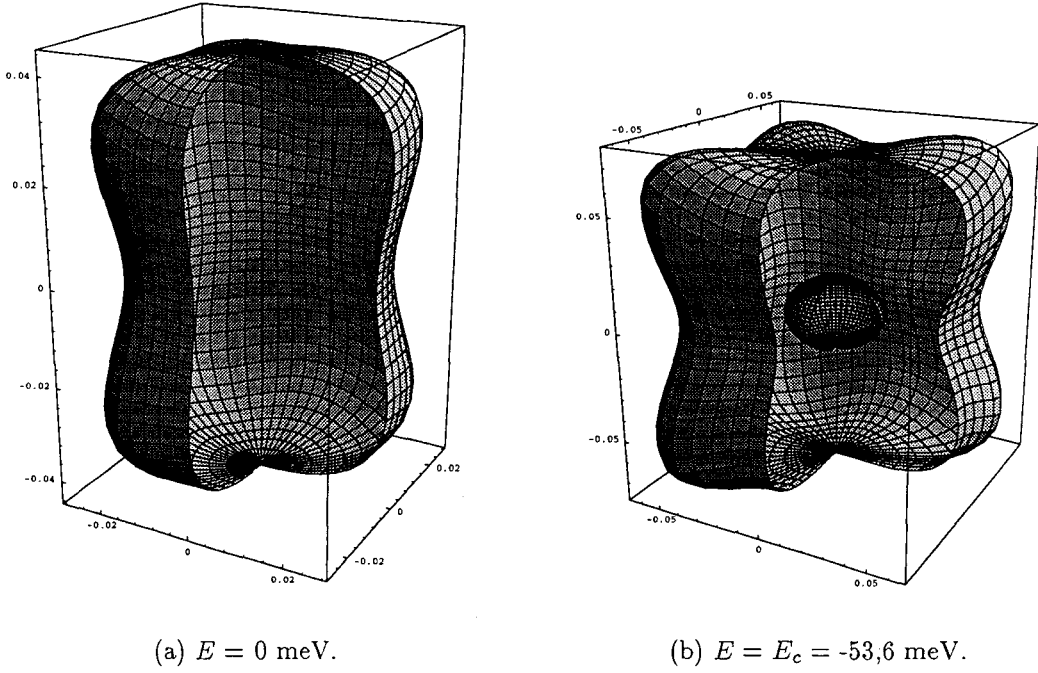


Figure I.12: Surfaces de Fermi des états de trous légers (petit volume) et des états de trous lourds (grand volume) du GaAs déformé avec $\epsilon_U = +1,9 \cdot 10^{-2}$.

2.2.3 Conclusion

Le transport des trous ne peut qu'être plus compliqué que celui des électrons à cause de la dégénérescence du sommet de la bande de valence. Les trous lourds sont majoritaires (leur densité d'état est plus élevée). Cela a de multiples conséquences : faible mobilité, faible probabilité de transmission par effet tunnel, faible énergie de confinement... La déformation tétragonale peut permettre d'améliorer cette situation en séparant les deux bandes et en rendant la bande de faible masse effective "fondamentale". La partie précédente montre que deux approches sont possibles. Soit $\epsilon_U > 0$ et l'on effectue le transport perpendiculairement à l'axe de la déformation, on profite alors de l'inversion des masses¹¹. Cependant l'anticroisement anéantit cette inversion dès que les trous acquièrent de l'énergie, les caractères trous lourds et trous légers sont "mélangés". L'autre solution ($\epsilon_U < 0$) nécessite un transport dans une direction parallèle à la déformation mais est plus intéressante car on conserve deux bandes découplées, les masses effectives restent celle du matériau massif même lorsque k est grand.

Nous allons dans la suite nous intéresser au cas $\epsilon_U < 0$. Dans beaucoup de matériaux

la masse effective des trous légers est du même ordre de grandeur que celle des électrons. On peut donc espérer établir une certaine “symétrie” entre trous et électrons grâce à la déformation tétragonale. Dans le paragraphe suivant, nous allons examiner comment, expérimentalement, on peut générer de telles déformations dans les hétérostructures.

3 Les hétérostructures contraintes

3.1 SEMICONDUCTEUR SOUMIS À UNE CONTRAINTE BIAXIALE

3.1.1 L'épitaxie des matériaux désaccordés

Lorsque l'on dépose, par croissance épitaxiale 2D, une couche d'un matériau dont le paramètre de maille est différent de celui du substrat, celle-ci est soumise à une contrainte car le substrat, beaucoup plus épais, impose son paramètre de maille. Examinons le cas de la croissance suivant la direction $\langle 001 \rangle$ d'un matériau de structure blende de zinc (Figure I.13). Supposons que le paramètre de maille à l'équilibre a_0 du matériau déposé est plus grand que celui du substrat a_{sub} . Les atomes du substrat vont exercer des forces dans le plan des couches qui vont “rétrécir” la base carrée de la maille du matériau déposé ($a_{//} = a_{sub}$) à la maille du substrat. σ_{xx} et σ_{yy} sont non-nuls, on dit que la contrainte est *biaxiale*. On a :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{//} = \frac{a_{sub} - a_0}{a_0} \quad (I.48)$$

Il faut remarquer que la contrainte biaxiale de la couche épitaxiée est “interne”, il n'y a pas de force extérieure au système {substrat + couche}. Si $\epsilon_{//} < 0$ ($a_0 > a_{sub}$) on dit que la contrainte biaxiale est *compressive*, dans le cas contraire, on dit qu'elle est *extensive*. La force perpendiculaire aux couches est nulle ($\sigma_{zz} = 0$), cela permet d'écrire :

$$2C_{12}\epsilon_{//} + C_{11}\epsilon_{zz} = 0 \quad (I.49)$$

Dans le cas d'une contrainte compressive, le paramètre de maille $a_{\perp}$ est plus grand que a_0 . La déformation induite par la contrainte biaxiale peut être décomposée en une déformation

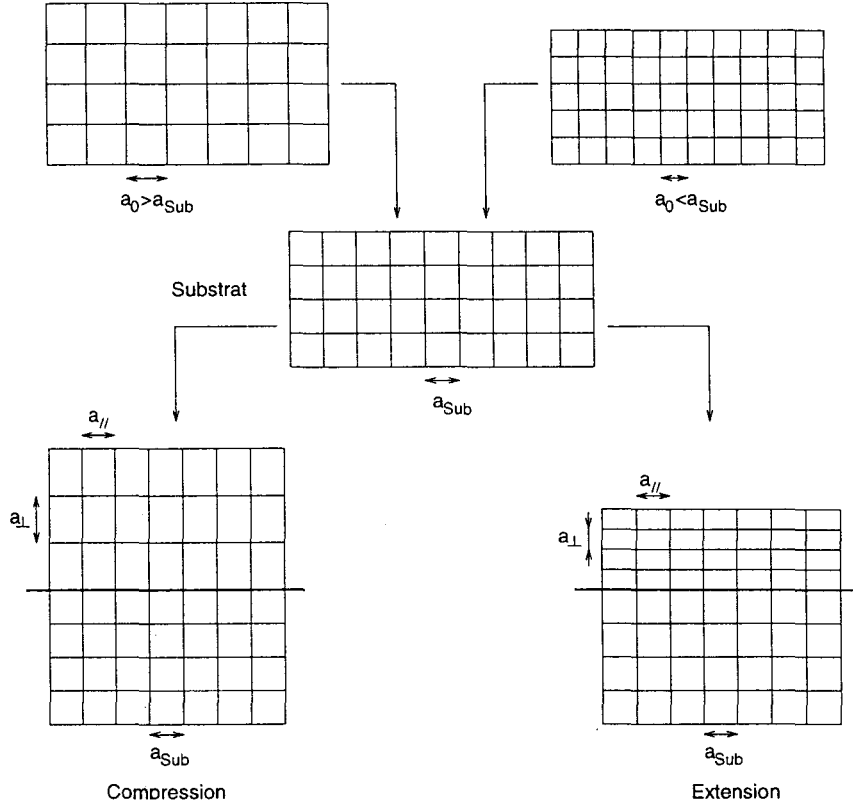


Figure I.13: Schéma représentant la croissance d'un matériau de paramètre de maille a_0 différent de celui du substrat a_{sub} . Si $a_0 > a_{sub}$ la contrainte biaxiale est compressive, dans le cas contraire elle est extensive.

hydrostatique et une déformation tétragonale :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{//} \\ \epsilon_{//} \\ -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\epsilon_{//} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2\epsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ 2\epsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ 2\epsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \epsilon_{//} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ \epsilon_{//} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ -2\epsilon_{//} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (I.50)$$

Les parties hydrostatiques et uniaxiales sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_H &= 2\epsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \\ \epsilon_U &= -\epsilon_{//} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \end{aligned} \quad (I.51)$$

Le signe de la partie uniaxiale est opposé à celui de $\epsilon_{//}$, le cas que nous recherchons ($\epsilon_U < 0$, bande LH fondamentale) correspond donc à une contrainte biaxiale *extensive*. Toutes les relations de la partie 2.2.2 sont donc applicables au cas de la contrainte biaxiale

en utilisant les relations ci-dessus. L’axe de la déformation tétragonale provoquée par la contrainte biaxiale obtenue par épitaxie est toujours parallèle à l’axe de croissance des couches. Pour profiter de la bande LH, le transport doit donc s’effectuer parallèlement à cet axe, perpendiculairement aux couches (transport dit “vertical”).

Ci-dessus, nous avons considéré que la déformation de la couche est uniforme. Il ne faut cependant pas oublier que les contraintes sont énormes (de l’ordre du GPa pour un désaccord de maille de 1 %). Il est clair que la couche contrainte va “tordre” le substrat. Le rayon de courbure est donnée par¹² :

$$R \simeq \frac{(e_1 + e_2)^3}{6e_1e_2(\Delta a/a)} \quad (\text{I.52})$$

Où e_1 et e_2 sont les épaisseurs du substrat et de la couche. Pour des valeurs typiques de désaccord, d’épaisseur de substrat et de couche contrainte, le rayon de courbure est supérieur à 10 m. Cette torsion induit une variation relative $\epsilon_{//}$ le long de la couche contrainte. Dans les conditions ci-dessus, elle reste inférieure à 10^{-3} , ce qui peut être négligé. Toutefois des problèmes peuvent apparaître lorsque l’on amincit le substrat pour des impératifs expérimentaux¹³ (microscopie électronique à transmission, absorption optique, lasers).

Une autre limitation importante est de nature thermodynamique. L’énergie élastique accumulée dans la couche contrainte augmente avec l’épaisseur de celle-ci. Au-delà d’une certaine épaisseur appelée *épaisseur critique*, la formation de dislocations devient plus avantageuse énergétiquement (elle relaxe les contraintes). Des modèles permettent d’évaluer cette épaisseur critique en fonction du désaccord (notamment le modèle de Matthews et Blakeslee¹⁴). Lorsque le désaccord dépasse quelques %, le processus de croissance peut être modifié. L’énergie élastique est alors relaxée par un changement de la morphologie de la surface. Ce phénomène favorise la croissance tridimensionnelle des couches fortement contraintes (par exemple, formation d’îlots). Ces problèmes seront abordés dans le chapitre III.

3.1.2 Ordres de grandeur et conclusion

Calculons quelques ordres de grandeur pour un désaccord de maille typique de +1% (contrainte biaxiale extensive) dans le cas du GaAs. On a $\epsilon_H \simeq 10^{-2}$ soit une contrainte

hydrostatique d'environ 10 kbar (1 GPa). $\epsilon_U \simeq -2.10^{-2}$ ce qui correspond à la déformation produite par une contrainte uniaxiale compressive de 13 kbar. $b_v\epsilon_U = 3,4.10^{-2}$ et $b_v\epsilon_U/\Delta = 0,1$. Pour faire des calculs plus précis, il sera donc nécessaire de prendre en compte la bande split-off. La levée de dégénérescence LH-HH est approximativement de 70 meV et le croisement des deux bandes se produit à 90 meV du sommet de la bande de valence. Pour des désaccords encore "raisonnables" (épaisseur critique de l'ordre de 100 Å), on obtient des effets assez importants ($> kT$ à température ambiante).

3.2 CALCUL DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES HÉTÉROSTRUCTURES : LE MODÈLE DES FONCTIONS ENVELOPPE

3.2.1 Généralités

Les techniques d'épitaxie permettent de réaliser depuis plus de 20 ans des hétérostructures de semiconducteurs. L'intérêt de celles-ci réside dans le fait que lorsque l'on dépose un semiconducteur A sur semiconducteur B, en général, les bandes de valence et de conduction ne s'alignent pas. Les électrons et les trous de la structure rencontrent des discontinuités de potentiel (puits, barrières) qui donnent lieu à de nombreux effets dont certains ont une origine purement quantique. L'adjonction de contraintes biaxiales (paramètre de maille de A différent de celui de B) permet d'ajouter un degré de liberté à ces hétérostructures. De par la faible épaisseur contrôlable par épitaxie, les matériaux peuvent être fortement contraints et donner lieu à des effets importants. Nous allons maintenant examiner comment calculer la structure électronique des hétérostructures (éventuellement contraintes).

3.2.2 Principe du modèle

Dans cette étude, la structure électronique des hétérostructures contraintes a été calculée en utilisant le modèle des fonctions enveloppe¹⁵. Ce modèle présente l'avantage de ne nécessiter que peu de calculs et de réutiliser les Hamiltoniens obtenus par la méthode $k.p$ qui décrivent assez bien la bande de valence autour de Γ pour les matériaux massifs.

L'hypothèse principale de ce modèle est que les propriétés électroniques dans une couche sont celles du matériau massif correspondant, et ce indépendamment de la nature des couches adjacentes. Cette approximation est parfaitement justifiée lorsque les épaisseurs des couches sont grandes devant la taille de la maille cristalline. Le Hamiltonien $H(\mathbf{r})$ de l'hétérostructure est donc égal, en $\mathbf{r}$, au Hamiltonien $H^M(\mathbf{r})$ du matériau massif M présent en $\mathbf{r}$:

$$H(\mathbf{r}) = \sum_M F^M(\mathbf{r}) H^M(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m_0} + \sum_M F^M(\mathbf{r}) V^M(\mathbf{r}) \quad (\text{I.53})$$

La somme est étendue à tous les matériaux constitutifs de l'hétérostructure, $F^M(\mathbf{r})$ est une fonction valant 1 dans le matériau M et 0 ailleurs. Nous pouvons alors construire les états de l'hétérostructure à partir de ceux des différents matériaux massifs. Dans les matériaux III-V qui constitueront les hétérostructures des chapitres suivants, les extremums de bande sont en Γ . Nous allons donc construire les états de l'hétérostructure autour de ce point. Dans chaque couche, la fonction d'onde peut être développée en fonctions de Bloch u_n^M en Γ :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_M F^M(\mathbf{r}) \sum_n u_n^M(\mathbf{r}) f_n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.54})$$

La somme sur n est étendue à toutes les bandes prises en compte. Les fonctions $f_n(\mathbf{r})$ modulent les fonctions de Bloch qui ont la périodicité du réseau cristallin. Ce sont des fonctions enveloppe, elles traduisent l'étendue spatiale des états de l'hétérostructure. Si les matériaux sont suffisamment semblables, on peut supposer que les fonctions de Bloch en Γ sont identiques dans chaque matériau. L'invariance par translation de la structure dans le plan des couches est conservée, ce qui autorise à appliquer le théorème de Bloch dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$. La variation de la fonction d'onde dans la direction $\langle 001 \rangle$ peut être séparée de celle dans les directions perpendiculaires (directions parallèles au plan des couches). On peut introduire des fonctions enveloppe unidimensionnelles $\chi_n(z)$. Dans une couche donnée, on a :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}) \sum_n u_n(\mathbf{r}) \chi_n(z) \quad (\text{I.55})$$

Où S est la surface du cristal parallèlement au plan des couches. Les états électroniques de la couche sont représentés par $\psi(\mathbf{r})$ qui sont fonctions propres de l'équation :

$$H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.56})$$

En la multipliant par $u_m^* \chi_m^* \exp(-i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//})$ et en intégrant, on obtient :

$$\langle \chi | D - \varepsilon | \chi \rangle = 0$$

$$|\chi\rangle = \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \vdots \\ \chi_n \\ \vdots \\ \chi_N \end{bmatrix} \quad (\text{I.57})$$

Où D est un système différentiel linéaire du second ordre portant sur les N fonctions $\chi_n(z)$, N étant le nombre de bandes utilisées dans le développement des états de l'hétérostructure. Pour les III-V, en Γ , on peut se restreindre aux bandes Γ_6 (bande de conduction), Γ_8 (bandes de trous lourds et de trous légers) et Γ_7 (bande split-off). On obtient ainsi un système différentiel 8×8 tout à fait analogue à la matrice de Kane si l'on remplace :

$$k_z \rightarrow \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{I.58})$$

Pour obtenir les états électroniques de l'hétérostructure, il faut considérer autant de systèmes différentiels que de couches dans la structure. Il faut les résoudre indépendamment, puis raccorder les solutions à chaque interface. Les conditions de raccordement à l'interface entre deux matériaux portent d'une part sur les valeurs des fonctions enveloppes, et d'autre part, sur les dérivées premières. La continuité de $\psi(\mathbf{r})$ implique que chaque fonction enveloppe est continue car les fonctions de Bloch sont linéairement indépendantes. Le deuxième ensemble de relations de continuité s'obtient en intégrant le système différentiel précédent à travers l'interface. On obtient alors un système linéaire reliant les fonctions enveloppes et leurs dérivées dans chacun des matériaux. Il ne reste plus qu'à fixer les conditions aux limites à chaque extrémité de l'hétérostructure. Selon les cas, on peut par exemple imposer une probabilité de présence nulle (ou exponentielle décroissante), des ondes planes, ou des conditions périodiques.

La résolution de cet ensemble d'équations couplées formulées sans autre approximation reste un problème complexe. Nous avons utilisé le programme appelé PW écrit par C. Delerue, C. Priester et R. Rincon de l'équipe Physique Théorique de l'I.E.M.N. Ce programme est basé sur la méthode de résolution exposée dans la référence 16. Avant d'exposer cette méthode, nous allons appliquer le modèle des fonctions enveloppe à un cas très simple qui permet une résolution analytique. On peut ainsi faire ressortir le contenu physique de la fonction enveloppe.

3.2.3 Application dans le cadre d'un modèle à une bande

Considérons chaque bande indépendante, nous avons donc :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} u_n(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}) \chi_n(z) \quad (\text{I.59})$$

Le système différentiel se réduit alors à l'équation de Ben Daniel - Duke¹⁷ :

$$\left[\varepsilon_0(z) + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m_{//}(z)} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_{\perp}(z)} \frac{\partial}{\partial z} \right] \chi(z) = \varepsilon \chi(z) \quad (\text{I.60})$$

Où $\varepsilon_0(z)$ est l'énergie de l'extremum considéré et $m_{//}(z)$ et $m_{\perp}(z)$ sont les masses effectives dans le plan des couches et dans la direction de croissance $\langle 001 \rangle$ pour cet extremum de bande et pour le matériau présent à la cote z . Les masses effectives sont constantes dans chaque couche. A chaque interface, $\varepsilon_0(z)$ est discontinue (discontinuité de bande) et il en est de même pour $m_{\perp}$. L'équation I.60 décrit le mouvement d'une particule dans un potentiel unidimensionnel en créneaux. Sa résolution dans chaque couche ne pose pas de problème : les solutions sont soit des ondes planes $\exp(\pm i k \cdot z)$, soit des ondes évanescentes, selon que ε est supérieure ou inférieure à ε_0 . Les conditions de raccordement se traduisent par la continuité de $\chi(z)$ et de $1/m_{\perp}(z) \times \partial \chi(z) / \partial z$. Pour $\mathbf{k}_{//} = 0$, on obtient une “équation de Schrödinger” pour la fonction enveloppe $\chi(z)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \varepsilon_0(z) \right] \chi(z) = \varepsilon \chi(z) \quad (\text{I.61})$$

Sa résolution dans des cas simples ramène à des problèmes “standards” de la mécanique ondulatoire. Il ne faut cependant pas oublier que la vraie fonction d'onde est $\psi(\mathbf{r})$ qui est le produit de la fonction enveloppe $\chi(z)$, lentement variable et décrivant l'extension spatiale de l'état électronique, par une fonction ayant la périodicité du réseau cristallin. Il est clair que l'application du modèle des fonctions enveloppe à des couches dont l'épaisseur est de quelques couches atomiques pose la question de la validité du modèle. Il semble toutefois que les énergies données par le modèle ne s'éloignent pas trop des mesures expérimentales même pour des dimensions de 20 à 30 Å.

Pour terminer rappelons le résultat obtenu pour un puits infini. Les conditions aux limites (probabilité de présence nulle) imposent une discrétisation des énergies ε_n permises à la particule de masse m^* :

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \quad (\text{I.62})$$

Où ε_n est l'énergie des trous par rapport au haut de la bande de valence, L est la largeur du puits et $n = 1, 2, 3, \dots$. Appliquer cette formule à une hétérostructure est bien sûr une approximation très grossière (la discontinuité de bandes est loin d'être infinie) mais elle permet de faire quelques prévisions qualitatives. Appliquons la relation I.62 aux deux types de trous. Lorsque L est très grand (matériau massif), les niveaux de plus basse énergie ($n = 1$) tendent vers le sommet de la bande de valence du matériau du puits (les deux bandes sont dégénérées en Γ). Pour une valeur finie de L , le niveau n de la bande des trous lourds (appelé HH n) a une énergie plus faible que le niveau n de la bande des trous légers (LH n). Le niveau de plus basse énergie est toujours HH1. Cela donne lieu à deux types de transitions optiques dans les puits : E1-HH1 (notée 11H) et E1-LH1 (notée 11L). Les E_n sont les niveaux d'énergie du puits formés par la bande de conduction. Le confinement quantique a en quelque sorte levé la dégénérescence entre trous légers et trous lourds au profit de ces derniers (état fondamental). Le puits brise la symétrie du cristal de la même façon que la déformation tétragonale d'où cette levée de dégénérescence.

Que se passe-t'il si le puits quantique est contraint (déformation tétragonale) ? Les niveaux d'énergie des trous sont tous décalés de la même valeur par la partie hydrostatique de la déformation. Mais la partie uniaxiale lève la dégénérescence en Γ des deux bandes de trous du matériau massif. Les "fonds" des puits sont séparés, on a :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{HHn} &= -a_v \varepsilon_H + b_v \varepsilon_U + \frac{\hbar^2}{2m_{HH}^*} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \\ \varepsilon_{LHn} &= -a_v \varepsilon_H - b_v \varepsilon_U + \frac{\hbar^2}{2m_{LH}^*} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2\end{aligned}\tag{I.63}$$

Où ε est l'énergie des trous. L'écart LH1 - HH1 est :

$$\varepsilon_{LH1} - \varepsilon_{HH1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2} \left(\frac{1}{m_{LH}^*} - \frac{1}{m_{HH}^*} \right) - 2b_v \varepsilon_U\tag{I.64}$$

Si $\varepsilon_U = 0$, la différence est positive (HH1 fondamental). Si $\varepsilon_U > 0$ (compression), la différence augmente et reste positive. Si $\varepsilon_U < 0$ (extension), la différence diminue et peut devenir négative (LH1 fondamental). Cette situation, qualifiée *d'inversion trous lourds - trous légers*, a été observée pour la première fois en 1984 par une expérience d'absorption dans un superréseau contraint en extension¹⁸. La différence est nulle pour une largeur de puits L_d :

$$L_d = \frac{\pi \hbar}{2} \sqrt{\frac{1}{b_v \varepsilon_U} \left(\frac{1}{m_{LH}^*} - \frac{1}{m_{HH}^*} \right)}\tag{I.65}$$

Pour cette largeur de puits les niveaux LH1 et HH1 sont dégénérés pour $k_{//} = 0$ (comme en Γ dans le matériau massif). La différence d'énergie de confinement est exactement compensée par la levée de dégénérescence engendrée par la partie uniaxiale de la contrainte. Si $L > L_d$ LH1 est fondamental, dans le cas contraire on retrouve la situation “classique” (HH1 fondamental).

La possibilité d'obtenir le niveau LH1 fondamental est particulièrement intéressante pour favoriser les trous légers dans les diodes à effet tunnel résonnant de type p .

3.2.4 Application dans le cadre d'un modèle à 8 bandes

Dans cette partie nous allons détailler la méthode de résolution de la référence 16, qui nous a servi à faire tous les calculs présentés dans les chapitres III et IV.

Le Hamiltonien $\mathbf{k.p}$

Il s'agit d'un modèle basé sur un Hamiltonien $\mathbf{k.p}$ 8×8 qui intègre le désaccord de maille et la contrainte biaxiale qui en résulte. Les bandes prises en compte sont bien sûr Γ_6 , Γ_8 et Γ_7 . Toutefois, contrairement à la référence 16, nous n'avons pas pris en compte les couplages bande de conduction - bande de valence. Cela pose parfois des problèmes de convergence et nous n'avons pas à évaluer d'éléments de matrice optique. Nous avons uniquement comparé les énergies de transition optique. Pour cette application et pour nos largeurs de puits ($> 30 \text{ \AA}$) un modèle parabolique (sans couplage) pour Γ_6 suffit. Il s'agit donc plutôt d'un modèle à “6 + 2” bandes. Le Hamiltonien 6×6 pour Γ_8 et Γ_7 est :

$$H_v = E_{v,av}[I] + \begin{bmatrix} H_{kp} & 0 \\ 0 & H_{kp} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H_{PB} & 0 \\ 0 & H_{PB} \end{bmatrix} + H_{so} \quad (\text{I.66})$$

Et le Hamiltonien 2×2 pour Γ_6 est :

$$H_c = \left(E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + a_c \epsilon_H \right) [I] \quad (\text{I.67})$$

La détermination de la structure électronique d'une hétérostructure nécessite de poser une origine des énergies. On prend généralement le sommet de la bande de valence d'un

des matériaux comme référence. $E_{v,av}$ est alors l'énergie du haut de la bande de valence par rapport à la référence lorsque l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite (3 bandes dégénérées, nous l'avons choisie comme origine des énergies dans la partie 1.2.2). E_c est l'énergie de la bande de conduction par rapport à cette même référence. Pour un matériau non contraint, la bande interdite E_g est :

$$\begin{aligned} E_g &= E_c - E_v \\ E_v &= E_{v,av} + \frac{\Delta}{3} \end{aligned} \tag{I.68}$$

E_g est bien connu expérimentalement. La détermination de $E_{v,av}$ (ou de E_c) est plus délicate car elle nécessite une mesure de la discontinuité de bande. Nous évoquerons à nouveau ce problème dans les chapitres III et IV.

De même, nous devons connaître les potentiels de déformations a_c et a_v qui traduisent un déplacement "absolu" des bandes :

$$\begin{aligned} E_c &= E_c^0 + a_c \epsilon_H \\ E_{v,av} &= E_{v,av}^0 + a_v \epsilon_H \end{aligned} \tag{I.69}$$

Le potentiel de déformation $a = a_c - a_v$ (parfois noté a_g) peut être déterminé expérimentalement par mesure de la variation de la bande interdite (par photoluminescence par exemple) avec une pression hydrostatique :

$$E_g = E_g^0 + a \epsilon_H \tag{I.70}$$

Par contre, le paramètre a_v (ou a_c) est beaucoup plus difficile à déterminer expérimentalement car cela revient à mesurer la variation de discontinuité de bande en fonction de la pression. On utilise souvent des paramètres calculés.

Les autres paramètres qui interviennent directement (b_v , Δ , m_e , γ_1 , γ_2 , γ_3) ou indirectement (C_{11} , C_{12} , a_0) dans les Hamiltoniens sont assez bien connus car ils peuvent être mesurés pour les matériaux binaires massifs. Dans le cas d'un alliage ternaire, nous avons déterminé ces paramètres par interpolation linéaire de ceux des deux binaires qui le composent. Seule la bande interdite a été interpolée de façon quadratique.

La méthode de résolution

Dans les Hamiltoniens précédents, k_z est remplacé par $-i\partial/\partial z$. On obtient un système de 8 équations différentielles couplées dont les inconnues sont les fonctions enveloppe. Le problème du raccordement des fonctions enveloppe est traité en remplaçant :

$$Q \frac{\partial}{\partial z} \rightarrow \frac{1}{2} \left[Q(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} Q(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{I.71})$$

Où Q est un paramètre des matériaux (E_c , E_v , m_e , Δ , ...) ou une composante du tenseur des déformations¹⁹.

L'obtention des fonctions enveloppe se fait en imposant des conditions aux limites périodiques. Les fonctions enveloppe peuvent ainsi être décomposées en série de Fourier :

$$\chi(z) = \sum_{n=-N}^N c_n \exp \left(2\pi i \frac{nz}{L_z} \right) \quad (\text{I.72})$$

Où N est le nombre “d’harmoniques” (ou ondes planes) prises dans la décomposition, les c_n sont les coefficients de Fourier (inconnues) et L_z est la période (taille du système suivant la direction de croissance). On a $2N + 1$ matrices 8×8 à diagonaliser. Cela est fait numériquement sur une station de travail.

La méthode de résolution impose des conditions périodiques, ce qui convient parfaitement pour le calcul des superréseaux par exemple. Nous aurons à calculer deux types de structures : les transitions optiques de puits isolés (barrières $> 100 \text{ \AA}$) et les niveaux de valence de structures à double barrière (barrières de 30 à 50 $\text{\AA}$). Dans les deux cas les barrières sont suffisamment épaisses pour que l’on puisse utiliser les énergies calculées pour un puits isolé. L’hétérostructure est donc calculée avec des barrières d’au moins 100 $\text{\AA}$ entre les “répliques”. Enfin on s’assure de la convergence des énergies en fonction de N et on arrête d’augmenter sa valeur lorsque la précision voulue est atteinte. Pour obtenir la convergence pour un puits de taille standard il faut 15 à 20 ondes planes. Un calcul des énergies pour une valeur de $k_{//}$ demande quelques minutes de calcul pour une précision $< 1 \text{ meV}$.

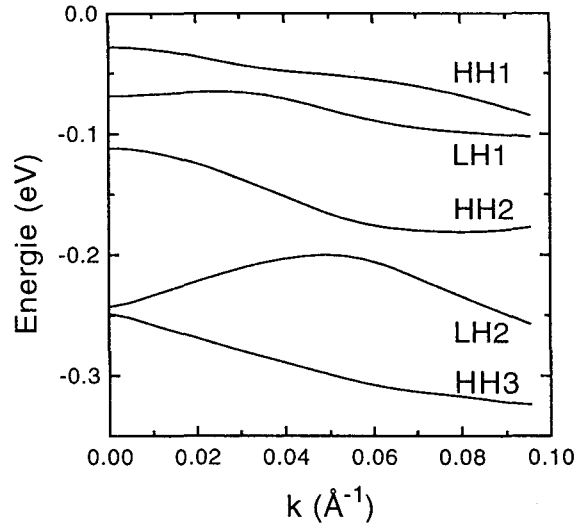


Figure I.14: Diagramme de dispersion suivant $k_{||}$ des sous-bandes de valence d'un puits de 50 Å de GaAs dans AlAs. Les paramètres des matériaux sont ceux des tableaux IV.6 et IV.1 du chapitre IV.

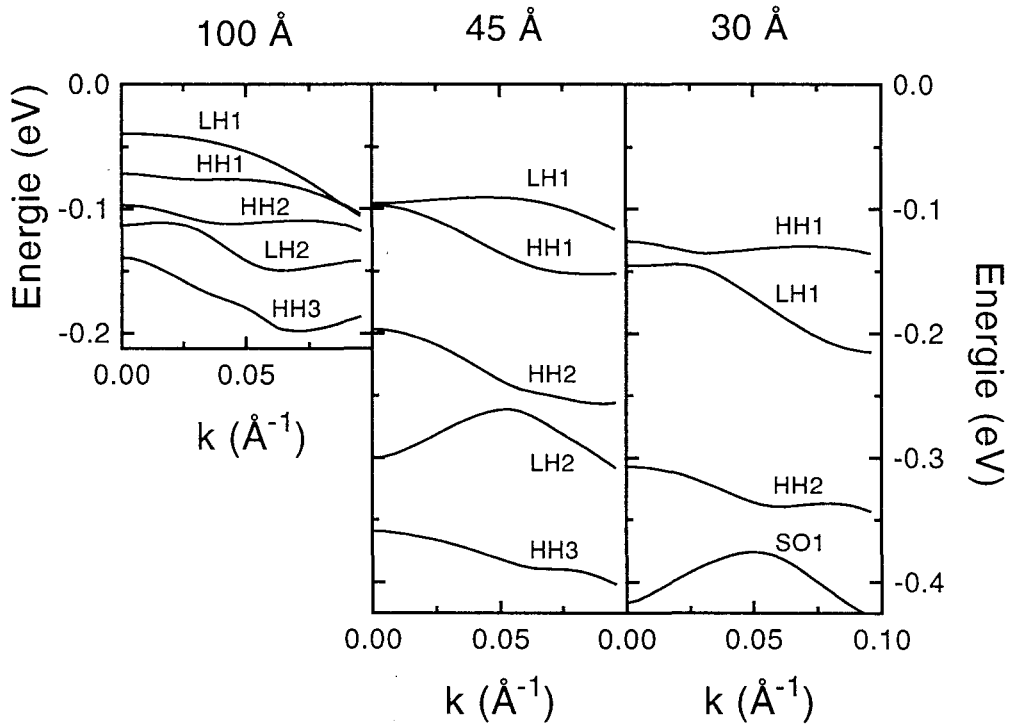


Figure I.15: Diagramme de dispersion suivant $k_{||}$ des sous-bandes de valence de trois puits de $\text{GaAs}_{0.85}\text{P}_{0.15}$ dans AlAs. Les largeurs sont 100 Å, 45 Å et 30 Å. Les paramètres des matériaux sont ceux des tableaux IV.6 et IV.1 du chapitre IV.

3.3 APPLICATION AU CALCUL DES Puits QUANTIQUES CONTRAINTS EN EXTENSION

Nous présentons quelques résultats obtenus par la méthode précédente appliquée à des puits quantiques isolés. La figure I.14 représente le diagramme de dispersion suivant $k_{//}$ des sous-bandes de valence d'un puits de GaAs (non contraint) de 50 Å dans AlAs. La première sous-bande est bien sûr HH1, puis on a LH1, HH2, LH2, HH3, ... Si l'on compare les différentes sous-bandes, on constate que celles qui proviennent d'états de trou lourd ont une dispersion plus importante que celles provenant d'états de trou léger. Dans le plan des couches, on a une “inversion des masses”. On remarque que LH2 a même une masse négative.

Les diagrammes de dispersion suivants ont été calculés pour un puits de $\text{GaAs}_{0,85}\text{P}_{0,15}$ dans AlAs (figure I.15). Celui-ci est contraint en extension (désaccord de maille $\simeq 0,5\%$). Pour 100 Å on a l'inversion LH1 - HH1. Pour 45 Å, les deux sous-bandes se croisent en $k_{//} = 0$. On remarque que la masse effective de LH1 est négative. Pour 30 Å, on retrouve une situation “classique” (proche de celle de la figure I.14). Les conclusions qualitatives du modèle à une bande sont donc confirmées. Le modèle à 8 bandes nous permettra de faire des comparaisons avec les valeurs obtenues expérimentalement.

4 L'effet tunnel résonnant

4.1 RAPPELS SUR L'EFFET TUNNEL RÉSONNANT

4.1.1 Le principe

La diode à effet tunnel résonnant est basée sur une hétérostructure *double barrière* (figure I.16). Il s'agit en fait d'un puits quantique couplé à un continuum (matériaux massifs) par l'intermédiaire de barrières de potentiel de quelques nanomètres de largeur. Le confinement dans le puits quantique n'est donc pas très fort (la probabilité de transmission par effet tunnel est non négligeable). L'effet tunnel est dit *résonnant* car la transmission

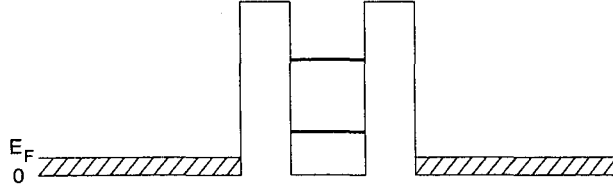


Figure I.16: Profil de bande d'une structure double barrière.

de la structure augmente brusquement lorsque la tension appliquée aux bornes de la diode aligne l'émetteur (matériau massif en "amont") et un niveau du puits. Cette structure à double barrière présente donc des similitudes avec l'interféromètre de Fabry-Pérot bien connu en optique.

La densité de courant J due aux porteurs traversant la structure par effet tunnel élastique de l'émetteur vers le collecteur est donnée par²⁰ :

$$J = \frac{e}{2\pi\hbar} \int_0^\infty T(E_z) N(E_z) dE_z \quad (I.73)$$

Où $T(E_z)$ est le spectre de transmission de la structure et $N(E_z)$ la *fonction d'alimentation*. Elle traduit la distribution en énergie longitudinale des porteurs issus du collecteur susceptibles de traverser la structure (l'origine des énergies est prise à l'extremum de bande) :

$$N(E_z) = \int_0^\infty f(E_z + E_{xy}) D(E_{xy}) dE_{xy} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} kT \ln \left(1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z}{kT} \right) \right) \quad (I.74)$$

Où $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac, $D(E_{xy})$ est la densité surfacique d'états en deux dimensions de l'émetteur. m^* est la masse effective des porteurs dans le matériau émetteur, et E_f , le niveau de Fermi dans cette même zone. A température nulle, N est une fonction linéaire décroissante (fonction triangle, nulle pour $E_z = E_f$).

Le calcul du spectre de transmission peut être fait grâce à la méthode des matrices de transfert. Le spectre de transmission typique d'une double barrière est une fonction présentant des pics très aigus aux énergies des niveaux du puits (figure I.17). La largeur des pics ΔE peut être reliée au temps de vie τ de l'état quasi-lié :

$$\Delta E \propto \frac{\hbar}{\tau} \quad (I.75)$$

Dans le cas de barrières assez larges ($> 20 \text{ \AA}$), l'élargissement Δ est suffisamment faible pour que l'on puisse réduire la transmission autour d'un niveau résonnant à une fonction δ . Nous pouvons donc décrire qualitativement la caractéristique $J(V)$ à basse température (figure I.18). Supposons $V = 0$ et augmentons la tension. Tant que le niveau du puits E_1

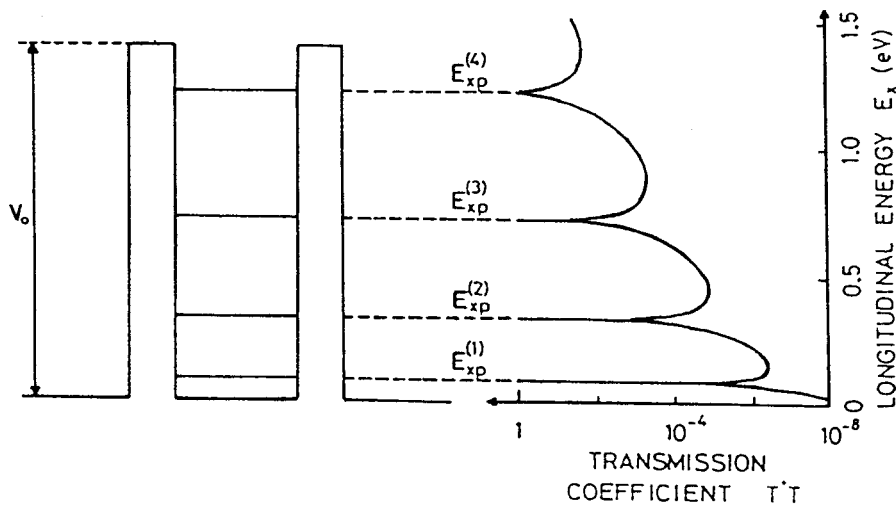


Figure I.17: Exemple de spectre de transmission. Les résonances correspondent aux niveaux quasi-liés du puits.

est situé au-dessus de E_f , le courant est nul (ou très faible). Dans la zone $E_f > E_1 > 0$ le courant augmente linéairement avec la tension. Lorsque $E_1 = 0$, le courant est maximum (figure I.19). Au-delà ($E_1 < 0$), le niveau quantique fait face à la bande interdite du matériau de l'émetteur, il se produit alors une chute brutale du courant. Il en résulte une résistance différentielle négative susceptible d'engendrer une oscillation de la tension aux bornes de la diode. Le courant reste ensuite très faible jusqu'à la résonance du niveau suivant. En première approximation, le pic de courant (résonance) pour un niveau E_n se produit à une tension :

$$V_{pn} = \frac{2E_n}{e} \tag{I.76}$$

4.1.2 La dure réalité et l'optimisation

La description précédente, très idéalisée, donne l'allure générale de la caractéristique $J(V)$. Il faut toutefois signaler un certain nombre de composantes de courant qui dégradent l'allure idéale de la figure I.18. Tout d'abord lorsque la tension est élevée, un effet tunnel non résonnant est présent (effet tunnel à travers la première barrière). Pour le diminuer il faut avoir la plus grande hauteur de barrière possible. D'autre part, nous n'avons pris en compte que l'effet tunnel élastique. Dans une structure réelle l'effet tun-

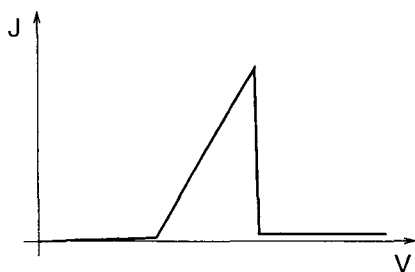


Figure I.18: Caractéristique $J(V)$ idéale d'une structure double barrière.

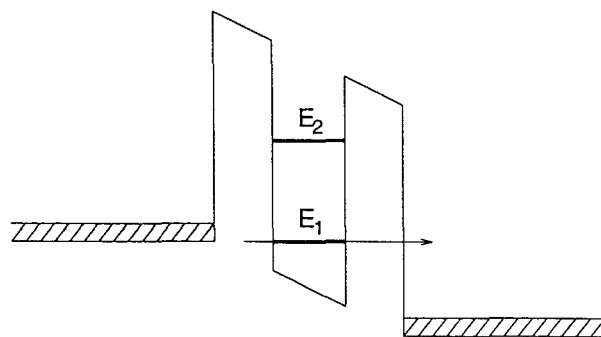


Figure I.19: Structure double barrière polarisée à la résonance.

nel inélastique est présent (effet tunnel assisté par émission de phonon, interaction avec des défauts d'interface...). Cette composante de courant est très difficile à supprimer, on peut cependant la diminuer en ayant des interfaces les moins rugueuses possible. Enfin lorsque la température est non nulle, l'émission thermoionique dégrade la caractéristique $J(V)$. On peut la diminuer en ayant une hauteur de barrière grande devant kT . Ces composantes de courant font que le rapport $J_{pic}/J_{vallée}$ (J_p/J_v) est beaucoup plus faible expérimentalement que celui prévu par la formule I.73. Cette valeur exprime le contraste en courant entre l'état de résonance et l'état hors résonance. Elle est généralement admise comme étant un "facteur de qualité" de la structure.

La densité de courant au pic est une autre grandeur importante. Elle varie quasi exponentiellement avec la diminution de la largeur des barrières (augmentation de ΔE). Les deux zones dopées séparées par la zone active non dopée forment une capacité parasite. Celle-ci est à minimiser si l'on veut exploiter la résistance différentielle négative aux très hautes fréquences. Une densité de courant au pic élevée permet de réduire la section de la diode (et donc sa capacité) tout en conservant un courant pic exploitable (quelques mA). Une autre possibilité est d'introduire des espaceurs non dopés avant et après la double barrière. De plus, ils permettent d'éviter (ou de diminuer) un dopage éventuel de la zone "quantique" qui dégrade sensiblement le rapport J_p/J_v . L'adjonction des espaceurs a d'autres conséquences. Premièrement, lorsque la diode est polarisée, l'espaceur de la zone émetteur est courbé par le champ électrique intense et peut former un puits triangulaire devant la structure double barrière (zone d'accumulation). Les porteurs participant à l'effet tunnel sont donc injectés à partir d'une zone confinée (2D). Cela est favorable à l'obtention d'une non linéarité marquée et de rapports J_p/J_v élevés. Deuxièmement, l'espaceur côté collecteur augmente la valeur des tensions au pic de courant et la largeur de la plage de résistance différentielle négative (effet de "bras de levier"). La résonance

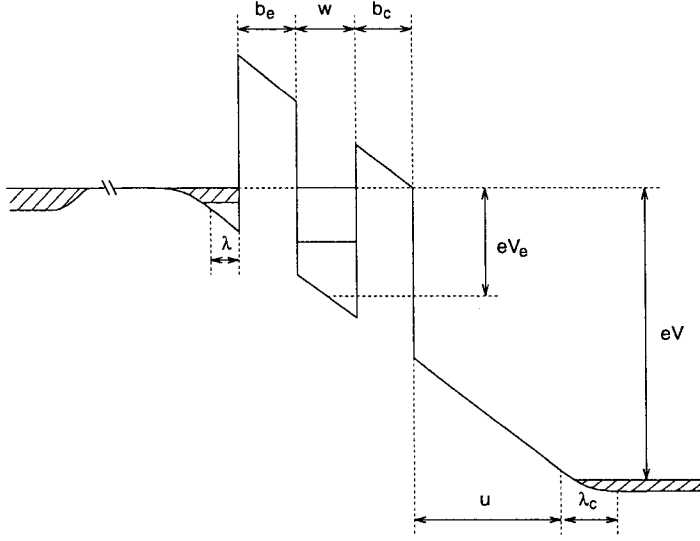


Figure I.20: Structure double barrière dotée d'espaces polarisée à la tension V .

pour un niveau E_n se produit à une tension (voir figure I.20) :

$$V_{pn} = \left[1 + \frac{w/2 + b_c + u + \lambda_c}{\lambda + b_e + w/2} \right] \frac{E_n}{e} \quad (I.77)$$

Où w est la largeur du puits, b_c et b_e les largeurs de barrière côté collecteur et côté émetteur, u la largeur d'espaceur. λ est la distance moyenne séparant les états quasi-liés de zone d'accumulation de la barrière. λ_c est la longueur d'écrantage dans la zone dopée collectrice. Celle-ci est susceptible de varier avec la tension et d'engendrer une non-linéarité de la relation énergie - tension. Une accumulation des charges dans le puits peut également “distordre” cette relation. Néanmoins, la structure double barrière peut être considérée comme un “spectromètre” des états du puits.

Du point de vue des applications, l'obtention d'une résistance différentielle négative à température ambiante est une première étape. Ensuite il est possible d'optimiser la structure, mais l'obtention de composants rapides et capables de contrôler des courants (ou des puissances) non négligeables est difficile car une densité au pic importante et un rapport J_p/J_v élevé sont contradictoires.

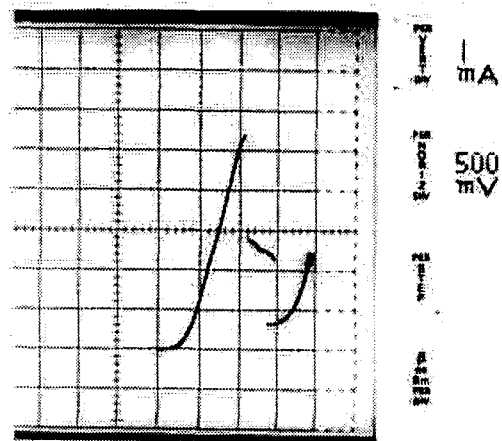
4.2 L'ÉTAT DE L'ART

Le premier critère de choix du système de matériaux pour une structure double barrière est la discontinuité de bande de conduction (pour une diode de type n) ou de valence (pour une diode de type p). Nous allons rapidement passer en revue les systèmes adoptés par différents auteurs, ainsi que les performances atteintes par ces deux types de diodes.

4.2.1 Les diodes de type n

Historiquement, le premier système employé fut $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} / \text{GaAs}$ ²¹. La discontinuité de bande de conduction augmente avec la concentration d'aluminium x . Malheureusement pour $x > 0,35$ (soit une discontinuité ΔE_c de l'ordre de 300 meV), l'alliage est un semiconducteur à bande interdite indirecte (minimum de bande de conduction en X). Au-delà, des transitions inter - vallées deviennent possibles et comme la vallée X varie très peu en énergie avec x , on gagne peu par rapport à $x = 0,35$. Toutefois il semble que pour des barrières fines, la probabilité de transition inter - vallée est faible. Dans le cas de $\text{AlAs} / \text{GaAs}$ on a en Γ , $\Delta E_c \simeq 1$ eV. Pour $x = 0,35$ et une largeur de barrière de 50 Å, les auteurs de la référence 22 ont obtenu $J_p = 14$ kA/cm² et $J_p/J_v = 1,8$ à 300 K. A 77K, ils ont obtenu respectivement 20 kA/cm² et 6. Pour x identique et une largeur de barrière de 100 Å, ils ont obtenu $J_p = 11$ A/cm² et $J_p/J_v = 20$ à 77 K et aucune résistance différentielle négative à 300 K. Des barrières d'AlAs d'une largeur de 17 Å ont permis d'atteindre $J_p = 140$ kA/cm² et $J_p/J_v = 2,5$ à 300 K (référence 23).

Figure I.21: Caractéristique $I(V)$ d'une diode double barrière réalisée sur substrat d'InP. $J_p = 135$ kA/cm² et $J_p/J_v = 9$ ²⁵.



Les structures sur GaAs les plus performantes sont aujourd’hui obtenues grâce à l’adjonction de puits contraints en compression en $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. Les auteurs de la référence 24 ont obtenu $J_p = 50 \text{ kA/cm}^2$ et $J_p/J_v = 7$ à 300 K. De très bons résultats ont également été obtenus sur InP, pour des puits en $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ (adapté en maille) et des barrières en AlAs (contraintes en extension). Des densités de courant au pic de 135 à 175 kA/cm^2 et des rapports J_p/J_v de 6,5 à 9 à 300 K ont été obtenus pour des barrières de 15 Å et un puits de 40 Å (figure I.21)²⁵.

4.2.2 Les diodes de type p

En 1985, E. E. Mendez, W. I. Wang, B. Ricco et L. Esaki ont réalisé la première structure double barrière de type p dans le système AlAs / GaAs²⁶. Ce système permet d’obtenir $\Delta E_v \simeq 550 \text{ meV}$, le fait qu’AlAs ait une bande interdite indirecte ne pose bien sûr pas de problème. La caractéristique $G(V)$ qui a été obtenue pour une largeur de barrière de 50 Å est reproduite figure I.22. On y voit un grand nombre de résonances dont certaines donnent lieu à une résistance différentielle négative. Les résonances HHn sont en effet nombreuses de par la masse effective de la bande. A ces dernières viennent s’ajouter les résonances LHn. Malgré la faible masse effective des trous légers (comparable à celle

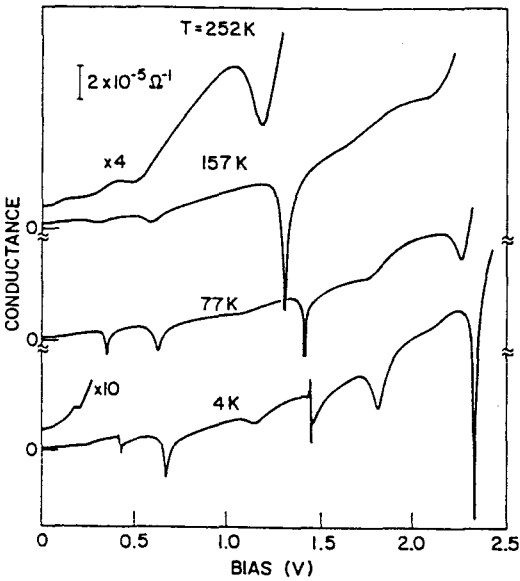


Figure I.22: Caractéristiques $G(V)$ en fonction de la température d’une structure AlAs (50 Å) / GaAs (50 Å) / AlAs (50 Å)²⁶.

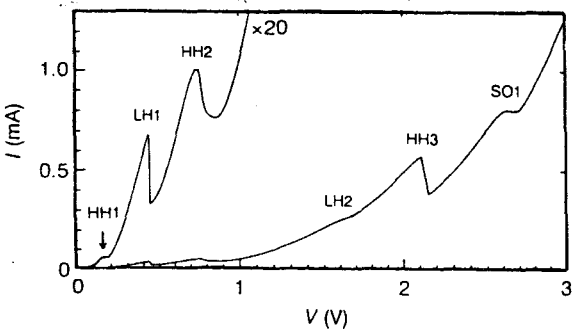


Figure I.23: Caractéristique $I(V)$ à 4 K d’une structure AlAs (51 Å) / GaAs (42 Å) / AlAs (51 Å)³⁷.

des électrons) il n'y a plus de résistance différentielle négative à température ambiante alors qu'une structure similaire de type n obtient un rapport d'environ 2. Bien qu'il soit clair que les résonances proviennent des deux types de porteurs, les auteurs ont rencontré des difficultés quant à l'identification des différentes résonances. En utilisant un modèle à une bande, ils en ont déduit que des effets de mélange entre bandes LH et HH étaient responsables des désaccords théorie - expérience. Plusieurs articles théoriques²⁷⁻³⁰ ont modélisé cette structure. Ils ont montré que la prise en compte d'un Hamiltonien 4×4 permet une bonne description des niveaux par la prise en compte des effets de mélange. Mais les évaluations de courant tunnel par des formules de la forme I.73 donnent des valeurs éloignées de l'expérience pour J_p et J_v .

Les expérimentateurs se sont aussi intéressés à ce type de structure qui permet une "spectrométrie" des sous-bandes de valence. En particulier, les expériences de "magneto-tunneling" permettent d'accéder à la courbe de dispersion des sous-bandes (voir chapitre IV). Ces études ont permis des comparaisons très intéressantes avec la théorie pour diverses orientations des puits³¹⁻³⁶. Pour le système AlAs / GaAs, l'état de l'art pour J_p/J_v se situe entre 2 et 3 à 4 K pour la résonance LH1 qui possède toujours le meilleur contraste en courant (figure I.23). La différence avec les structures n est très importante. La résonance HH1 a toujours une densité de courant au pic très faible en accord avec un modèle simple à une bande. LH1 a une densité de courant plus importante mais qui n'atteint jamais les prévisions de ce même modèle. Les résonances d'indices supérieurs montrent des effets flagrants de "mélange" : HH2 très marquée alors que LH2 ne donne pas de résistance différentielle négative (figure I.23). Cet effet a été confirmé par les calculs théoriques^{28,29}.

D'autres études ont montré la formation d'une zone d'accumulation dans l'émetteur et dans le puits³⁷ et des phénomènes de bistabilité intrinsèque lorsque les deux barrières ont des largeurs différentes³⁸. Dans la référence 37, les auteurs ont mis en évidence un effet tunnel "séquentiel". Pour des puits de largeur "standard" (40 à 50 Å), l'écart LH1 - HH1 est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'un phonon optique longitudinal de GaAs (36 meV). Lorsque la diode est en situation de résonance avec le niveau LH1 une relaxation très rapide vers HH1 est possible ($\simeq 100$ fs). Elle s'effectue en des temps beaucoup plus courts que le temps de résidence sur le niveau ($\simeq 20$ ns pour LH1 et une barrière de 50 Å). Les trous se trouvent ensuite "piégés" sur HH1 qui a un temps de résidence très long. Ce phénomène contribue à la faible densité de courant des pics LH1.

L'électro-photoluminescence (expérience de photoluminescence sur une diode polarisée) des structures à double barrière de type n a permis de mettre en évidence l'accumulation de charges dans le puits et l'effet tunnel des trous minoritaires photo-crées³⁹⁻⁴¹. Ce type d'expérience sur des structures de type p permet d'estimer la population de HH1 par recombinaison radiative avec des électrons photocréés⁴². Là encore l'effet tunnel séquentiel a été mis en évidence par l'augmentation de l'intensité de photoluminescence à chaque nouvelle résonance, prouvant la relaxation des trous vers HH1.

Pour terminer, signalons que des structures à effet tunnel résonnant de type p ont été réalisées dans d'autres systèmes de matériaux : AlSb / GaSb⁴³, Ga_{0,51}In_{0,49}P / GaAs⁴⁴, AlAs / In_{0,10}Ga_{0,90}As⁴⁵ et surtout Si / Si_xGe_{1-x}. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans ce dernier système avec la perspective d'une compatibilité avec la technologie silicium. Les auteurs de la référence 46 ont obtenus pour LH1 $J_p = 10 \text{ kA/cm}^2$ et $J_p/J_v = 1,5$ à 77 K et 2,0 à 4 K pour une structure composée d'un puits de 50 Å de Si_{0,5}Ge_{0,5} et deux barrières de 35 Å de Si ($\Delta E_v = 250 \text{ meV}$). Un grand nombre d'études ont porté sur ce type de structure (magnetotunneling, dépendance en température, variation de la composition du puits, de la couche tampon)⁴⁷⁻⁵¹. Ce système de matériaux permet deux configurations : si le substrat est en Si, la barrière est non contrainte et le puits est contraint en compression, ou alors on insère une couche tampon en SiGe, et dans ce cas, le puits est adapté et la barrière contrainte en extension. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la première configuration. La plupart des structures ont été réalisées en épitaxie par jets moléculaires, mais de bons résultats ont également été obtenus par une technique de dépôt en phase vapeur⁵²⁻⁵⁵. Des rapports J_p/J_v dépassant 3 ont été atteints à 4 K, pour des barrières épaisses (45 Å) et donc un J_p faible (4 A/cm²). Le principal inconvénient de ce système est que le rapport J_p/J_v diminue rapidement avec la température. Des structures donnant un rapport $J_p/J_v = 3$ à 77 K n'ont plus aucune résonance décelable sur le $I(V)$ à température ambiante⁴⁹. Cela est probablement dû à la faible hauteur de barrière de l'hétérostructure (200 à 300 meV).

4.2.3 Conclusion

L'effet tunnel résonnant de trous est perturbé par au moins deux phénomènes : les effets de mélange entre bandes et la relaxation inter sous-bandes. La contrainte biaxiale extensive permet d'avoir un niveau de trous légers fondamental. La résonance sensée être

la plus intense est ainsi la première à croiser le niveau de Fermi lorsque l'on augmente la tension. Il n'y a donc pas de possibilité de relaxation inter sous-bandes pour ce niveau. De plus, si la contrainte est importante, les niveaux HHn sont repoussés vers les énergies élevées, ce qui diminue les effets de mélange. Plus la contrainte sera importante, plus le niveau $LH1$ sera semblable au niveau $E1$ d'une diode de type n . Sur la base de ces remarques, nous nous proposons de réaliser une diode à effet tunnel résonnant à puits contraint en extension. Ces puits ont été beaucoup moins étudiés que les puits contraints en compression car peu de systèmes permettent une telle situation (chapitre III). Nous avons donc dans un premier temps caractérisé les puits par des méthodes spectroscopiques afin de certifier l'inversion $LH1-HH1$, puis nous avons réalisé les structures tunnel. Dans le chapitre suivant nous allons aborder les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour mener à bien ces différentes étapes.

Bibliographie

- ¹ L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. P. Wigner, *Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals*, Phys. Rev. **50**, 58 (1936).
- ² W. Shockley, *Energy band structures in semiconductors*, Phys. Rev. **78**, 173 (1950).
- ³ G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, *Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals*, Phys. Rev. **98**, 368 (1955).
- ⁴ E. O. Kane, *Energy band structure in p-type germanium and silicon*, J. Phys. Chem. Solids **1**, 82 (1956).
- ⁵ J. M. Luttinger and W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- ⁶ *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vols. 17a and 22a (Springer, Berlin, 1982, 1987).
- ⁷ J. M. Luttinger, *Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory*, Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).
- ⁸ W. Shockley and J. Bardeen, Phys. Rev. **77**, 407 (1950).
- ⁹ G. E. Pikus and G. L. Bir, *Effect of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon*, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **1**, 1642 (1959) [Sov. Phys. Solid State **1**, 1502 (1960)]. G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors* (Wiley, New York, 1974).
- ¹⁰ J. C. Hensel and G. Feher, *Cyclotron resonance experiment in uniaxially stressed silicon: Valence band inverse mass parameters and deformation potentials*, Phys. Rev. **129**, 1041 (1963).
- ¹¹ J. E. Schirber, I. J. Fritz, and L. R. Dawson, *Light-hole conduction in InGaAs/GaAs strained-layer superlattices*, Appl. Phys. Lett. **46**, 187 (1985).
- ¹² J. W. Matthews, J. Appl. Phys. **42**, 5640 (1971).
- ¹³ J. Y. Marzin, *Effets des déformations sur les propriétés optiques des super-réseaux contraints à base de semi-conducteurs III-V*, Thèse de doctorat d'état ès Sciences Physiques, Université de Paris VII (1987).

- ¹⁴ J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers*, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- ¹⁵ G. Bastard, *Superlattice band structure in the envelope-function approximation*, Phys. Rev. B **24**, 5693 (1981). G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductors heterostructures* (Les éditions de physique, Paris, 1988).
- ¹⁶ D. Gershoni, C. H. Henry, G. A. Baraff, *Calculating the optical properties of multidimensional heterostructures: Application to the modeling of quaternary quantum well lasers*, IEEE J. Quant. Electron. **29**, 2433 (1993).
- ¹⁷ D. J. Ben Daniel and C. B. Duke, Phys. Rev. **152**, 683 (1966).
- ¹⁸ P. Voisin, C. Delalande, M. Voos, L. L. Chang, A. Segmuller, C. A. Chang, and L. Esaki, *Light and heavy valence subband reversal in GaSb-AlSb superlattices*, Phys. Rev. B **30**, 2276 (1984).
- ¹⁹ G. A. Baraff and D. Gershoni, *Eigenfunction-expansion method for solving the quantum wire problem: Formulation*, Phys. Rev. B **43**, 4011 (1991).
- ²⁰ C. B. Duke, *Tunneling in solids*, Solid State Physics supplement 10 (Academic Press, New York, 1969).
- ²¹ L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu, *Resonant tunneling in semiconductor double barriers*, Appl. Phys. Lett. **24**, 593 (1974).
- ²² O. Vanbésien, *Simulation et caractérisation électrique des diodes double barrière à effet tunnel résonnant*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1991).
- ²³ P. Mounaix, *Hétérostructures double barrière pour la réalisation de diodes et de transistors à effet tunnel résonnant*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1992).
- ²⁴ E. Lheurette, B. Grimbert, M. François, P. Tilmant, D. Lippens, J. Nagle, and B. Vinter, *In_{0.1}Ga_{0.9}As / GaAs / AlAs pseudomorphic resonant tunnelling diodes integrated with airbridge*, Electron. Lett. **28**, 937 (1992).
- ²⁵ P. Mounaix, E. Lheurette, F. Mollot, and D. Lippens, *Frequency capability of strained AlAs/InGaAs resonant tunnelling diodes*, Electron. Lett. **31**, 1508 (1995).
- ²⁶ E. E. Mendez, W. I. Wang, B. Ricco, and L. Esaki, *Resonant tunneling of holes in AlAs-GaAs-AlAs heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **47**, 415 (1985).
- ²⁷ J. B. Xia, *Theory of hole resonant tunneling in quantum-well structures*, Phys. Rev. B **38**, 8365 (1988).
- ²⁸ R. Wessel and M. Altarelli, *Resonant tunneling of holes in double-barrier heterostructures in the envelope-function approximation*, Phys. Rev. B **39**, 12802 (1989).
- ²⁹ C. Y. P. Chao and S. L. Chuang, *Resonant tunneling of holes in the multiband effective-mass approximation*, Phys. Rev. B **43**, 7027 (1991).

- ³⁰ N. Sekkal, K. Zitouni, and A. Kadri, *Investigation of the hole resonant energies in GaAs - AlGaAs double-barrier*, Superlatt. Microstruct. **16**, 391 (1994).
- ³¹ R. K. Hayden, D. K. Maude, L. Eaves, E. C. Valadares, M. Henini, F. W. Sheard, O. H. Hughes, J. C. Portal, and L. Cury, *Probing the hole dispersion curves of a quantum well using resonant magnetotunneling spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **66**, 1749 (1991).
- ³² R. K. Hayden, L. Eaves, M. Henini, T. Takamasu, N. Miura, and U. Ekenberg, *Investigating the cubic anisotropy of the confined hole subbands of an AlAs/GaAs/AlAs quantum well using resonant magnetotunneling spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **61**, 84 (1992).
- ³³ P. A. Harrison, R. K. Hayden, M. Henini, E. C. Valadares, O. H. Hughes, and L. Eaves, *Growth of p- and n-type GaAs/(AlGa)As double barrier resonant tunneling devices on (311)A and (111)B substrate orientations*, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2040 (1992).
- ³⁴ R. K. Hayden, E. C. Valadares, M. Henini, L. Eaves, D. K. Maude, and J. C. Portal, *Anisotropy of the confined hole states in a (311)A AlAs/GaAs/AlAs quantum-well system: Evidence for a camel's-back band structure*, Phys. Rev. B **46**, 15586 (1992). R. Nötzel and K. Ploog, Phys. Rev. B **49**, 8499 (1994). R. K. Hayden, E. C. Valadares, M. Henini, L. Eaves, D. K. Maude, and J. C. Portal, Phys. Rev. B **49**, 8501 (1994).
- ³⁵ R. K. Hayden, L. Eaves, M. Henini, E. C. Valadares, O. Kühn, D. K. Maude, J. C. Portal, T. Takamasu, N. Miura, and U. Ekenberg, *Probing the anisotropic dispersion of hole states in (100) and (311)A AlAs/GaAs/AlAs quantum wells*, Semicond. Sci. Technol. **9**, 298 (1994).
- ³⁶ R. K. Hayden, T. Takamasu, N. Miura, M. Henini, L. Eaves, and G. Hill, *Observation of resonant hole tunneling through a (110) oriented AlAs/GaAs/AlAs quantum well*, Semicond. Sci. Technol. **11**, 1424 (1996).
- ³⁷ R. K. Hayden, L. Eaves, M. Henini, D. K. Maude, J. C. Portal, and G. Hill, *Hole space-charge buildup and evidence for sequential tunneling in p-type double-barrier resonant tunneling devices*, Appl. Phys. Lett. **60**, 1474 (1992).
- ³⁸ R. K. Hayden, L. Eaves, M. Henini, D. K. Maude, and J. C. Portal, *Intrinsic bistability and hole-charge buildup in asymmetric p-type resonant-tunneling structures*, Phys. Rev. B **49**, 10745 (1994).
- ³⁹ N. Vojdani, F. Chevoir, D. Thomas, D. Côte, P. Bois, E. Costard, and S. Delaitre, *Photoluminescence and space-charge distribution in a double-barrier diode under operation*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1528 (1989).
- ⁴⁰ N. Vojdani, D. Côte, D. Thomas, B. Sermage, P. Bois, E. Costard, and J. Nagle, *Electrical and optical evidence of resonant tunneling of holes in an n^+in^+ double-barrier diode structure under illumination*, Appl. Phys. Lett. **56**, 33 (1990).
- ⁴¹ S. Charbonneau, J. F. Young, and A. J. SpringThorpe, *Tunneling of photoexcited holes through a double-barrier resonant tunneling structure observed by time-resolved photoluminescence*, Appl. Phys. Lett. **57**, 264 (1990).
- ⁴² C. Van Hoof and G. Borghs, *Optical detection of light- and heavy-hole resonant tunneling in p-type resonant tunneling structures*, Appl. Phys. Lett. **59**, 2139 (1991).

- ⁴³ R. Beresford, L. F. Luo, and W. I. Wang, *Resonant tunneling of holes in AlSb/GaSb/AlSb double-barrier heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **55**, 694 (1989).
- ⁴⁴ D. Lippens, P. Mounaix, and V. Sadaune, *Resonant tunneling of holes in Ga_{0.51}In_{0.49}P / GaAs double-barrier heterostructures*, J. Appl. Phys. **71**, 2057 (1992). V. Sadaune, *Effet tunnel résonnant dans des hétérostructures de matériaux semiconducteurs pour différentes situations de confinement*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1993).
- ⁴⁵ S. Y. Lin, A. Zaslavsky, K. Hirakawa, D. C. Tsui, and J. F. Klem, *Subband dispersion of holes in AlAs / In_{0.10}Ga_{0.90}As / AlAs strained-layer quantum wells measured by resonant magnetotunneling*, Appl. Phys. Lett. **60**, 601 (1992).
- ⁴⁶ U. Gennser, V. P. Kesan, S. S. Iyer, T. J. Bucelot, and E. S. Yang, *Resonant tunneling of holes through silicon barriers*, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 210 (1990).
- ⁴⁷ U. Gennser, V. P. Kesan, D. A. Syphers, T. P. Smith III, S. S. Iyer, and E. S. Yang, *Probing band structure anisotropy in quantum wells via magnetotunneling*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3828 (1991).
- ⁴⁸ D. X. Xu, G. D. Shen, M. Willander, and G. V. Hansson, *Variations of resonant tunneling properties with temperature in strained Si_{1-x}Ge_x/Si double-barrier structures*, Appl. Phys. Lett. **58**, 2500 (1991).
- ⁴⁹ U. Gennser, V. P. Kesan, S. S. Iyer, T. J. Bucelot, and E. S. Yang, *Temperature dependent transport measurements on strained Si / Si_{1-x}Ge_x resonant tunneling devices*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2059 (1991).
- ⁵⁰ G. Schubert, G. Abstreiter, E. Gornik, F. Schäffler, and J. F. Luy, *Resonant tunneling of holes in Si/Si_xGe_{1-x} quantum-well structures*, Phys. Rev. B **43**, 2280 (1991).
- ⁵¹ G. D. Shen, D. X. Xu, M. Willander, and G. V. Hansson, *The different characteristics for heavy- and light-hole resonant tunneling in Si_{1-x}Ge_x/Si double barrier structures*, J. Appl. Phys. **71**, 3365 (1992).
- ⁵² A. Zaslavsky, D. A. Grützmacher, Y. H. Lee, W. Ziegler, and T. O. Sedgwick, *Selective growth of Si/SiGe resonant tunneling diodes by atmospheric pressure chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **61**, 2872 (1992).
- ⁵³ A. Zaslavsky, T. P. Smith III, D. A. Grützmacher, S. Y. Lin, and T. O. Sedgwick, *In-plane valence-band nonparabolicity and anisotropy in strained Si-Ge quantum wells*, Phys. Rev. B **48**, 15112 (1993).
- ⁵⁴ A. Zaslavsky, K. R. Milkove, Y. H. Lee, B. Ferland, and T. O. Sedgwick, *Strain relaxation in silicon-germanium microstructures observed by resonant tunneling spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3921 (1995).
- ⁵⁵ U. Gennser, A. Zaslavsky, D. A. Grützmacher, P. Gassot, and J. C. Portal, *Uniaxial stress effects on a Si/Si_{1-x}Ge_x double barrier resonant tunneling structure studied by magnetotunneling spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. **102**, 242 (1996).

Chapitre II

Les techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation des diverses techniques expérimentales qui ont été employées au cours de ce travail. Nous décrirons tout d'abord la technique d'épitaxie qui a permis l'élaboration des échantillons. Ensuite, nous aborderons les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier les puits quantiques contraints en extension. Enfin, nous terminerons par une description des différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation des diodes à effet tunnel résonnant.

1 L'épitaxie par jets moléculaires (EJM)

1.1 GÉNÉRALITÉS

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance de couches minces par condensation de jets atomiques ou moléculaires sous ultravide sur un substrat cristallin. Elle a été développée à l'origine pour l'épitaxie des matériaux III-V, mais elle est utilisée aujourd'hui pour de multiples matériaux plus ou moins complexes (matériaux IV, II-VI, métaux, composés organiques...).

Le problème principal de la croissance cristalline des matériaux III-V est la très grande

différence physico-chimique entre les éléments III et les éléments V. En effet, les éléments III sont pour la plupart des métaux relativement peu volatils. Par contre, les éléments V sont des non-métaux assez volatils. Aux températures de croissance cristalline, on assiste donc à une décomposition des composés III-V : l'élément V s'évapore et la phase solide devient non-stœchiométrique (riche en élément III).

En 1958, Günther¹ a obtenu des films de matériaux III-V stoechiométriques par dépôt sous vide dans une enceinte à parois chaudes. Dans celle-ci, il avait introduit un creuset de gallium et un creuset d'arsenic. Ce dernier maintenait une pression d'arsenic suffisante pour éviter la décomposition du GaAs. Cependant, la qualité du matériau n'était pas très bonne car d'une part, il n'utilisait pas de substrats monocristallins et d'autre part, il régnait dans l'enceinte un vide primaire ce qui impliquait l'incorporation d'une grande concentration d'impuretés dans le matériau. Dans les années 70, Arthur² étudia les mécanismes de croissance des couches de GaAs et introduisit des panneaux refroidis à l'azote liquide dans l'enceinte, ce qui permit d'améliorer considérablement la qualité du vide. Un collaborateur d'Arthur, Cho³, améliora la technique et obtint les premières couches de qualité suffisante pour envisager des applications. Il mit au point la méthode de caractérisation *in situ* présente aujourd'hui dans tous les bâtis d'EJM : la diffraction d'électrons rasants à haute énergie (en anglais : RHEED pour Reflexion High Energy Electron Diffraction). Il introduisit la croissance des hétérostructures à base de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ et réalisa les premiers superréseaux⁴.

Les caractéristiques de la technique d'EJM sont les suivantes : la vitesse de croissance est faible (de l'ordre de la monocouche atomique par seconde, soit $1 \mu\text{m/h}$) ; elle permet un bon contrôle de l'épaisseur, du dopage et de la composition des matériaux déposés et surtout, elle permet la réalisation d'interfaces très abruptes de matériaux ou de dopage. Les épaisseurs et les interfaces sont dans certains cas contrôlées à la monocouche atomique près. Ces performances sont très utiles pour la réalisation de lasers ou de transistors à hétérojonction. L'EJM est une technique qui se répand de plus en plus dans l'industrie où elle répond aux besoins de la microélectronique III-V.

1.2 L'EJM À SOURCES GAZEUSES

Dans les années 80, la perspective du développement des télécommunications par fibres optiques poussa les chercheurs à réaliser de nouveaux composants. Ceux-ci étaient basés sur la réalisation d'hétérojonctions abruptes de matériaux III-V à base de phosphore. Les bonnes performances de la technique d'EJM dans les systèmes de matériaux "classiques" épitaxiés sur substrat de GaAs semblaient séduisantes. De plus, les autres techniques d'épitaxie disponibles à l'époque ne permettaient pas la réalisation d'interfaces aussi abruptes que l'EJM. Cependant, l'utilisation de sources de phosphore solide comme pour l'arsenic se révéla impossible pour plusieurs raisons. La principale était une consommation excessive de l'élément qui provoquait de trop fréquentes ouvertures du bâti pour recharger la cellule. L'existence de plusieurs phases pour le phosphore solide, son inflammabilité et sa toxicité ne facilitaient pas les choses (il faut toutefois noter que des améliorations considérables ont été apportées récemment aux cellules de phosphore solide).

Les chercheurs se sont donc tournés vers une variante de l'EJM classique : l'EJM à sources gazeuses. L'idée, développée par Panish^{5,6}, consiste à remplacer les cellules d'éléments V solides par des injecteurs qui amènent dans l'enceinte un gaz dont la molécule contient l'élément désiré. Pour ces éléments, les hydrures PH_3 (phosphine) et AsH_3 (arsine) sont facilement obtenus avec la pureté voulue mais ils sont malheureusement très toxiques. Ces molécules sont dissociées par craquage dans un four situé dans le bâti d'EJM selon les réactions :



On introduit donc, en même temps que l'élément V, de l'hydrogène en quantité importante dans le bâti. Il ne semble pas gêner les mécanismes de croissance et il n'est pas incorporé. Cette technique (sources solides pour les éléments III et sources gazeuses pour les éléments V) porte le nom d'Épitaxie par Jets Moléculaires aux Hydrures (en anglais : HSMBE pour Hydrid Source Molecular Beam Epitaxy, ou GSMBE pour Gas-Source Molecular Beam Epitaxy). Les mécanismes de croissance mis en jeu restent identiques à ceux de l'EJM classique. Il faut noter qu'il existe encore d'autres variantes de l'EJM à sources gazeuses où l'on remplace aussi les éléments III par des gaz (l'EJM aux Organométalliques). Dans cette technique, les molécules de gaz organométalliques libèrent l'atome métallique par

réaction chimique avec la surface du substrat. On voit donc que les mécanismes de croissance sont très différents de l'EJM classique. De plus, la présence de grandes quantités de carbone la rapproche plus des techniques de Dépôts en Phase Vapeur d'Organométalliques.

1.3 DESCRIPTION DU BÂTI

Le bâti utilisé pour la réalisation de la quasi totalité des échantillons de ce travail est le bâti d'EJM aux hydrures RIBER modèle G-MBE 32 de l'I.E.M.N. L'installation est décrite figure II.1. Les hydrures sont contenus sous pression dans des bouteilles d'acier, ils sont acheminés jusqu'à l'armoire de régulation par des lignes à double paroi. Des

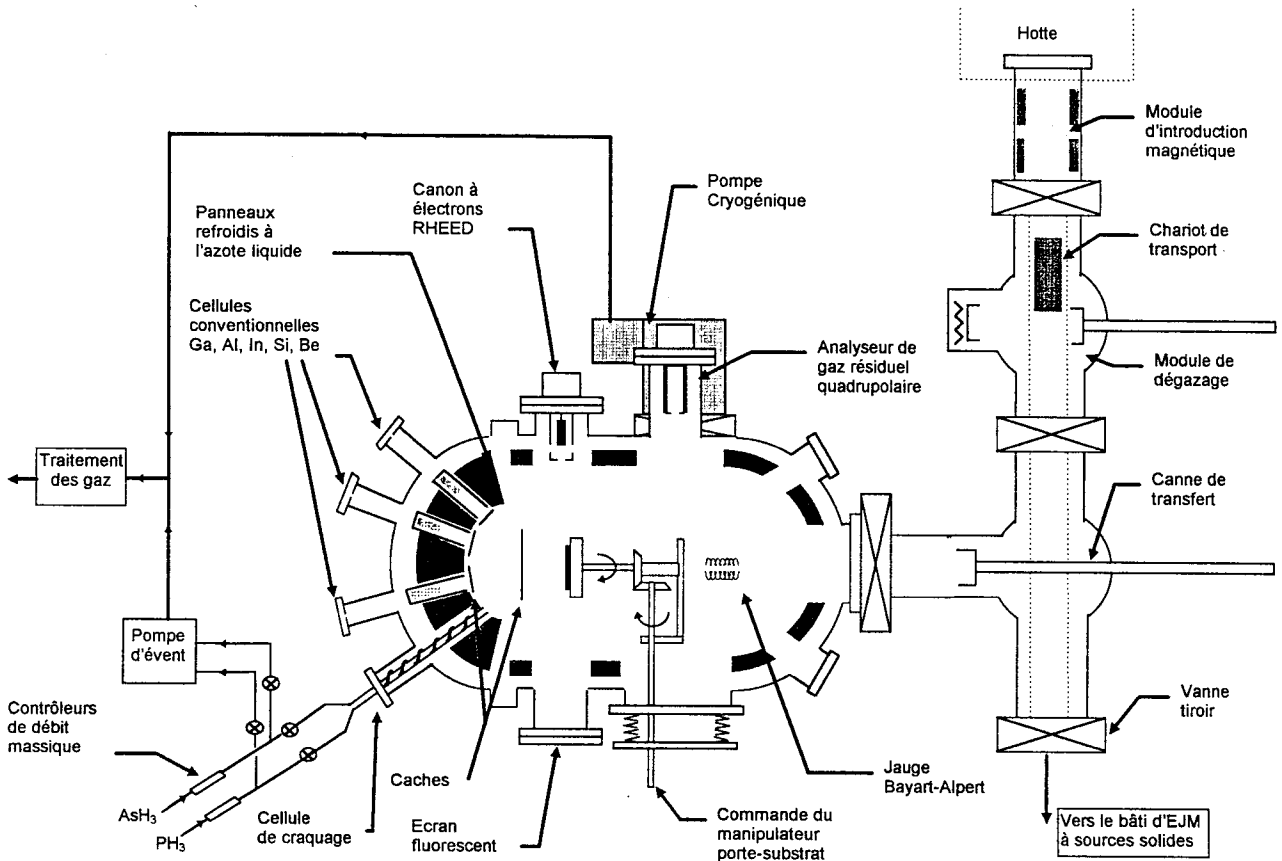


Figure II.1: Schéma du bâti d'épitaxie par jets moléculaires aux hydrures.

contrôleurs de débit massique d'arsine et de phosphine permettent de faire varier les flux d'arsenic et de phosphore dans le bâti. Ce débit est de l'ordre de quelques cm^3 normalisés par minute. Les autres éléments sont contenus dans des cellules conventionnelles : gallium, indium, aluminium pour les éléments III, le dopant n est le silicium et le dopant p est le béryllium. Un grand nombre d'alliages sont donc accessibles aussi bien dans le système GaAs que dans le système InP. Le bâti dispose d'un système de RHEED qui permet de contrôler la croissance et d'un système d'analyse des gaz résiduels.

Le système de pompage est un point important des bâtis d'EJMH. En effet, la quantité d'hydrogène injectée impose un débit de pompage plus important qu'en EJM classique pour maintenir un vide suffisant (10^{-5} à 10^{-7} torr) et rester en régime moléculaire durant la croissance. Initialement, le bâti avait été équipé d'une pompe turbomoléculaire à grand débit (2200 l/s), une partie des échantillons de cette étude ont été réalisés avec ce système. Suite à divers problèmes et finalement, à son autodestruction, cette pompe a été remplacée par une pompe cryogénique. Les échantillons les plus récents ont donc été réalisés avec ce nouveau système de pompage. L'installation est munie de divers systèmes de sécurité et de traitement des gaz rejetés à cause de la grande toxicité des hydrures.

2 Les méthodes de caractérisation

Cette partie présente les diverses techniques spectroscopiques utilisées pour l'étude expérimentale des puits quantiques contraints en extension. Celles-ci sont aussi couramment utilisées pour les diverses calibrations nécessaires au bon fonctionnement d'un bâti d'EJM. Il s'agit essentiellement d'expériences de photoluminescence et de diffraction de rayons X qui sont très répandues pour l'étude des hétérostructures de semiconducteurs. Toutefois une autre méthode beaucoup moins courante, la spectroscopie de photocourant, a permis dans bien des cas d'accéder à une part plus importante de la structure électronique des puits quantiques.

2.1 LA DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)

2.1.1 Principe et dispositif expérimental

La diffraction de rayons X est une technique de caractérisation qui fournit des informations détaillées sur la structure cristalline des couches épitaxiées. L'analyse est non-destructive, elle sonde une grande surface de l'échantillon (typiquement plusieurs mm²) sur une profondeur de plusieurs μm tout en donnant des informations à l'échelle atomique. Son principe est simple : la périodicité du réseau cristallin lui donne le pouvoir de diffracter un faisceau d'ondes électromagnétiques dans certaines directions. Il faut pour cela que les ondes diffractées par les atomes interfèrent de façon constructive, cette condition est exprimée par la célèbre loi de Bragg (théorie cinétique) :

$$2d\sin \theta = k\lambda \tag{II.2}$$

d est la distance entre plans réticulaires du cristal, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde de l'onde électromagnétique, k est un entier appelé ordre de diffraction. La périodicité des réseaux cristallins (quelques Å) implique d'utiliser des rayons X.

Le dispositif utilisé est le diffractomètre à haute résolution Bede M200 du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'U.S.T.L. Il est schématisé figure II.2. Les

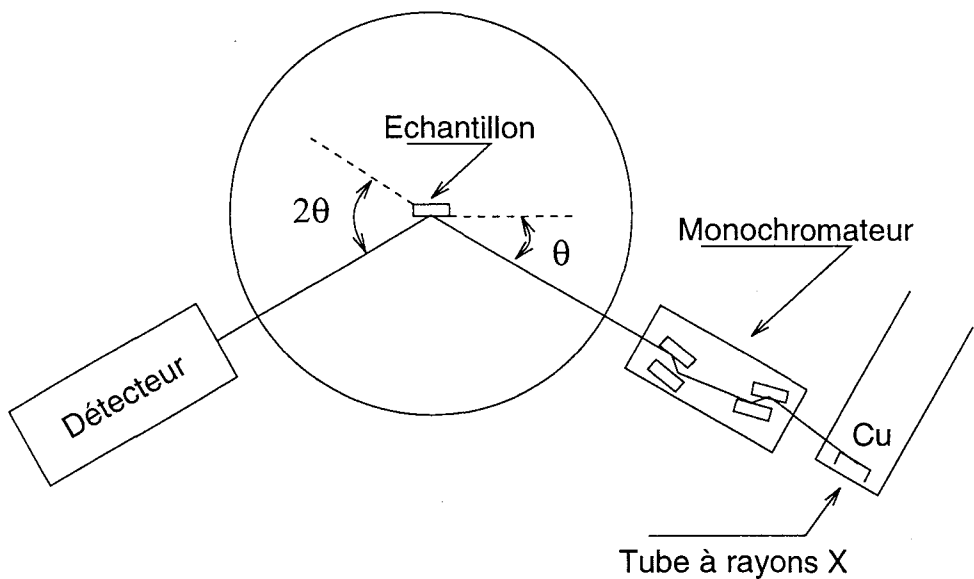


Figure II.2: Schéma du dispositif expérimental de DRX.

rayons X sont produits par un tube à anode de cuivre. Le faisceau est collimaté et diffracté par plusieurs monocristaux afin d'obtenir un faisceau monochromatique et parallèle. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon où il est diffracté vers le détecteur de rayons X. Les positions et les orientations respectives de l'échantillon et du détecteur sont commandées par un micro-ordinateur. L'amplitude du signal détecté est enregistrée en fonction de l'angle d'incidence rendu variable par rotation de l'échantillon autour d'un axe parallèle aux plans réticulaires dans une géométrie " $\theta - 2\theta$ "⁶ (voir figure II.2). Expérimentalement, on visualise généralement des pics de signal assez aigus à chaque fois que la condition de Bragg est remplie.

2.1.2 Application à l'analyse des couches contraintes

La diffraction de rayons X permet de mesurer simplement la déformation subie par une couche contrainte. Supposons cette couche déformée de façon élastique. Le paramètre de maille parallèle est donc égal au paramètre de maille du substrat (voir chapitre I). La déformation pourra être quantifiée par la mesure du paramètre de maille perpendiculaire. Il faut donc utiliser des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon pour la diffraction, on utilise souvent les plans (004). Dans ce cas, le faisceau diffracté est symétrique par rapport au faisceau incident (on parle de "réflexion"). L'écart de paramètre de maille est toujours faible (quelques %) ; nous n'aurons donc pas intérêt à mesurer des angles de diffraction absolus, mais plutôt des différences d'angle entre le pic de diffraction du substrat et celui de la couche. En différenciant la relation de Bragg, on obtient :

$$\frac{\partial d}{d} = -\cot(\theta)\partial\theta \quad (\text{II.3})$$

soit :

$$\frac{(a_{\perp} - a_{sub})}{a_{sub}} = \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\perp} = -\cot(\theta)\Delta\theta \quad (\text{II.4})$$

θ est l'angle de Bragg autour duquel les mesures ont été faites, $\Delta\theta$ est la différence d'angle entre les deux pics.

Le désaccord de maille de la couche contrainte ne peut toutefois pas être obtenu directement de $(\Delta a/a)_{\perp}$ à cause de la déformation tétragonale de la maille. On peut

néanmoins déterminer le paramètre de maille relaxé grâce à la théorie de l'élasticité. On montre que :

$$\frac{(a_0 - a_{sub})}{a_{sub}} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{C_{11}}{(2C_{12} + C_{11})} \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\perp} \quad (\text{II.5})$$

En utilisant la loi de Végard, on peut déterminer facilement la composition de la couche contrainte. Cette méthode est efficace lorsque le désaccord est relativement faible (quelques 10^{-3}). Elle est par exemple souvent utilisée pour calibrer les flux d'éléments III et obtenir l'accord de maille des matériaux ternaires. Lorsque le désaccord est plus important, l'épaisseur critique diminuant considérablement, on ne peut réaliser que de très fines couches contraintes élastiquement. L'amplitude de la raie de diffraction décroît alors considérablement. De plus, la largeur du pic de diffraction augmente lorsque l'épaisseur de la couche diminue, ce qui disperse encore la faible intensité diffractée jusqu'à la rendre indétectable. Les désaccords visés pour cette étude étant assez importants ($> 10^{-2}$), nous avons donc réalisé des échantillons spécialement conçus pour la diffraction de rayons X. Ils comportent un empilement périodique de couches contraintes : ce sont des superréseaux.

2.1.3 Application à l'analyse des superréseaux contraints

Un empilement périodique de couches impose une nouvelle périodicité, en plus de la périodicité cristalline. Cette "sur-structure" provoque l'apparition de pics satellites autour des pics du substrat. Si le superréseau est accordé en maille, il existe un pic dû au superréseau confondu avec le pic du substrat : on l'appelle pic d'ordre 0. Les pics satellites sont numérotés positivement et négativement de part et d'autre de ce pic d'ordre 0. Pour ces pics satellites la relation de Bragg⁷ est :

$$2L(\sin \theta_k - \sin \theta_0) = k\lambda \quad (\text{II.6})$$

L est la période du superréseau, k est l'ordre du pic satellite. Si θ_k est peu différent de θ_0 , c'est-à-dire que la période n'est pas trop petite, on a :

$$2L(\theta_k - \theta_0) \cos \theta_0 = k\lambda \quad (\text{II.7})$$

Les pics satellites sont donc équidistants en angle, si $\Delta\theta$ est l'écart angulaire entre deux pics satellites, on obtient la période L du superréseau :

$$L = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos \theta_0} \quad (\text{II.8})$$

Si le superréseau contient au moins une couche désaccordée, l'ensemble des raies satellites est décalé, le pic d'ordre 0 n'est donc plus confondu avec le pic du substrat. On pourra obtenir le désaccord moyen du superréseau grâce à la formule II.4 appliquée au pic d'ordre 0. Si le superréseau est composé de l'alternance du matériau 1 d'épaisseur e_1 et du matériau 2 d'épaisseur e_2 :

$$L = e_1 + e_2 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{moy}} = \frac{\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_1 e_1 + \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_2 e_2}{L} \quad (\text{II.9})$$

Dans les cas que nous avons étudiés, un des deux matériaux est accordé en maille avec le substrat, donc on a :

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{moy}} = \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_1 \frac{e_1}{e_1 + e_2} \quad (\text{II.10})$$

La DRX permet de déterminer $(\Delta a/a)_{\text{moy}}$ et L , $(\Delta a/a)_1$ sera donc obtenu si l'on connaît e_1 . Cette épaisseur peut être calculée en considérant les temps d'ouverture des caches durant la croissance. Ce calcul est bien sûr une approximation car on néglige certains phénomènes, par exemple, les effets transitoires à l'ouverture des caches. Le désaccord de maille et la composition des couches contraintes peuvent donc être obtenus par cette méthode. Le spectre de diffraction est ensuite comparé avec un spectre simulé à l'aide de la théorie dynamique. Cette comparaison permet de comparer les intensités relatives des pics et d'évaluer "l'idéalité" des structures réalisées.

2.2 LA PHOTOLUMINESCENCE (PL)

2.2.1 Généralités

La photoluminescence est une technique d'analyse non destructive purement optique applicable aux semiconducteurs. Elle consiste en la création de paires électron-trou par absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite et en la recombinaison de ces paires par un processus radiatif^{7,8}. Les particules photocréées ont généralement des énergies très élevées dans leur bande : elles sont éloignées de l'équilibre thermodynamique. Elles se thermalisent très rapidement près de l'extremum de bande par émission

de phonons optiques, puis de phonons acoustiques. Une partie des paires électrons-trous créées se recombine en émettant un photon dont l'énergie est très proche de celle de la bande interdite. C'est l'efficacité des mécanismes de thermalisation qui fait que la lumière émise par un semiconducteur est généralement assez monochromatique. Cette efficacité provient du grand rapport entre le temps caractéristique de la recombinaison radiative ($\simeq 10^{-8}$ s) et le temps caractéristique de relaxation ($\simeq 10^{-10}$ s).

Un banc de photoluminescence est constitué d'une part d'une source lumineuse éclairant l'échantillon et d'autre part d'un montage permettant la collection et l'analyse spectrale de la lumière réémise. La source aura une longueur d'onde suffisamment courte pour créer des paires électron-trou dans le matériau à étudier et le détecteur devra être sensible dans la zone spectrale émise par le semiconducteur. Le rendement quantique de la photoluminescence variant dans de grandes proportions selon les échantillons (présence de recombinaisons non-radiatives), l'efficacité de la collection et la sensibilité du détecteur sont des paramètres importants.

La photoluminescence permet d'étudier expérimentalement les propriétés électroniques des semiconducteurs, elle a l'avantage d'être simple dans sa mise en oeuvre et de ne nécessiter que peu de préparation de l'échantillon. Toutes les recombinaisons observées sont fortement liées à la bande interdite, on peut donc observer les variations de celles-ci sous l'effet de "perturbations externes" : température, pression, champ électrique.... On peut aussi accéder aux énergies de certaines "perturbations internes" : impuretés, défauts, hétérostructures⁸... Ces possibilités font que la photoluminescence a été très largement utilisée pour l'étude fondamentale des semiconducteurs, cette méthode a permis d'accéder à une connaissance poussée des matériaux massifs et de mettre en évidence des effets très fins (par exemple : gouttes électron-trou, pompage optique, polaritons...). Plus récemment, elle a permis de valider les modèles appliqués aux hétérostructures, puits, fils et boîtes quantiques. Son efficacité l'a rendue quasi universelle dans l'industrie des III-V : calibration des bâtis de croissance, évaluation de la qualité des matériaux, cartographie pour l'étude de l'uniformité, caractérisation de couches pour composants (transistors, lasers, détecteurs, modulateurs...).

La photoluminescence possède tout de même quelques inconvénients qui découlent du principe même de la méthode. L'inconvénient majeur est que l'on n'observe (le plus souvent) que les transitions associées aux bandes ou niveaux fondamentaux de la structure⁸. En effet, le processus de thermalisation étant très efficace, on aura beaucoup de mal à

observer une transition associée au deuxième niveau d'un puits quantique par exemple. De même, il sera assez difficile d'observer les transitions associées à un matériau de grande bande interdite de faible épaisseur (barrière) si un matériau de petite bande interdite est proche (puits quantique), car ce dernier va drainer une grande partie des porteurs. Le deuxième inconvénient est qu'il est difficile d'observer des transitions radiatives dans les matériaux de bande interdite indirecte (le minimum de bande de conduction n'est pas en Γ) du fait des temps radiatifs très longs dans les vallées X ou L (10^{-6} s). Cependant, grâce à l'excitation thermique des porteurs, il est parfois possible d'observer des transitions non fondamentales, mais nous verrons plus loin que d'autres expériences permettent souvent une observation plus facile des transitions non fondamentales.

2.2.2 Appareillage

Ce paragraphe décrit le banc de photoluminescence de l'I.E.M.N. qui a été utilisé pour obtenir les spectres des chapitres suivants. Le but premier de ce banc est de servir de façon courante à la calibration et à l'évaluation de la qualité des matériaux épitaxiés par les bâtis d'EJM. Il n'atteint donc pas des performances extraordinaires en sensibilité, mais il est simple d'utilisation, de maintenance et il a un temps de mise en œuvre court (pas d'hélium liquide). Il est toutefois assez souple pour permettre des études sortant de la caractérisation ordinaire.

Le banc de mesure est schématisé sur la figure II.3. La source d'excitation est un laser à argon ionisé (Ar^+) émettant en continu jusqu'à 2 watts. Cette valeur est largement supérieure aux besoins de l'expérience. Les spectres ont été enregistrés, pour la plupart, avec une puissance excitatrice inférieure à 10 mW (correspondant à une densité d'excitation inférieure à 100 W/cm^2 typiquement). Lorsque l'échantillon est refroidi, cette puissance peut descendre à moins d'un mW voire même quelques μW lorsque le rendement de luminescence est bon. Ces puissances sont obtenues en atténuant le faisceau au moyen de filtres de densité neutre. Un prisme mobile situé à l'arrière du tube laser permet de sélectionner une des raies d'émission d' Ar^+ allant de 457,9 nm (2,708 eV, violet) à 514,5 nm (2,410 eV, vert). Le faisceau est débarrassé des raies d'émission spontanée par un filtre passe-bande centré sur la raie sélectionnée. Il est ensuite renvoyé par un miroir et un prisme à réflexion totale.

observer une transition associée au deuxième niveau d'un puits quantique par exemple. De même, il sera assez difficile d'observer les transitions associées à un matériau de grande bande interdite de faible épaisseur (barrière) si un matériau de petite bande interdite est proche (puits quantique), car ce dernier va drainer une grande partie des porteurs. Le deuxième inconvénient est qu'il est difficile d'observer des transitions radiatives dans les matériaux de bande interdite indirecte (le minimum de bande de conduction n'est pas en Γ) du fait des temps radiatifs très longs dans les vallées X ou L (10^{-6} s). Cependant, grâce à l'excitation thermique des porteurs, il est parfois possible d'observer des transitions non fondamentales, mais nous verrons plus loin que d'autres expériences permettent souvent une observation plus facile des transitions non fondamentales.

2.2.2 Appareillage

Ce paragraphe décrit le banc de photoluminescence de l'I.E.M.N. qui a été utilisé pour obtenir les spectres des chapitres suivants. Le but premier de ce banc est de servir de façon courante à la calibration et à l'évaluation de la qualité des matériaux épitaxiés par les bâtis d'EJM. Il n'atteint donc pas des performances extraordinaires en sensibilité, mais il est simple d'utilisation, de maintenance et il a un temps de mise en œuvre court (pas d'hélium liquide). Il est toutefois assez souple pour permettre des études sortant de la caractérisation ordinaire.

Le banc de mesure est schématisé sur la figure II.3. La source d'excitation est un laser à argon ionisé (Ar^+) émettant en continu jusqu'à 2 watts. Cette valeur est largement supérieure aux besoins de l'expérience. Les spectres ont été enregistrés, pour la plupart, avec une puissance excitatrice inférieure à 10 mW (correspondant à une densité d'excitation inférieure à 100 W/cm^2 typiquement). Lorsque l'échantillon est refroidi, cette puissance peut descendre à moins d'un mW voire même quelques μW lorsque le rendement de luminescence est bon. Ces puissances sont obtenues en atténuant le faisceau au moyen de filtres de densité neutre. Un prisme mobile situé à l'arrière du tube laser permet de sélectionner une des raies d'émission d' Ar^+ allant de 457,9 nm (2,708 eV, violet) à 514,5 nm (2,410 eV, vert). Le faisceau est débarrassé des raies d'émission spontanée par un filtre passe-bande centré sur la raie sélectionnée. Il est ensuite renvoyé par un miroir et un prisme à réflexion totale.

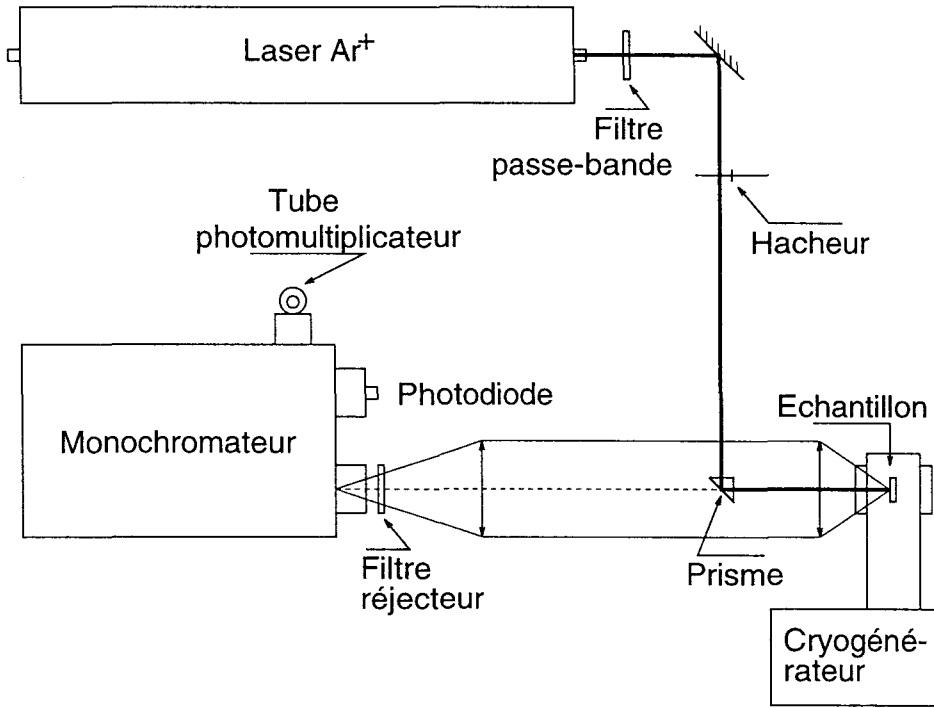


Figure II.3: Schéma du dispositif expérimental de PL.

La géométrie choisie est “coaxiale”, c’est à dire que les axes optiques de l’excitation et de la collection sont confondus. La lumière collectée est donc rétrodiffusée. L’avantage de cette disposition est que la conjugaison des deux points focaux (excitation et collection) est automatiquement réalisée (aux aberrations chromatiques près), car la lumière est focalisée et récupérée par la même lentille. L’ouverture de cette lentille a été adaptée à l’ouverture du cryogénérateur pour avoir une collection optimale (voir figure II.4). Cette géométrie permet de déplacer facilement l’échantillon dans son plan. Le prisme et son support sont de section minimale pour éviter de perdre trop de signal par effet d’ombre. Le faisceau parallèle ainsi obtenu est focalisé par une deuxième lentille sur la fente d’entrée d’un monochromateur à réseau Jobin-Yvon de 32 cm de focale. La distance focale de la deuxième lentille a été choisie pour que son ouverture corresponde à l’ouverture du monochromateur. Deux réseaux sont disponibles suivant la gamme de longueur d’onde (1200 traits/mm et 600 traits/mm). Un filtre réjecteur permet éventuellement de supprimer la lumière excitatrice diffusée vers le monochromateur.

Deux détecteurs sont utilisables. Le premier est un tube photomultiplicateur à photocathode GaInAs (Cs) qui couvre la gamme 0,2 - 1,0 μm . Le courant d’anode est amplifié, échantillonné et numérisé par une carte d’acquisition. Le grand gain du photomultiplicateur ($1,6 \times 10^5$) associé à un faible courant d’obscurité (1 nA typiquement) permet de

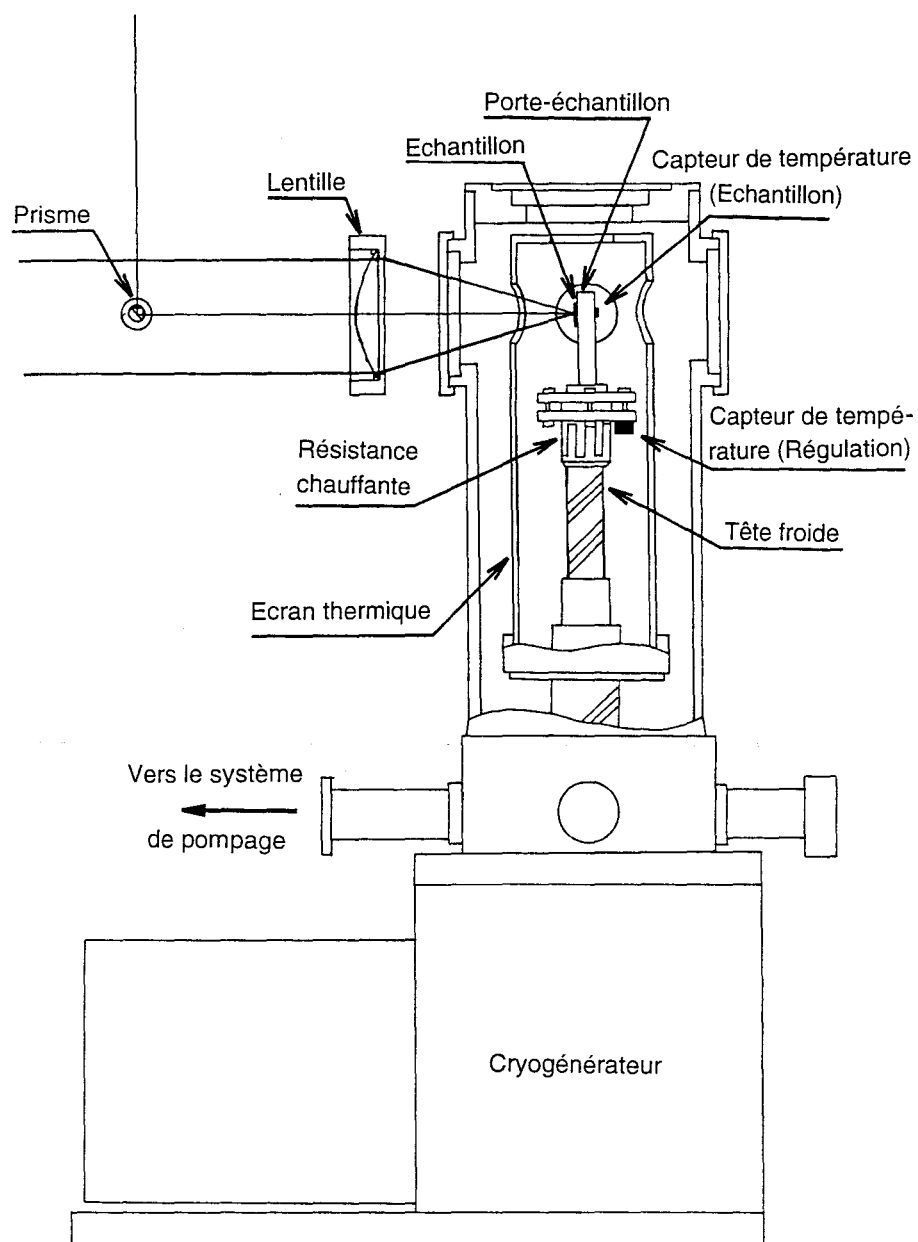


Figure II.4: Schéma du cryogénérateur et du dispositif d'excitation et de collection de la PL.

mesurer des signaux très faibles même dans le proche infrarouge. Le deuxième détecteur est une photodiode *pin* GaInAs de grand diamètre (2 mm) qui couvre la gamme 1,0 - 1,7 μm . Ce détecteur n'apporte pas de gain, il faut donc amplifier très fortement le signal avant de l'envoyer dans la carte d'acquisition. Notre choix s'est porté sur un amplificateur à détection synchrone qui permet de s'affranchir d'un certain nombre de problèmes : lumière ambiante, dérive de la tension de décalage de l'amplificateur, perturbations... Le faisceau d'excitation est coupé périodiquement par un hacheur mécanique. Toutes les données sont collectées et tracées par un micro-ordinateur.

Un cryogénérateur CRYOPHYSICS permet de faire varier la température de l'échantillon de 10 à 300 K. L'avantage de ce type de système est de ne pas nécessiter l'emploi d'hélium liquide. Il est constitué par un circuit fermé : un compresseur fournit de l'hélium gazeux sous pression qui est détendu dans la "tête froide", l'hélium est ensuite refoulé vers le compresseur. Pour atteindre de telles températures, le gaz est en fait "pré-refroidi" avant la détente par deux étages d'échangeurs de chaleur. Ce système peut atteindre des températures de l'ordre de 6 K sans charge. Dans notre cas, la charge est constituée par un porte-échantillon en cuivre, sa température peut atteindre 8 à 10 K (voir figure II.4). Celle-ci peut néanmoins être stabilisée entre 10 et 300 K grâce à une résistance chauffante et un capteur de température situés sur la tête froide. Une électronique de régulation permet de maintenir constante la température.

Un deuxième capteur de température est situé sur le porte-échantillon, le plus près possible de l'échantillon. La fixation de celui-ci assure le refroidissement par contact thermique. Le collage à la laque à l'argent s'est révélé le plus adapté et le plus fiable. Il ne semble pas induire de contraintes mécaniques trop importantes au refroidissement. Toutefois la nécessité de ce contact thermique est une limitation de ce type de cryogénérateur. L'ensemble du banc (hormis l'électronique et l'ordinateur) tient sur une table optique de 1,5 m $\times$ 1 m.

2.3 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOCOURANT (PC)

2.3.1 Choix d'une spectroscopie

Plusieurs méthodes permettent d'accéder non seulement aux énergies des transitions fondamentales de la structure mais aussi aux transitions mettant en jeu des niveaux (ou des bandes) excités. La plus simple est la mesure de l'absorption optique. C'est la méthode spectroscopique la plus directe pour accéder aux énergies de transition. Malheureusement, cette méthode est peu sensible et mal adaptée à l'étude des couches épitaxiées. Un puits quantique, par exemple, a une absorption assez faible, de l'ordre de 10^{-3} . Il faut donc mesurer de faibles variations de transmission. Cela est assez problématique sauf dans le cas de superréseaux à grand nombre de périodes. De plus, le substrat est parfois opaque aux longueurs d'ondes intéressantes ce qui nécessite son amincissement (cas du GaAs).

Une autre méthode séduisante dans son principe permet théoriquement d'accéder aux mêmes informations : la spectroscopie d'excitation de photoluminescence⁹. Cette technique est basée sur une expérience de photoluminescence où l'on a remplacé le laser à raies discrètes par un dispositif à longueur d'onde continument variable : lampe blanche associée à un monochromateur ou laser accordable. On cale le monochromateur d'analyse sur une raie de photoluminescence de l'échantillon et on trace un spectre de l'intensité détectée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cette méthode reste entièrement optique comme l'absorption. Nous l'avons écartée à cause de son coût et de sa complexité d'exploitation sur un banc de caractérisation de base.

Les seules techniques restantes sont donc des techniques électro-optiques : la spectroscopie de photocourant et l'électrorélectivité. Nous avons choisi la première car les spectres sont plus simples à interpréter (proches de ceux d'une expérience d'absorption) et nous avons la possibilité de réaliser des échantillons spécialement pour celle-ci (nécessité d'un substrat conducteur).

2.3.2 Généralités

La spectroscopie de photocourant est une technique très ancienne (l'augmentation de la conductivité du sélénium exposé à la lumière est connue depuis le 19^{ème} siècle). Dans sa forme la plus primitive, on plaçait deux contacts ohmiques sur le semiconducteur à étudier et on le soumettait à une d.d.p. On traçait alors l'évolution du courant traversant l'échantillon en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Le problème principal est la faible sensibilité de cette expérience : on ne récupère qu'une faible fraction des porteurs photocréés (pièges, recombinaisons...). De plus le bruit de mesure est important à cause du courant d'obscurité.

Aujourd'hui, la technologie des semiconducteurs III-V permet d'améliorer considérablement la technique en créant une zone de charge d'espace dans le semiconducteur. Le champ électrique interne important dans cette zone permet de séparer efficacement les paires électrons-trous et d'avoir un bon rendement quantique. Deux solutions sont possibles : créer une jonction $p(i)n$ ou créer un contact Schottky. Afin de simplifier l'épitaxie, nous avons choisi la deuxième. On dépose les couches à étudier sur un substrat conducteur en terminant l'épitaxie par un semiconducteur à grande bande interdite (matériau de barrière pour faciliter le contact Schottky). On réalise ensuite une photodiode en évaporant une couche de métal semi-transparente (voir la partie 3.1 consacrée à la technologie). Avec ce genre de dispositif, le photocourant est très important à tel point qu'il est souvent inutile de polariser la photodiode ce qui permet d'éliminer le bruit dû au courant d'obscurité. Cette technique de photocourant (PC) a été utilisée pour l'étude des puits quantiques et des superréseaux¹⁰⁻¹².

La figure II.5 représente le profil de bandes d'un contact transparent réalisé sur un semiconducteur homogène de type n . Il est illuminé avec $h\nu > E_g$, des paires électrons - trous sont donc photocréées et séparées par le champ électrique dans la zone déplétée $0 < x < x_d$. Les porteurs photocréés au-delà de x_d participent à une seconde composante de courant. Celle-ci est constituée par le courant de diffusion des porteurs minoritaires vers la zone déplétée. Ces deux contributions permettent de calculer le photocourant¹³ J_{ph} :

$$J_{ph}(\lambda) = eFT \alpha(\lambda) \frac{L + x_d}{1 + \alpha(\lambda) L} \quad (\text{II.11})$$

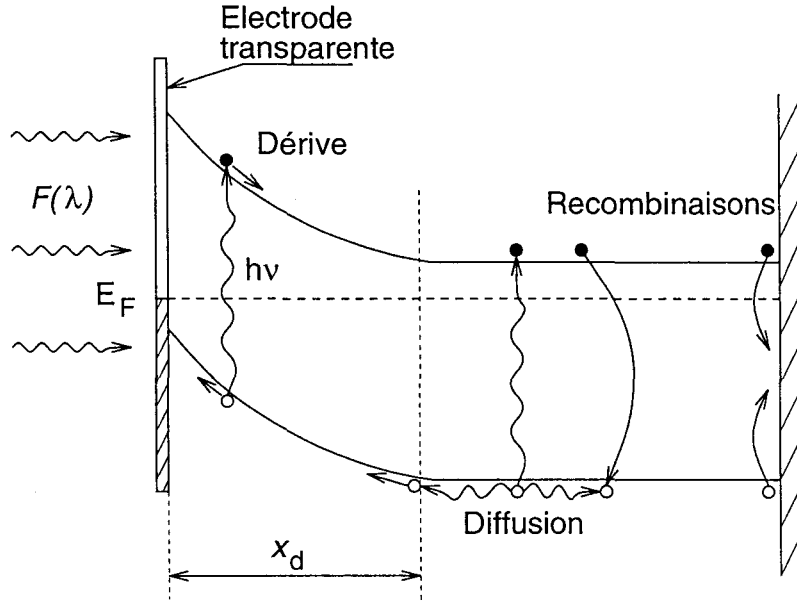


Figure II.5: Profil de bandes d'un contact Schottky transparent sur un semiconducteur de type n .

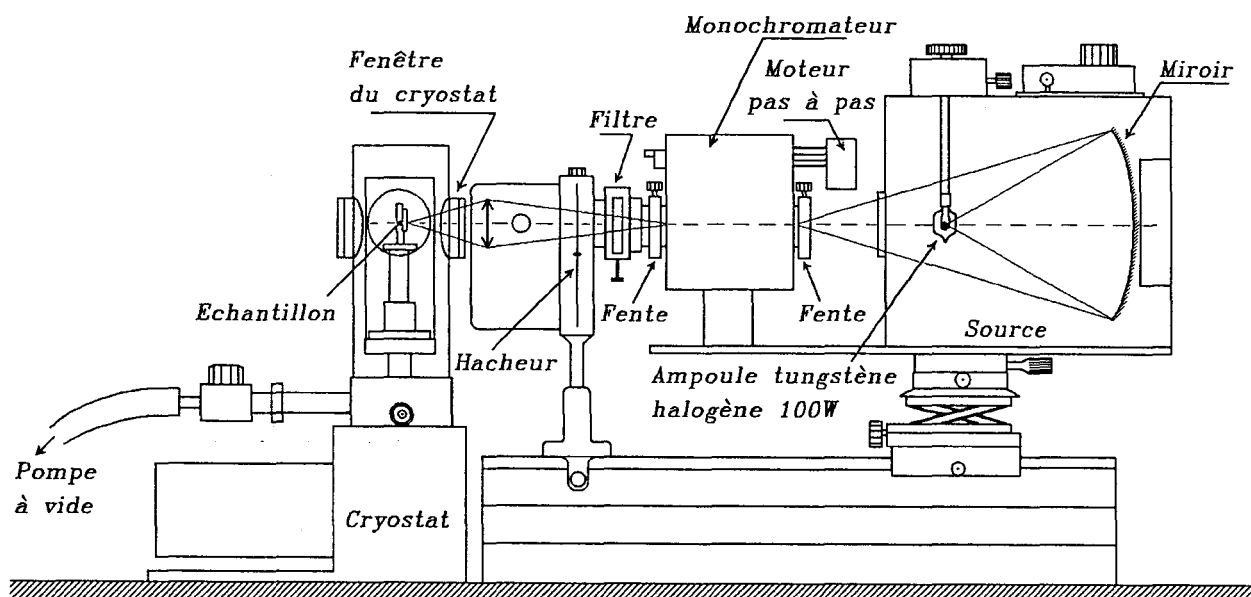
F est le flux photonique du faisceau de longueur d'onde λ , T est le coefficient de transmission du contact, $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption du matériau et L la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Cette formule est valable pour $\alpha(\lambda) x_d \ll 1$ et pour une épaisseur de matériau non déplété $\gg 4L$. Pour que J_{ph} soit proportionnel à $\alpha(\lambda)$, il faut donc que $\alpha(\lambda) L \ll 1$, condition qui n'est satisfaite que pour des longueurs d'ondes proches du flanc d'absorption. Lorsque cela est possible, nous aurons donc intérêt à concevoir des échantillons dans lesquels les courants de diffusion sont nuls. Pour cela, il faut éviter que des zones sans champ électrique soient absorbantes aux mêmes longueurs d'onde que la zone "intéressante" (les puits quantiques). La partie basse énergie du spectre de PC est ainsi proportionnelle à $\alpha(\lambda)$. L'interprétation des spectres aux énergies élevées où toute la structure est absorbante est plus délicate.

Dans certains cas, on ne peut pas respecter la condition énoncée ci-dessus car le substrat a une largeur de bande interdite inférieure aux énergies des transitions des puits (par exemple : puits de GaAs dans GaAlAs sur substrat de GaAs). Si aucune précaution n'est prise, les porteurs photocréés dans le substrat diffusent et forment un photocourant qui masque le photocourant dû aux puits. On parvient à le rendre négligeable en séparant le substrat des zones sous champ électrique par une épaisse barrière dopée (500 Å de GaAlAs $n+$). On a ainsi une zone qui "bloque" la diffusion et où le champ électrique est nul. On voit qu'une conception soignée de l'échantillon permet de faire des mesures de

photocourant sans devoir amincir le substrat comme pour une expérience d'absorption.

2.3.3 Dispositif expérimental

La figure II.6 schématise le dispositif expérimental utilisé. La source optique est con-



stituée d'une ampoule halogène associée à un miroir concave. Cette source éclaire la fente d'entrée d'un petit monochromateur à réseau. Sur le faisceau de sortie, on place un filtre passe-bas en énergie (il coupe les courtes longueurs d'onde). Il permet d'éliminer les diffractions d'ordre supérieur. Un hacheur coupe périodiquement le faisceau afin d'utiliser une détection synchrone. Enfin, une lentille focalise le faisceau sur l'échantillon à travers la fenêtre du cryogénérateur. Ce cryogénérateur est du même type que celui utilisé pour l'expérience de photoluminescence. Les électrodes de la photodiode sont reliées à l'entrée de mesure de courant d'une détection synchrone. Le signal mesuré est numérisé et tracé en fonction de la longueur d'onde par un micro-ordinateur.

Dans les conditions énoncées dans la partie précédente, on a :

$$J_{ph} = kF \alpha(\lambda) \text{ avec } k = eTx_d \quad (\text{II.12})$$

J est donc proportionnel $\alpha(\lambda)$. Malheureusement, en pratique F dépend de λ : la lampe fournit un spectre proche du rayonnement d'un corps noir à 3200 K (flux maximum vers $1\ \mu\text{m}$) et ensuite il est modifié par les réponses spectrales du réseau et du filtre. Le trajet dans l'air peut aussi modifier la puissance optique : la vapeur d'eau possède des bandes d'absorption assez marquées dans l'infrarouge de 1,35 à 1,40 μm . Nous avons mesuré la puissance du faisceau en fonction de la longueur d'onde pour différents filtres et réseaux. Pour cela nous avons utilisé un détecteur pyroélectrique à la place de l'échantillon, ces détecteurs thermiques ont une réponse plate sur une très large gamme de longueurs d'onde. Le détecteur mesure la puissance lumineuse reçue. Les mesures ont donc été divisées par $h\nu$ pour obtenir une intensité photonique. Ces courbes d'intensité photonique ont été utilisées pour normaliser les spectres de photocourant et corriger les variations du flux.

Les spectres obtenus sont proches de ceux obtenus par une mesure d'absorption optique, mais la PC est beaucoup plus pratique et plus sensible. Son principal défaut est de nécessiter un processus technologique pour chaque échantillon à analyser. Nous avons essayé de remédier à cet inconvénient en développant une variante de la PC : la spectroscopie de photocourant à contact électrolytique.

2.4 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOCOURANT À CONTACT ÉLECTROLYTIQUE (PCE)

2.4.1 Origines

L'inconvénient majeur de la PC nous a poussé à chercher d'autres solutions pour créer une zone déplétée. Après quelques tentatives mettant en oeuvre un contact par pointe métallique qui se révéla instable et peu sensible, nous nous sommes orientés vers les électrolytes. Les électrolytes à base d'eau, par exemple, forment avec les semiconducteurs courants une barrière Schottky assez grande ($> 1\ \text{eV}$)¹⁴ et de plus ils sont transparents (au moins dans le visible). Ces caractéristiques semblent idéales, nous avons donc fait l'essai le plus simple possible : nous avons déposé une goutte d'électrolyte sur une couche épitaxiée. Le contact se faisait d'une part en trempant une pointe métallique dans la goutte (contre-électrode) et d'autre part en reliant la face arrière de l'échantillon à la masse. Nous avons immédiatement obtenu un signal très important sur la détection synchrone. L'approche

semblait bonne, il restait à améliorer le dispositif (l'évaporation de la goutte était assez rapide), comprendre les mécanismes mis en jeu et comparer les spectres avec ceux obtenus par la meure de PC classique.

2.4.2 Améliorations du dispositif

Pour augmenter la "durée de vie" du contact, il fallait une réserve d'électrolyte destinée à compenser les pertes par évaporation. La figure II.7 schématise le dispositif expérimental. Une seringue contient l'électrolyte qui est acheminé jusqu'à la cellule par une aiguille, celle-ci sert en même temps de contre-électrode. L'ensemble constitue donc une "pointe électrolytique" d'encombrement réduit. La section éclairée est de l'ordre de 3 mm^2 . Ce dispositif fonctionne parfaitement jusqu'aux longueurs d'onde de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Aux longueurs d'onde supérieures, le coefficient d'absorption de l'eau devient trop important (voir figure II.8).

Nous avons donc développé une autre cellule à faible épaisseur d'électrolyte. Une structure "planaire" a été choisie, la cellule est entièrement réalisée sur une lamelle de verre de $150 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (voir figure II.9). La contre-électrode est réalisée en déposant de la peinture conductrice (ou laque à l'argent) sur la face inférieure de la lamelle. Ce dépôt est ensuite prolongé sur la tranche et sur la face supérieure de la lamelle. Le film plastique placé sur la face inférieure sert à éviter tout contact de la contre-électrode avec la surface du semiconducteur. La mise en œuvre est simple : on dépose une goutte d'électrolyte sur la surface de la couche, on applique la lamelle et on appuie sur celle-ci avec une pointe qui permet en même temps de récupérer le photocourant par contact avec le dépôt de peinture conductrice (voir figure II.10). Sous la lamelle, il ne subsiste qu'un film d'électrolyte (de l'ordre de $100 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur). Le contact reste stable pendant une durée d'un quart d'heure à une demi-heure ce qui est suffisant pour enregistrer un spectre. La figure II.11 représente la transmission de l'eau pour des épaisseurs de 1 mm et de $0,1 \text{ mm}$. Ces épaisseurs sont à peu près celles que la lumière traverse, respectivement pour la "pointe électrolytique" et pour la cellule plane. Pour cette dernière les bandes d'absorption disparaissent pratiquement, elle est utilisable jusqu'à environ $1,8 \text{ }\mu\text{m}$.

La technique demande peu de préparation de l'échantillon. Celle-ci consiste à déposer de l'indium sur la face arrière du substrat $n+$. Ce dépôt assure un contact ohmique

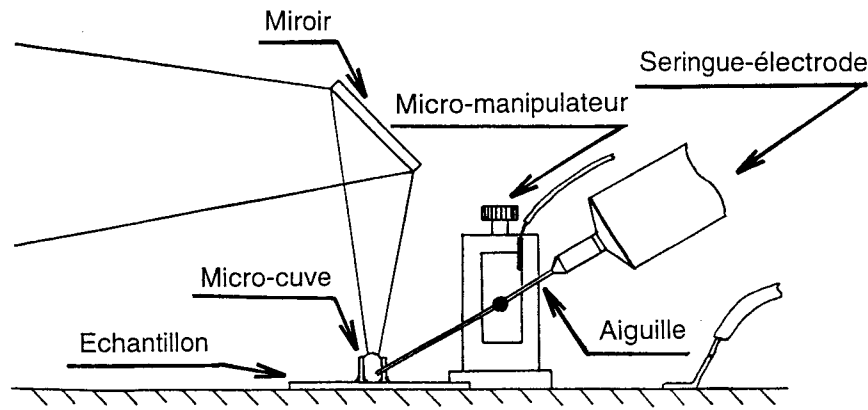


Figure II.7: Schéma de la "pointe électrolytique".

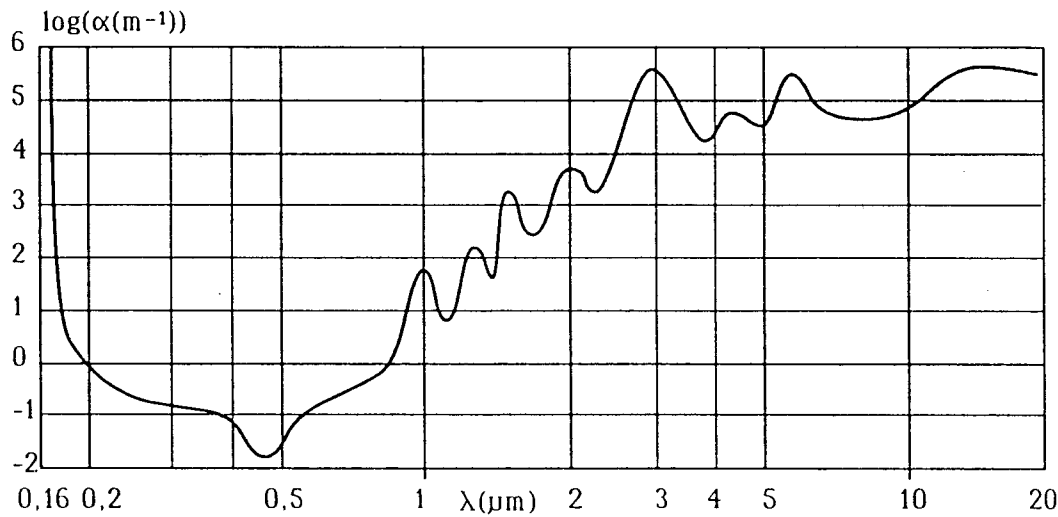


Figure II.8: Spectre d'absorption de l'eau¹⁵.

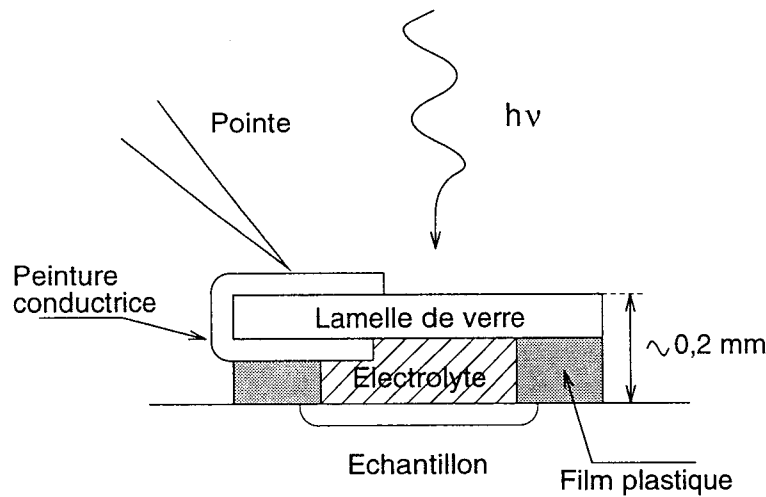


Figure II.9: Schéma de la cellule plane.

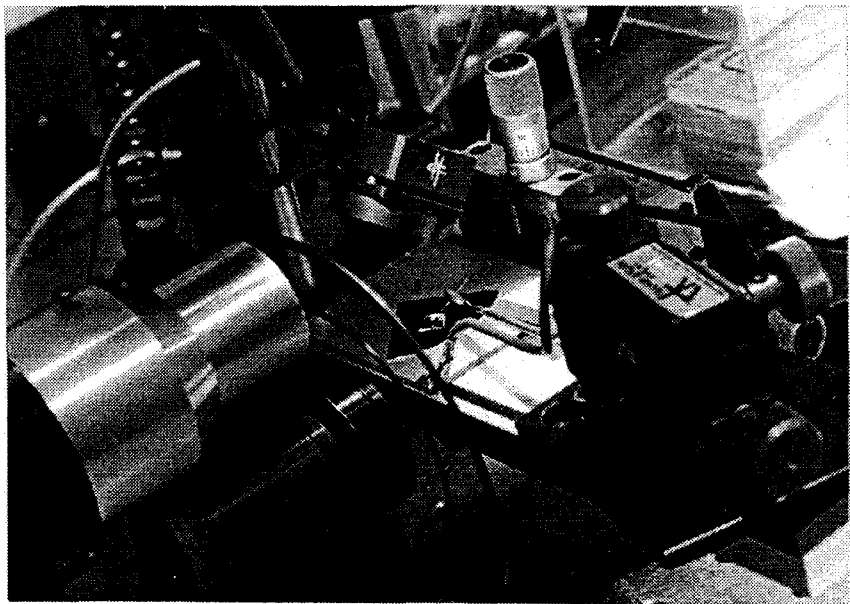


Figure II.10: Photographie de la cellule plane placée sur un quart de substrat 2'' (au centre). On voit la monture de la lentille de focalisation (à gauche), le hacheur mécanique, le miroir, la pointe et son micro-manipulateur (à droite).

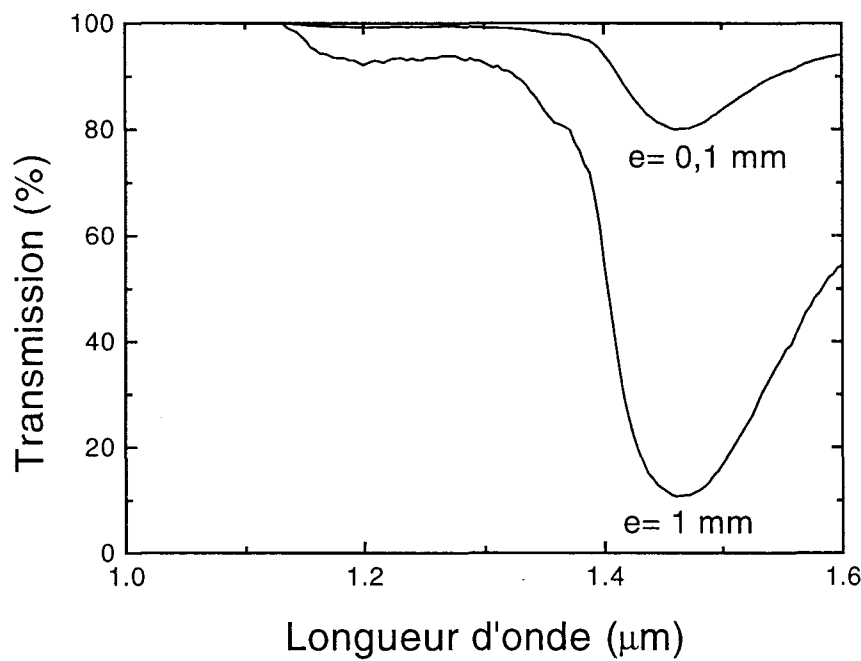


Figure II.11: Spectres de transmission d'un film d'eau pour une épaisseur de 1 mm et pour une épaisseur de 0,1 mm.

suffisant lorsque l'on considère les faibles courants qui traversent la structure (quelques centaines de nA). Ensuite, il suffit de poser l'échantillon sur la platine dorée du porte-échantillon (voir figure II.10) pour avoir un bon contact. Après chaque mesure il est très important de bien nettoyer l'échantillon à l'eau déionisée si l'on veut pouvoir refaire la mesure. L'état de propreté de la surface et la pureté des solutions sont très importants pour avoir de bons spectres. Dans la plupart des cas la mesure s'est révélée non-destructive, toutefois sur certains matériaux une légère gravure (de l'ordre de 100 Å de profondeur) a été observée. On constate souvent un changement du coefficient de mouillage de la couche : la zone analysée devient hydrophile alors que le reste de la couche reste hydrophobe.

2.4.3 L'interface semiconducteur-électrolyte (SC-EL)

Nous nous sommes rapidement aperçus que la "photodiode" constituée par l'interface semiconducteur - électrolyte avait un comportement assez différent des photodiodes Schottky métalliques. La partie suivante est consacrée à ces phénomènes.

Depuis plus de cent cinquante ans, avec les travaux de Becquerel, est connu l'effet photovoltaïque résultant de l'éclairement d'une jonction semiconducteur-électrolyte. Cependant, l'application de ce phénomène à des fins d'ordre soit fondamental soit appliqué, est beaucoup plus récente. Dans une première période allant de 1955 au début des années 70, la jonction semiconducteur-électrolyte a été principalement utilisée pour l'étude des semiconducteurs. Avec l'intérêt porté à la conversion de l'énergie solaire par voie électrochimique, principalement dans la décade 70-80, une étude plus poussée des réactions électrochimiques à l'interface a été nécessaire. Actuellement cet intérêt a diminué considérablement, mais l'étude des phénomènes complexes mis en jeu a été de nouveau nécessaire avec l'émergence du silicium poreux. Cependant l'électrochimie des semiconducteurs a eu d'autres applications dans la technologie et la caractérisation des matériaux (profilage $C(V)^{14}$...).

L'électrolyte est un milieu très différent d'un métal ou d'un semiconducteur. Il n'y a pas d'états électroniques délocalisés associés à la structure de bandes comme pour les solides. Ce sont des conducteurs ioniques, les électrons sont localisés sur les orbitales moléculaires des espèces ioniques. On distingue souvent les électrolytes inertes qui ne

participent pas au transfert de charges à l'interface SC-EL, et les électrolytes rédox qui peuvent accepter ou donner des électrons au semiconducteur. En pratique cependant, n'importe quel électrolyte et le solvant lui-même peuvent prendre part au transfert de charges si le pouvoir oxydant ou réducteur de la phase solide est suffisant¹⁶.

L'électrolyte que nous avons choisi est une solution aqueuse de Chlorure de Calcium (CaCl_2). En première approximation, il sera considéré inerte étant donné le potentiel rédox élevé du couple Cl^-/Cl_2 (+1,36 V) et celui très faible du couple Ca/Ca^{2+} (-2,87 V). Il n'y a donc pas d'espèces rédox susceptibles de réagir, le niveau de Fermi et la courbure de bandes ne sont pas fixés par le niveau de Fermi rédox des espèces. La courbure de bandes est variable dans de grandes proportions en appliquant une tension externe et ceci sans circulation de courant. En électrochimie le potentiel de la phase solide est référencé par rapport à une seconde électrode immergée dans la solution. Cette référence de potentiel est reliée au potentiel standard de l'hydrogène qui est pris arbitrairement à zéro. Si le potentiel est modifié par une source externe, la jonction passe de l'accumulation à la déplétion et finalement on arrive à l'inversion (si le solvant n'est pas décomposé avant). Dans notre cas, il n'y a pas d'électrode de référence en plus de la contre-électrode. Le niveau de Fermi du SC et de la contre-électrode métallique (CE) sont alignés (le circuit est fermé par la faible impédance de l'ampèremètre). C'est donc la caractéristique propre de la CE qui fixe le potentiel du SC. Cela aboutit la plupart du temps à la création d'une zone déplétée dans le SC comme pour une jonction Schottky classique. La charge d'espace présente dans le SC est compensée par des ions de charge opposée dans l'électrolyte. On

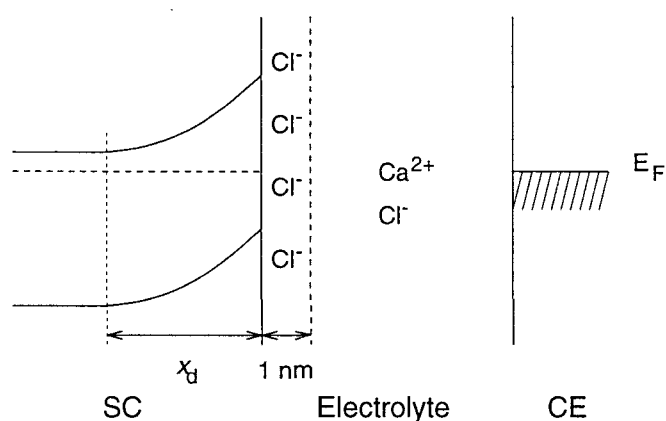


Figure II.12: Profil de bandes de la "jonction" semiconducteur / électrolyte / contre-électrode.

a donc la formation d'une région proche du SC où un type d'ions est en excès. Dans les solutions concentrées l'écrantage est important (1 mol/l est à peu près équivalent à 10^{21} cm^{-3}). Cette région appelée couche d'Helmholtz est donc très fine (de l'ordre de 10 Å

voir figure II.12).

Si maintenant on éclaire une telle jonction, les photons créent des paires électron-trou qui sont séparées par le champ électrique de la zone de charge d'espace. Toutefois le système ne peut fonctionner en photopile comme une jonction Schottky classique. L'absence d'espèce rédox dans la solution et de réactions complémentaires pouvant être effectuées sur le SC et sur la CE empêche l'échange de charges et la formation d'un courant permanent. L'éclairement crée un excès d'électrons qui tend à réduire la courbure des bandes. L'excès de trous ne peut s'écouler et attire les anions de l'électrolyte. La variation de la charge stockée dans cette "capacité" provoque un courant transitoire au moment du passage obscurité-éclairement, ce courant est facilement mesurable expérimentalement (figure II.13)¹⁷. On mesure un transitoire positif assez important (quelques centaines de

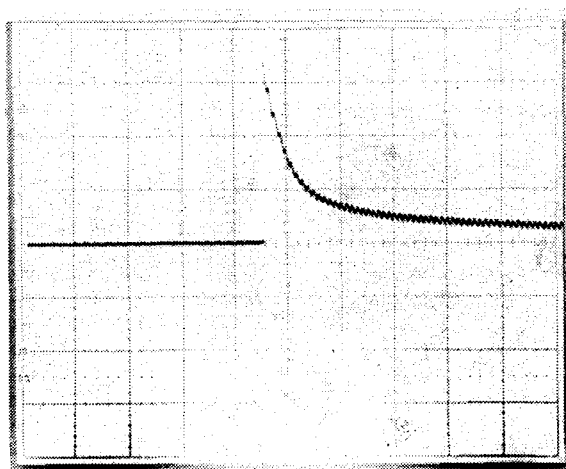
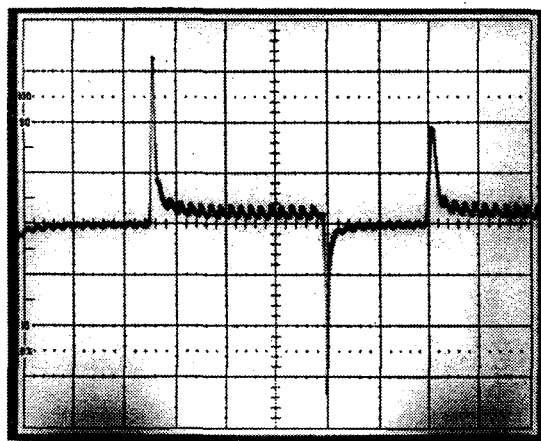


Figure II.13: Transitoire de courant mesuré dans la jonction SC-EL lors du passage de l'obscurité à l'éclairement. Les échelles sont de 50 nA/div. verticalement et de 100 ms/div. horizontalement.

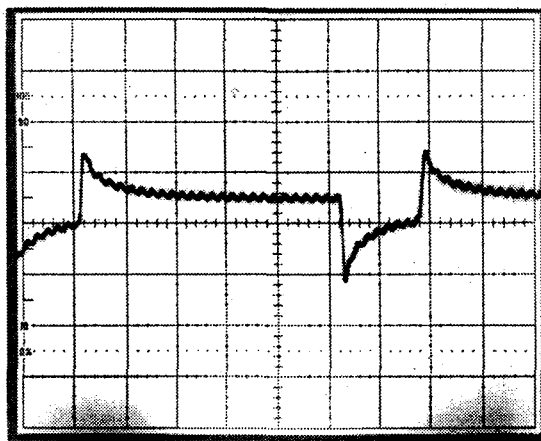
nA) et d'allure exponentielle. Lors du retour à l'obscurité on observe un transitoire de signe contraire, le photocourant permanent est quasi-nul. La constante de temps de ce transitoire est assez grande (quelques dizaines de ms). Il semble que cette constante de temps soit due à la réorganisation de la couche d'Helmholtz et à la limitation du transfert par la diffusion des ions. D'une façon générale l'électrolyte peut être modélisé par une impédance de diffusion (résistance série). En effet, bien que la densité de porteurs soit grande, leur mobilité est très faible, ce qui rend les électrolytes assez résistifs (plusieurs centaines à plusieurs milliers d'ohms).

Pour vérifier cette hypothèse nous avons mesuré le transitoire dans deux cas. Tout

d'abord dans une solution standard de CaCl_2 à 0,1 mol/l, puis dans un électrolyte très résistif. Ce dernier est constitué par une solution possédant un minimum d'ions. Nous avons utilisé de l'eau déionisée de qualité courante, elle comporte ainsi quelques impuretés en faible concentration en plus des ions H_3O^+ et OH^- toujours présents. La comparaison entre les figures 14(a) et 14(b) montre clairement une augmentation de la constante de temps dans la solution la plus résistive. On constate aussi que le courant pic est beaucoup



(a) Solution de CaCl_2 à 0,1 mol/l. Les échelles sont de 50 nA/div. verticalement et de 50 ms/div. horizontalement.



(b) Eau déionisée. Les échelles sont de 5 nA/div. verticalement et de 100 ms/div. horizontalement.

Figure II.14: Transitoires de courant mesurés pour la solution de CaCl_2 (a) et pour de l'eau déionisée (b).

plus faible. Un calcul rapide montre que la quantité de charges mises en jeu est approximativement équivalente. Dans notre modèle elle ne doit dépendre que de l'intensité de la source lumineuse et du coefficient d'absorption α . Le faible courant engendré dans l'eau déionisée nous a obligé à diminuer le calibre de mesure et une limitation de notre modèle est apparue : il existe bien un photocourant permanent de quelques nA. Certaines réactions avec l'électrolyte sont donc possibles, elles engendrent un courant qui reste du même ordre de grandeur dans la solution concentrée. Dans ce cas, il est donc négligeable par rapport au transitoire. Sa présence est peut-être liée à la légère gravure signalée au paragraphe précédent. Pour terminer, signalons que dans la référence 18, un transitoire semblable a été attribué à une capture des photoporteurs par des états de surface. L'expérience précédente montre que ça n'est probablement pas le cas, d'autant que le même transitoire a été observé sur un grand nombre d'échantillons de semiconducteurs ayant des surfaces assez différentes (arséniures, phosphures, ...).

Finalement, que peut-on conclure de cette étude pour notre PCE ? Le contact SC-EL ne se comporte pas comme une diode Schottky classique. Il est absolument nécessaire de travailler avec de la lumière hachée (à une fréquence de l'ordre de 100 Hz par exemple) pour avoir un signal important et avec une solution suffisamment concentrée. Lorsque ces conditions sont réunies nous avons obtenu un signal important avec tous les échantillons que nous avons analysés, même pour les matériaux de petite bande interdite comme GaInAs (0,75 eV). La surface sensible est importante ce qui facilite les réglages, augmente le signal et moyenne les résultats obtenus sur la surface. La PCE est "peu destructive", mais sur ce point, il faudrait faire une étude systématique sur différents matériaux avec un temps d'exposition fixé pour pouvoir conclure.

Il faut signaler que la société BIO-RAD commercialise un accessoire de spectroscopie de photovoltage^{14,19} associé à son propre système de profilage $C(V)$. Cet accessoire utilise une cellule électrochimique classique. Les épitaxies de matériaux de petite bande interdite doivent donc être éclairées par la face arrière pour éviter l'absorption de la lumière par l'électrolyte. Cette technique donne parfois des résultats différents de notre méthode car les porteurs sont photocréés pour la plupart dans des zones de faible champ électrique. D'autre part une mesure de photovoltage est préférée à une mesure de photocourant afin d'éviter toute corrosion. Nous avons essayé de mesurer le photovoltage avec notre système. Mais il est apparu que ce type de mesure est plus délicat à cause de la très grande impédance d'entrée nécessaire ($> 100 \text{ M}\Omega$).

2.4.4 Exemples de spectres, comparaison PC-PCE

Afin de comparer PC et PCE, nous avons réalisé des photodiodes Schottky sur une couche de multipuits quantiques GaInAs / AlInAs. Le spectre mesuré a été superposé au spectre de PCE de la même couche (voir figure II.15). Les deux spectres sont très proches, ils présentent tous les deux les pics excitoniques 11H et 11L. Toutefois, l'intensité mesurée en PCE est relativement plus importante aux courtes longueurs d'onde. Les bandes d'absorption de l'eau n'étant pas apparentes sur le spectre de PCE, il s'agit peut-être d'une diminution de la transparence de la couche de 150 Å de titane des photodiodes aux courtes longueurs d'onde (voir la partie 3.1). De toute façon, ce phénomène ne change pas l'interprétation des spectres où l'on visualise très bien les transitions 11H et 11L des puits quantiques.

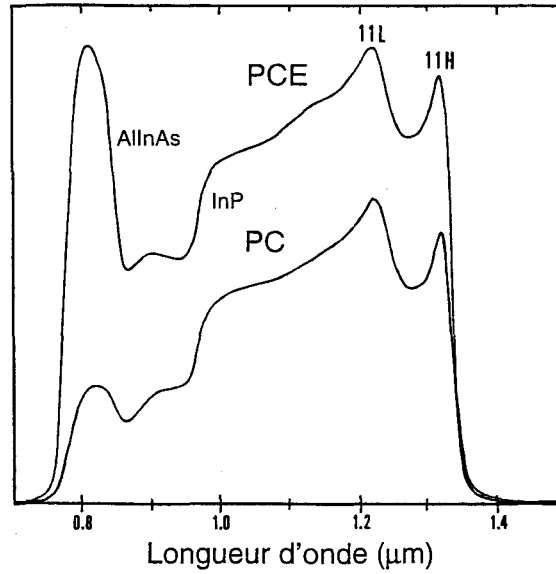


Figure II.15: Spectres de PC et de PCE d'un multipuits quantique $Ga_{0,47}In_{0,53}As / Al_{0,48}In_{0,52}As$.

La PCE est donc bien adaptée à l'étude des couches épitaxiées et elle est facile à mettre en œuvre. Le signal détecté est important et les spectres mesurés sont très semblables à ceux obtenus par la méthode classique de PC. Son principal inconvénient est de ne pas permettre de mesures à basse température.

3 La technologie des composants

Cette partie décrit les procédés technologiques que nous avons employés tout au long de ce travail. Nous commencerons par les étapes technologiques de fabrication des photodiodes Schottky utilisées pour les expériences de PC. Nous décrirons ensuite la fabrication des diodes tunnel en séparant les diodes réalisées sur substrat d'InP et celles réalisées sur substrat de GaAs car l'approche que nous avons utilisée est assez différente dans les deux cas. Tous ces procédés sont basés sur une lithographie optique.

3.1 TECHNOLOGIE DES PHOTODIODES

Cette technologie n'a été utilisée que sur des couches réalisées sur substrat d'InP pour une caractérisation par PC. Les échantillons réalisés sur substrat de GaAs ont été caractérisés par PCE et n'ont donc pas nécessité de technologie. La figure II.16 schématise la structure du composant, le contact Schottky est réalisé par évaporation d'une couche de titane semi-transparente. Un épaissement d'or en forme de U est ensuite déposé,

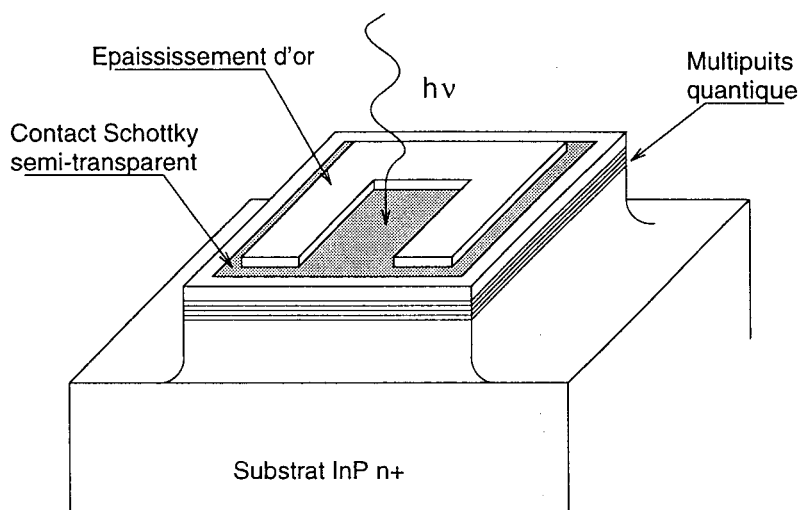


Figure II.16: Structure schématique d'une photodiode Schottky destinée aux mesures de PC.

il permet de prendre le contact avec une pointe ou avec un fil d'or par soudure aux ultrasons. Enfin, un contact ohmique est réalisé sur la face arrière du substrat. Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du procédé technologique.

1. Attaque de l'indium

Les couches ont été épitaxiées sur des quarts de substrat 2". Ceux-ci sont "collés" à l'indium sur un substrat de silicium 2". Après l'épitaxie, il faut donc les décoller et enlever la couche d'indium qui subsiste sous le substrat. Dans le cas contraire, des problèmes peuvent se produire lors des différentes étapes technologiques à cause du manque de planéité de la face arrière du substrat. Pour attaquer l'indium sans abîmer la couche, nous avons utilisé une solution de chlorure mercurique (HgCl_2) dissout dans du diméthylformamide. L'attaque est activée par des ultrasons, l'échantillon est ensuite rincé au méthanol et séché à l'azote.

2. Protection de la face avant et métallisation de la face arrière

La face avant doit être protégée car elle sera mise en contact avec le porte-échantillon du bâti de métallisation. Pour cela on effectue un résinage classique à la tournette. Pour assurer le contact ohmique de type n , la face arrière est métallisée par dépôt de la séquence : Ni (25 Å) / Ge (400 Å) / Au (800 Å) / Ni (50 Å) / Au (600 Å). Il faut signaler que toutes les métallisations sont effectuées après une légère gravure au plasma d'argon de faible énergie (150 eV) pendant 1'30". Cette attaque a pour but de nettoyer et de désoxyder le substrat. A la sortie du bâti de métallisation la résine est dissoute dans l'acétone. Le contact ohmique est ensuite formé par recuit à 400°C pendant 40" sous atmosphère d'argon hydrogéné.

3. Résinage et gravure des mesas

L'échantillon est ensuite résiné et exposé à travers un masque permettant la définition des mesas. Les différents niveaux de masques sont représentés figure II.17. La

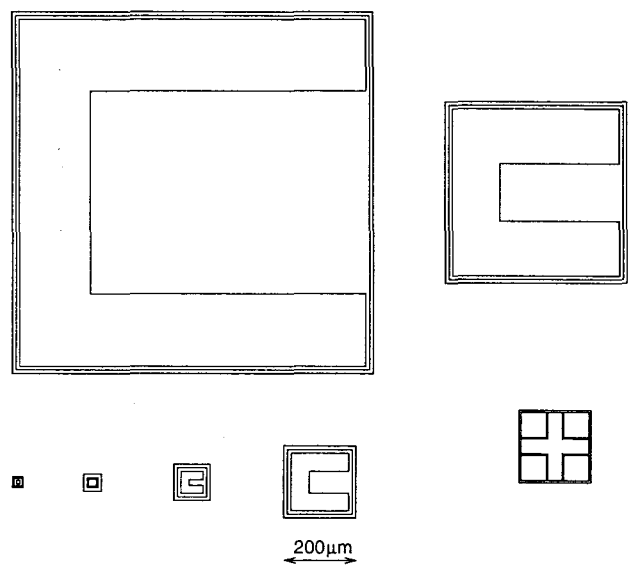


Figure II.17: Les différents niveaux de masques utilisés pour la réalisation des photodiodes Schottky.

résine est révélée et la gravure est effectuée par une attaque humide. La composition de la solution d'attaque dépend de la nature des couches. Pour le système GaInAs / AlInAs, nous avons utilisé H_3PO_4 / H_2O_2 / H_2O (5:1:40). Pour le système GaInAs / InP, il se pose un problème car la solution précédente n'attaque pas InP (les phosphures se comportent très différemment des arséniures vis-à-vis des attaques humides). Nous avons tout d'abord essayé des solutions du type HCl / H_3PO_4 / H_2O_2 (20:20:1) qui attaquent les deux types de matériaux. Mais la mauvaise qualité de gravure et l'instabilité de ce mélange nous ont conduits à chercher d'autres

solutions. Nous avons attaqué successivement l'échantillon par des solutions spécifiques à chaque matériau : H_3PO_4 / H_2O_2 / H_2O (5:1:40) pour GaInAs et HCl / H_2O (3:2) pour InP. Cette technique est fastidieuse car les échantillons contenaient souvent 10 puits quantiques ce qui impose d'alterner 10 fois les solutions avec bien sûr un rinçage à l'eau déionisée à chaque changement de bain. Elle donne cependant d'assez bons résultats, le mesa a une allure en "gradins" mais cela n'est pas gênant (voir figure II.18).

4. Gravure de la couche de protection et métallisation

Les épitaxies sont terminées par une couche de 100 Å de GaInAs (capsule) destinée à protéger de l'oxydation la couche immédiatement inférieure en AlInAs. Avant le dépôt de la couche métallique qui va créer le contact Schottky, il faut graver cette capsule pour obtenir la hauteur de barrière attendue. Nous avons réalisé cela par une solution acide succinique / eau oxygénée (30:4). Cette solution présente une certaine sélectivité par rapport à AlInAs²⁰. L'échantillon est ensuite résiné et on définit une fenêtre sur le sommet du mesa. La métallisation (150 Å de Ti) est précédée par une gravure "douce" au plasma d'argon (15" à 60 eV). Enfin, l'échantillon subit une opération de "lift-off" dans l'acétone.

5. Résinage et épaissement

On définit le U par résinage, masquage et révélation. L'épaississement est constitué par un dépôt de 1000 Å de titane et 4000 Å d'or. Le lift-off est suivi d'un recuit à 300°C pendant 15' destiné à stabiliser le contact Schottky.

Lorsque ces différentes étapes sont terminées, on teste les diodes réalisées en mesurant leur caractéristique $I(V)$ (voir figure II.19). Ces différentes étapes technologiques sont assez classiques, mais elles nécessitent du temps. On comprend donc l'intérêt de la PCE.

3.2 TECHNOLOGIE DES DIODES TUNNEL SUR SUBSTRAT D'INP

Le procédé technologique qui va être décrit dans ce paragraphe a été mis en œuvre en vue de réaliser des diodes tunnel sur substrat d'InP semi-isolant. Il faut donc réaliser deux contacts ohmiques sur la face supérieure du substrat. Nous avons utilisé le procédé mis au point par P. Mounaix²¹, membre de l'équipe de D. Lippens à l'I.E.M.N. La figure

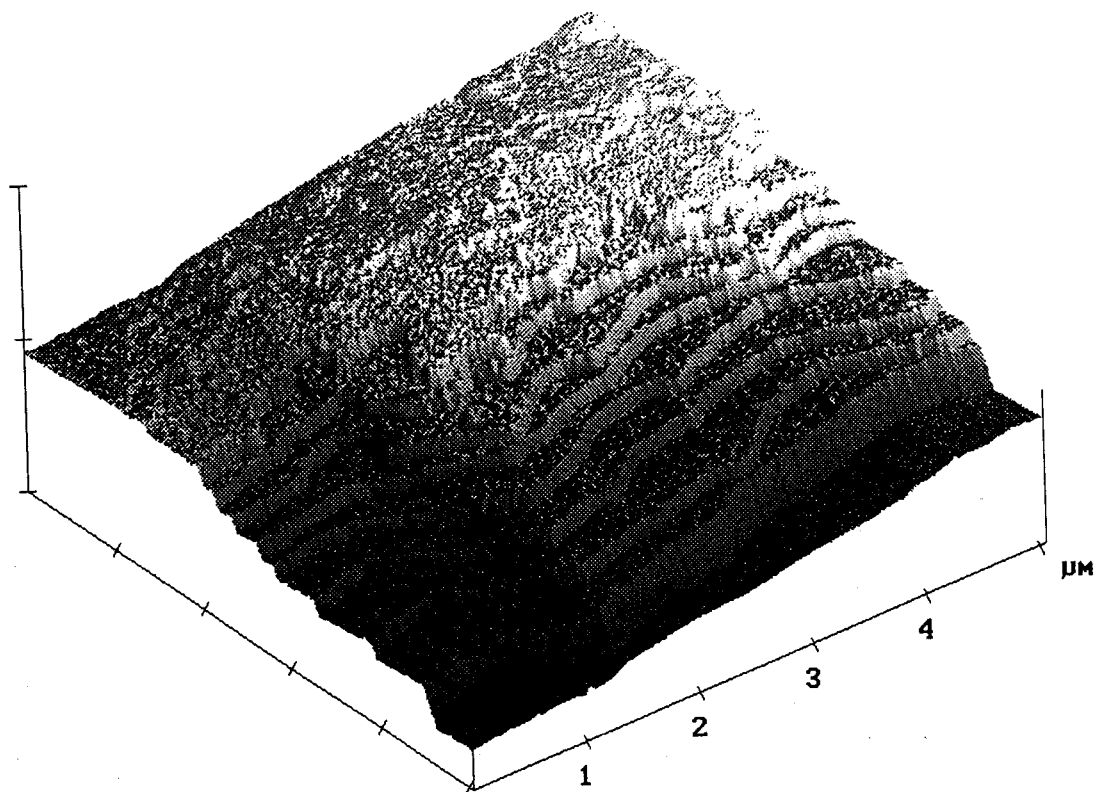


Figure II.18: Image du relief du flanc du mesa obtenue par microscopie à force atomique. La couche contenait un multipuits quantique de 10 périodes de GaInAs ($44 \text{ \AA}$) / InP ($300 \text{ \AA}$). Chaque “marche” mesure environ 35 nm de hauteur (une période). L’échelle verticale est de 500 nm/div., l’échelle horizontale est de 1 μm /div.

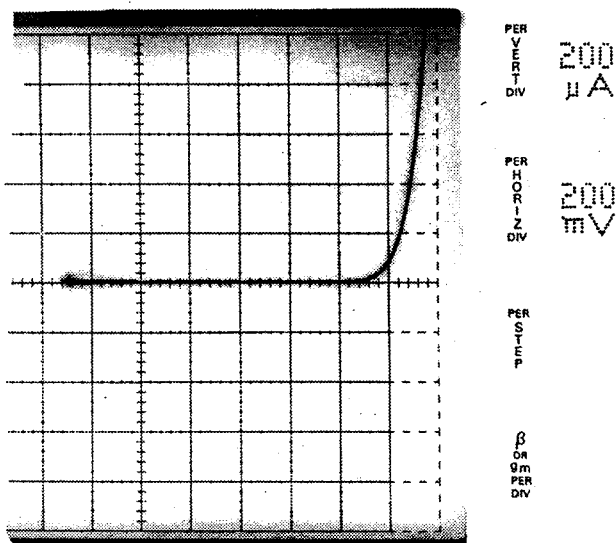


Figure II.19: Caractéristique $I(V)$ typique d’une photodiode Schottky de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$.

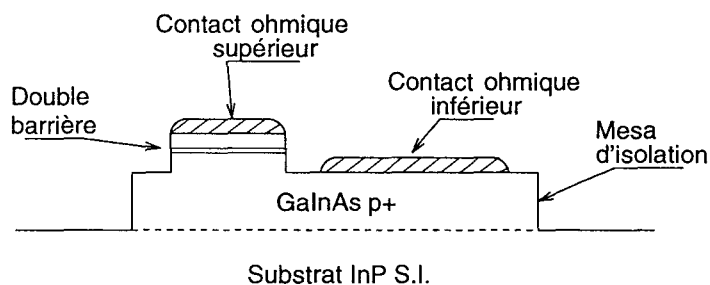


Figure II.20: Structure schématique d'une diode tunnel réalisée sur un substrat d'InP semi-isolant.

II.20 schématise le composant terminé. Les étapes technologiques sont les suivantes :

1. Résinage et dépôt du contact ohmique supérieur

La plaquette est résinée, exposée et révélée pour définir le contact ohmique supérieur. Elle est ensuite métallisée avec une séquence permettant un contact ohmique de type p sur GaInAs : Pt (100 Å) / Ti (400 Å) / Pt (100 Å) / Au (3000 Å). On effectue ensuite un lift-off.

2. Gravure du mesa supérieur

Le masque de gravure est constitué par le contact ohmique. Si la double barrière est en AlInAs, il suffit de graver l'échantillon grâce à une solution H_3PO_4 / H_2O_2 / H_2O (5:1:40) jusqu'à la couche d'arrêt en InP qui a été insérée dans l'épitaxie. Si la double barrière est en InP, il faut faire une première gravure avec la solution précédente et ensuite graver les barrières grâce à HCl / H_2O (3:2) et reprendre la gravure jusqu'à la couche d'arrêt. Le contrôle de toutes ces gravures se fait par mesure des épaisseurs au profilomètre.

3. Dépôt du contact ohmique inférieur

La plaquette est résinée et on définit le contact ohmique inférieur. La séquence métallique est identique à celle du contact ohmique supérieur. On obtient le contact ohmique grâce à un recuit de 40" à 430°C.

4. Isolation des diodes

La plaquette est résinée et on définit le mesa d'isolation. La gravure d'isolation est faite grâce à la solution H_3PO_4 / H_2O_2 / H_2O .

3.3 TECHNOLOGIE DES DIODES TUNNEL SUR SUBSTRAT DE GAAS

Le processus technologique décrit dans le paragraphe précédant est long et présente certains inconvénients pour nos diodes de type p (voir le chapitre III). Lorsque nous avons abordé la réalisation de diodes sur substrat de GaAs, nous avons essayé de simplifier au maximum la réalisation des diodes. L'utilisation de substrats dopés $p+$ a permis d'aboutir au procédé technologique suivant :

1. Résinage et dépôt du contact ohmique face avant

On dépose de la résine sur la plaquette et on définit le contact ohmique (le masque utilisé est le deuxième masque de la figure II.17). Celui-ci est constitué par un dépôt d'Au (400 Å) / Mn (400 Å) / Ni (100 Å) / Au (2000 Å)^{22,23}. Ce dépôt est précédé d'une gravure plasma d'Ar "classique" de 1'30" à 150 eV. Le canon à électrons permettant de produire ce plasma étant tombé en panne, nous avons effectué sur certains échantillons une désoxydation par HCl pur pendant 10 à 15". La plaquette est ensuite séchée à l'azote sans rinçage à l'eau et mise rapidement dans le bâti de métallisation. Cette méthode a donné d'aussi bons résultats que la désoxydation *in situ*.

2. Dépôt du contact ohmique arrière

On protège la face avant par un dépôt de résine et on métallise la face arrière avec la même séquence que le contact ohmique de la face avant. On enlève la résine et les contacts ohmiques sont recuits à 410°C pendant 30".

3. Isolation des diodes

La dernière étape consiste à graver le mesa grâce au masque défini par le premier contact ohmique. Pour cela, on utilise une solution classique $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (1:1:100). On aurait pu craindre des problèmes de sélectivité de gravure dans le puits de GaAsP, mais il n'en est rien (il n'y a que 20 à 40% de phosphore dans l'alliage).

Ce procédé technologique est beaucoup plus simple, rapide et reproductible. Il nous a permis de réaliser des diodes sur une dizaine de couches épitaxiées.

Bibliographie

- ¹ K. G. Günther, Z. Naturforsch. **13a**, 1081 (1958).
- ² J. R. Arthur, J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968).
- ³ A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. **8**, 531 (1971).
- ⁴ A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **19**, 467 (1971).
- ⁵ M. B. Panish, J. Electrochem. Soc. **127**, 2729 (1980).
- ⁶ M. B. Panish, H. Temkin, *Gas source molecular beam epitaxy* (Springer, Berlin, 1993).
- ⁷ M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular beam epitaxy* (Springer, Berlin, 1996).
- ⁸ A. Mircea-Roussel, *Photoluminescence des composés III-V. Quelques exemples d'utilisation*, Acta Electronica **24**, 3, 273 (1981/1982).
- ⁹ J. Y. Marzin, *Effets des déformations sur les propriétés optiques des super-réseaux contraints à base de semi-conducteurs III-V*, Thèse de doctorat d'état ès Sciences Physiques, Université de Paris VII (1987).
- ¹⁰ R. Tsu, L. L. Chang, G. A. Sai-Halasz, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **34**, 1509 (1975).
- ¹¹ R. T. Collins, K. von Klitzing, and K. Ploog, *Photocurrent spectroscopy of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells in an electric field*, Phys. Rev. B **33**, 4378 (1986).
- ¹² J. Barrau, K. Khirouni, T. Amand, J. C. Brabant, B. Brousseau, M. Brousseau, P. H. Binh, F. Molloy, and R. Planel, *Study of the direct-indirect band-gap transition in GaAs/AlAs short-period superlattices using photocurrent spectroscopy*, J. Appl. Phys. **65**, 3501 (1989).
- ¹³ J. P. Stagg, J. Appl. Phys. **53**, 3680 (1982).
- ¹⁴ P. Blood, *Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers*, Semicond. Sci. Technol. **1**, 7 (1986).
- ¹⁵ F. Desvignes, *Rayonnements optiques. Radiométrie - photométrie* (Masson, Paris, 1991).
- ¹⁶ S. R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor electrodes* (Plenum, New York, 1980).
- ¹⁷ H. Morisaki, H. Ono, and K. Yazawa, J. Electrochem. Soc. **131**, 2081 (1984).

- ¹⁸ J. N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 963 (1982).
- ¹⁹ P. Blood, *Measurement of optical absorption in epitaxial semiconductor layers by a photovoltage method*, *J. Appl. Phys.* **58**, 2288 (1985).
- ²⁰ H. Fourré, *Réalisation et caractérisation de transistors à effet de champ à hétérojonction de la filière AlInAs/GaInAs pour applications en ondes millimétriques*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).
- ²¹ P. Mounaix, *Hétérostructures double barrière pour la réalisation de diodes et de transistors à effet tunnel résonnant*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1992).
- ²² J. F. Thiéry, *Etude et réalisation de transistors HIGFETs complémentaires en technologie auto-alignée pour circuits logiques rapides et à faible consommation*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1996).
- ²³ J. F. Thiéry, H. Fawaz, A. Leroy, and G. Salmer, *Extremely low resistance Au/Mn/Ni/Au ohmic contact to p-GaAs*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2130 (1995).

Chapitre III

L'effet tunnel résonnant de trous : premières tentatives

Ce troisième chapitre est consacré à nos premières réalisations de puits contraints en extension et de diodes à effet tunnel résonnant de trous. Nous expliciterons tout d'abord le choix du système de matériaux, ensuite nous détaillerons la mise en évidence expérimentale de l'inversion trous lourds - trous légers et des effets contradictoires de la contrainte et du confinement. Enfin, nous terminerons par les premiers résultats de transport et par une analyse des divers problèmes qui se posent dans ce système de matériaux.

1 Démonstration de l'inversion trous lourds - trous légers dans GaInAs / AlInAs

1.1 CHOIX DU SYSTÈME DE MATÉRIAUX

Notre démarche a été la suivante : tout d'abord réaliser des puits contraints en extension et les caractériser par les techniques exposées au chapitre II (DRX, PL, PC). Cette étape avait pour but de vérifier la structure physique de l'échantillon (mesure de la déformation de la maille), de vérifier sa structure électronique (mise en évidence de l'inversion

HH1 - LH1) et de comparer les énergies mesurées aux calculs. La deuxième étape a été la réalisation de diodes à effet tunnel résonnant de trous possédant un puits contraint en extension.

Lorsque nous avons entamé ce travail, le bâti d'EJMH n'était pas encore opérationnel mais nous disposions du bâti d'EJM à sources solides de l'I.E.M.N. Ce bâti possède les cellules classiques : Ga, Al, In, As (plus Si et Be pour le dopage). Il nous fallait donc choisir un matériau composé de ces éléments tout en sachant que nous disposerions par la suite du phosphore.

Le matériau du puits doit posséder une bande interdite plutôt petite (puisqu'il est destiné à être entouré de matériaux de plus grande bande interdite) et un paramètre de maille plus petit que celui du substrat pour obtenir la contrainte biaxiale extensive lors de l'épitaxie. Lorsque l'on regarde la "carte du ciel" des matériaux III-V (voir figure III.1), on s'aperçoit que les matériaux à petit paramètre de maille ont pour la plupart une grande bande interdite. Cette évolution est très générale et peut être justifiée par des

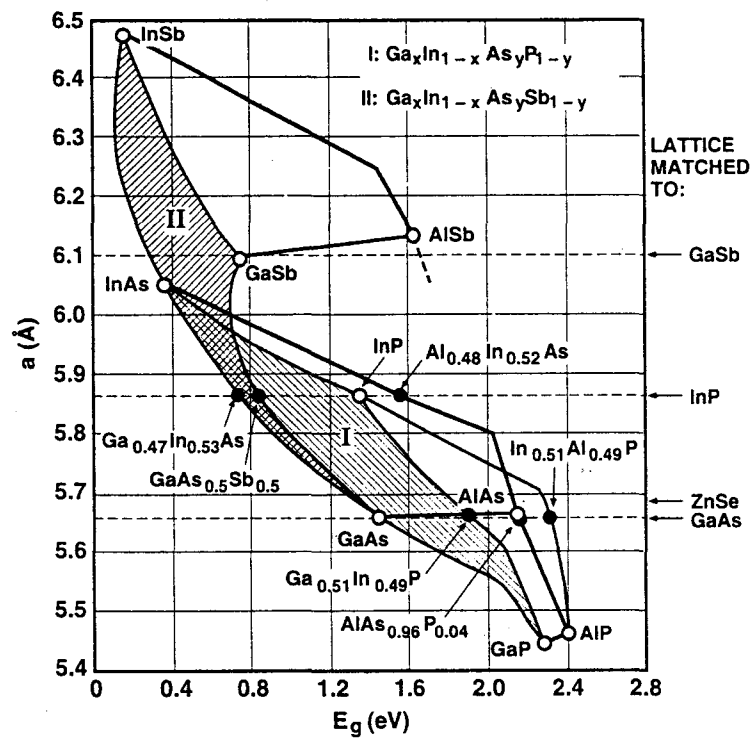


Figure III.1: Paramètre de maille en fonction de la bande interdite de différents composés et alliages III-V à $T= 300\text{ K}^1$.

calculs de structure de bande simplifiés². Elle comporte des exceptions, le remplacement

du gallium par l'aluminium augmente sensiblement la largeur de bande interdite sans diminuer le paramètre de maille, il l'augmente même légèrement. Cette augmentation est assez sensible pour les antimoniures, c'est d'ailleurs pour le système AlSb/GaSb que l'inversion LH1-HH1 a été observée pour la première fois³. Si l'on considère les substrats disponibles couramment : GaAs et InP, on s'aperçoit qu'il n'y a guère de choix. Sur GaAs, il faut absolument le phosphore pour avoir la contrainte extensive. Sur InP, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ et leurs quaternaires associés peuvent être contraints en extension. Le deuxième et le troisième nécessitent le phosphore et le dernier est un matériau de grande bande interdite. Il ne reste donc que $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ enrichi en Ga par rapport à la composition d'accord de maille $x < 0,53$. Pour la barrière nous voulions, au moins dans un premier temps, un matériau adapté en maille de manière à simplifier l'épitaxie et les calculs. Nous avons donc choisi $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$.

Une autre solution aurait été de faire croître la structure sur une couche tampon de paramètre de maille différent de celui du substrat. Cette méthode, appelée croissance métamorphique entraîne des croissances longues et complexes. De plus, il est difficile d'empêcher que des dislocations se propagent dans la zone active ce qui est assez néfaste pour les structures double barrière. Nous n'avons donc pas envisagé ce type de croissance.

1.2 L'HÉTÉROSTRUCTURE CONTRAINTTE $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$

On trouve une abondante littérature traitant de l'étude de ces matériaux. Ils ont été très utilisés pour la réalisation de composants. Les différents paramètres des matériaux adaptés en maille sur InP et en particulier la discontinuité des bandes sont assez bien connus (voir tableau III.1).

Tableau III.1: Paramètres de la structure électronique des matériaux¹.

Paramètre	$\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$	$\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$
Largeur de bande interdite à 300 K (eV)	0,75	1,45
Largeur de bande interdite à 4 K (eV)	0,813	1,508
Masse effective des électrons (m_e/m_0)	0,041	0,075
Masse effective des trous lourds (m_{hh}/m_0)	0,47	0,38
Masse effective des trous légers (m_{lh}/m_0)	0,05	0,09
Energie du haut de bande de valence (eV)	0	-0,20

Ces matériaux sont à bande interdite directe donc faciles à caractériser en PL. Les masses effectives des électrons et des trous légers sont faibles et du même ordre de grandeur. Cela est favorable pour l'effet tunnel. Malheureusement, la discontinuité de bande de valence n'est pas très élevée : 0,20 eV ce qui est un handicap (Voir chapitre I).

Bien que la démonstration de l'inversion trous lourds - trous légers dans ce système de matériaux soit assez ancienne⁴, peu d'articles traitent de l'hétérostructure contrainte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ (surtout pour $x < 0,53$). L'hétérostructure contrainte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / InP a par contre été étudiée par de nombreux auteurs (on trouvera une étude détaillée de celle-ci dans la référence 5). Pour ce système également, la contrainte compressive a été beaucoup plus étudiée que la contrainte extensive. Les effets de ces contraintes ont été utilisés notamment dans les structures de transistors à hétérojonction à haute mobilité et en optoélectronique : diminution du courant de seuil des lasers, modulateurs électro-optiques...

La figure III.2 représente un calcul de l'énergie des bandes de conduction et de valence en Γ de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ contraint à InP en fonction de la concentration d'indium. L'origine

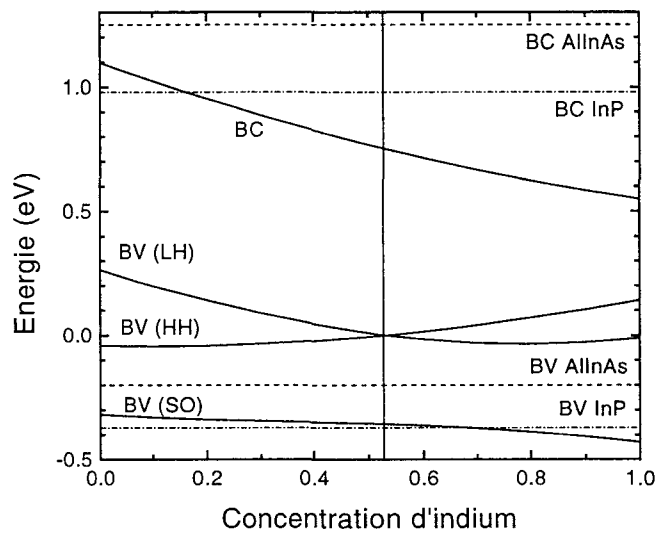


Figure III.2: Energie des bandes de conduction et de valence de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ en fonction de la concentration x d'indium. On a également reporté les bandes de conduction et de valence d' $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ et d' InP .

des énergies a été prise au sommet de la bande de valence de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$. On a reporté également le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence d' $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$. Le calcul a été effectué grâce aux potentiels de déformation. Le tableau

III.2 indique les paramètres utilisés. Ces courbes sont proches de celles des références 5, 6 et 7. L'évolution des bandes interdites et des discontinuités de bande est le résultat de deux effets : un "effet de composition" (la bande interdite de l'alliage est intermédiaire entre celles des deux binaires qui le composent) et un "effet de contrainte" (le paramètre de maille de l'alliage est différent de celui du substrat, on a donc une contrainte biaxiale qui décale les bandes, voir chapitre I).

Tableau III.2: Paramètres des matériaux⁸ utilisés pour le calcul de l'énergie des bandes de $Ga_{1-x}In_xAs$ en Γ .

Paramètre	GaAs	InAs	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$
a (Å)	5,6532	6,0583	5,8687
E_g à 300 K (eV)	1,424	0,354	0,75
Δ (eV)	0,341	0,371	0,356
a_g (eV)	-9,77	-6,0	-7,76
a_c (eV)	-7,1	-5,4	-6,2
b_v (eV)	-1,7	-1,8	-1,75
C_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	11,81	8,329	10,08
C_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	5,38	4,53	4,98
E_v (eV)	-0,03	+0,04	0
a_v (eV)	2,67	0,6	1,56

On constate que l'hétérostructure $Ga_{1-x}In_xAs$ / $Al_{0,48}In_{0,52}As$ est toujours de type I quelque soit x et que la différence de bande interdite se reporte essentiellement sur la bande de conduction. Cela provient de la faible discontinuité de bande de valence entre GaAs et InAs, en accord avec la règle de l'anion commun⁹. Si la contrainte est élevée, le terme de levée de dégénérescence des deux bandes de trous devient prépondérant. Prenons comme référence le matériau adapté $Ga_{0,47}In_{0,53}As$. Pour une contrainte extensive ($x < 0,53$), on aura une hétérostructure de type II pour la bande des trous légers (alors qu'elle est bien de type I pour la bande des trous lourds¹⁰) (figure III.3). On a le même phénomène pour la bande des trous lourds lorsque la contrainte est compressive. Nous verrons plus loin

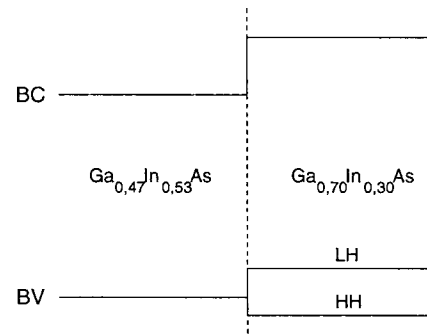


Figure III.3: Profil de bandes d'une hétérostructure $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ / $Ga_{0,70}In_{0,30}As$.

que cela peut être gênant pour la conception des diodes à effet tunnel résonnant.

Les diagrammes précédents ne sont valables que si le matériau déposé est déformé de façon élastique. Pour cela il faut que son épaisseur soit inférieure à l'épaisseur critique (voir chapitre I). La figure III.4 donne le désaccord de maille d'une couche de $Ga_{1-x}In_xAs$ déposée sur un substrat d'InP. En extension, le désaccord de maille est variable de 0 %

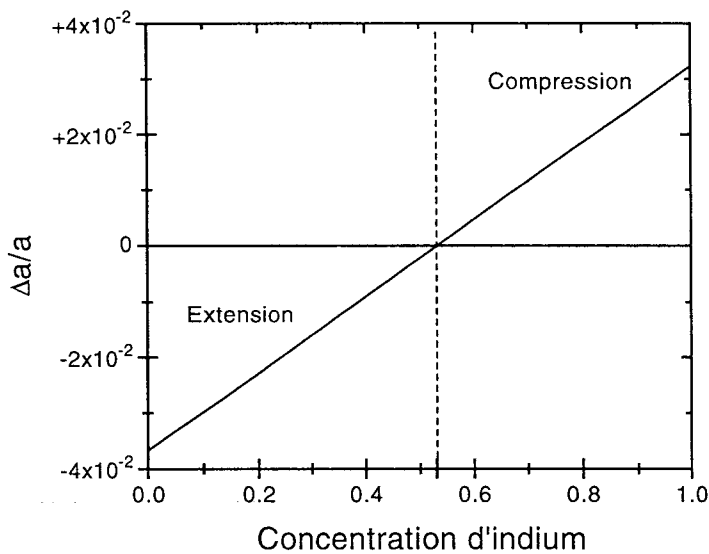


Figure III.4: Désaccord de maille d'une couche de $Ga_{1-x}In_xAs$ épitaxiée sur un substrat d'InP en fonction de la concentration x d'indium.

($Ga_{0,53}In_{0,47}As$ / InP) à 3,7 % ($GaAs$ / InP). L'épaisseur critique est une fonction rapidement variable avec le désaccord. La figure III.5 extraite de la référence 5 représente une étude de l'épaisseur critique de $Ga_{1-x}In_xAs$ déposé sur InP. Les points expérimentaux sont comparés à un modèle classique de Matthews et Blakeslee¹¹. Pour obtenir ces points, les auteurs se sont basés sur la caractéristique $I(V)$ de diodes *pin* possédant un multipuits quantique contraint dans la zone *i*. Cette caractéristique se dégrade bien avant l'apparition d'anomalies sur les spectres de PL, les profils de DRX ou sur le diagramme de RHEED. Il semble donc que les dislocations de désaccord soient très actives électriquement, même pour des densités faibles. On constate que l'apparition de ces dislocations est relativement bien corrélée aux épaisseurs prévues par le modèle (pour des désaccords pas trop élevés). Lorsque l'on atteint des désaccords importants (> 2 %), la croissance peut être fortement perturbée et devenir tridimensionnelle par formation d'îlots relaxés. Cette transition a été mise en évidence de façon nette grâce à l'évolution du diagramme de RHEED¹² dans le cas d'une contrainte compressive. Toutefois il semble que la situation

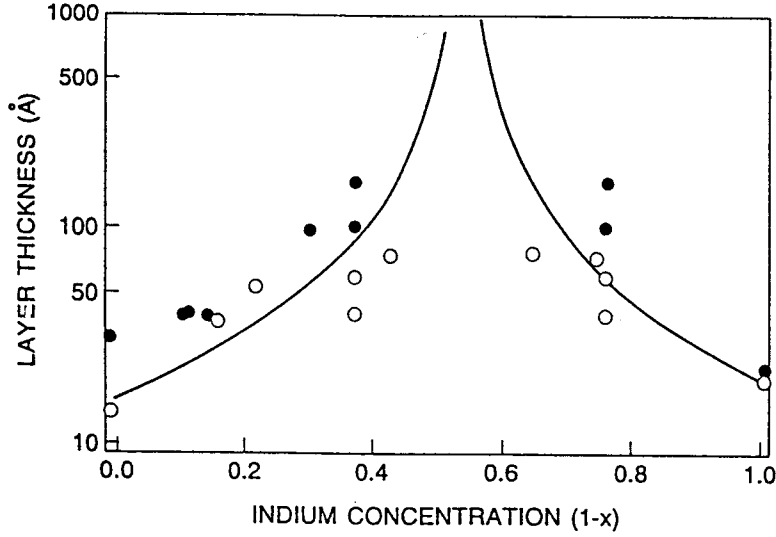


Figure III.5: Epaisseur critique de $Ga_{1-x}In_xAs$ déposé sur InP en fonction de x . La courbe représente le résultat donné par le modèle de Matthews et Blakeslee. Les symboles pleins (vides) représentent les échantillons relaxés (non relaxés). Cette figure est extraite de la référence 5.

soit moins claire dans le cas d'une contrainte extensive : il n'y a pas de transition nette entre une croissance 2D et une croissance 3D mais plutôt un passage progressif de l'une à l'autre même pour des désaccords relativement forts (de l'ordre de 1 %) ¹³.

1.3 LES ÉCHANTILLONS

Les échantillons ont été conçus pour être analysés par les trois méthodes de caractérisation dont nous disposons (DRX, PL et PC). La PL et la PC imposent de réaliser un puits contraint entouré de barrières épaisses qui seront bien sûr en $Al_{0,48}In_{0,52}As$. Le substrat doit être conducteur pour les mesures de PC. La DRX impose, elle, de rendre périodique la structure ("superréseau"). Nous avons donc réalisé une série de multipuits quantiques (MPQ) sur des substrats d'InP dopés $n+$. Pour cette série d'échantillons nous avons fixé $x = 0,40$ (soit un désaccord de 0,9 %). Cette concentration d'indium est suffisante pour avoir un effet important sur la structure de bande (voir figure III.2) tout en gardant une épaisseur critique raisonnable (de l'ordre de 100 Å, voir figure III.5). La structure nominale des échantillons est donnée dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Structure nominale des MPQ GaInAs / AlInAs.

Epaisseur	Matériau	dopage
100 Å	Ga _{0,47} In _{0,53} As	n.i.d.
500 Å	Al _{0,48} In _{0,52} As	n.i.d.
$n \times \begin{cases} L_p \\ L_b \end{cases}$ périodes	Ga _{1-x} In _x As	n.i.d.
	Al _{0,48} In _{0,52} As	n.i.d.
500 Å	Al _{0,48} In _{0,52} As	n.i.d.
4000 Å	Al _{0,48} In _{0,52} As	$n+$
substrat	InP	$n+$

	S930330	S930607	S930608	S930609
n	20	20	15	10
L_p (Å)	40	30	50	100
L_b (Å)	100	100	150	300
x	0,53	0,40	0,40	0,40

L'échantillon S930330 est un échantillon de référence non contraint. Les trois autres (S930607, S930608, S930609) ont été réalisés avec le même désaccord, mais avec des largeurs de puits différentes pour mettre en évidence l'effet du confinement. La largeur de la barrière et le nombre de périodes ont été à chaque fois ajustés pour respecter "l'épaisseur critique de superréseau". En effet, la contrainte s'accumule sur l'ensemble du MPQ. Pour éviter la formation de dislocations il faut que l'épaisseur totale du MPQ reste inférieure à l'épaisseur critique fixée par le désaccord moyen de celui-ci. Le rapport épaisseur de puits sur épaisseur de barrière a donc été fixé (1/3) et le nombre de périodes a été ajusté pour garder une épaisseur totale du MPQ inférieure à l'épaisseur critique. L'épitaxie est terminée par une couche d'Al_{0,48}In_{0,52}As qui permet de réaliser le contact Schottky, et par une fine couche de Ga_{0,47}In_{0,53}As (capsule) destinée à protéger la couche précédente de l'oxydation. Celle-ci est gravée lors des étapes technologiques (voir chapitre II).

1.4 CARACTÉRISATIONS

1.4.1 DRX

Les profils de DRX mesuré et simulé de l'échantillon S930330 sont représentés sur la figure III.6. On remarque que sur la simulation, les raies satellites sont très faibles par

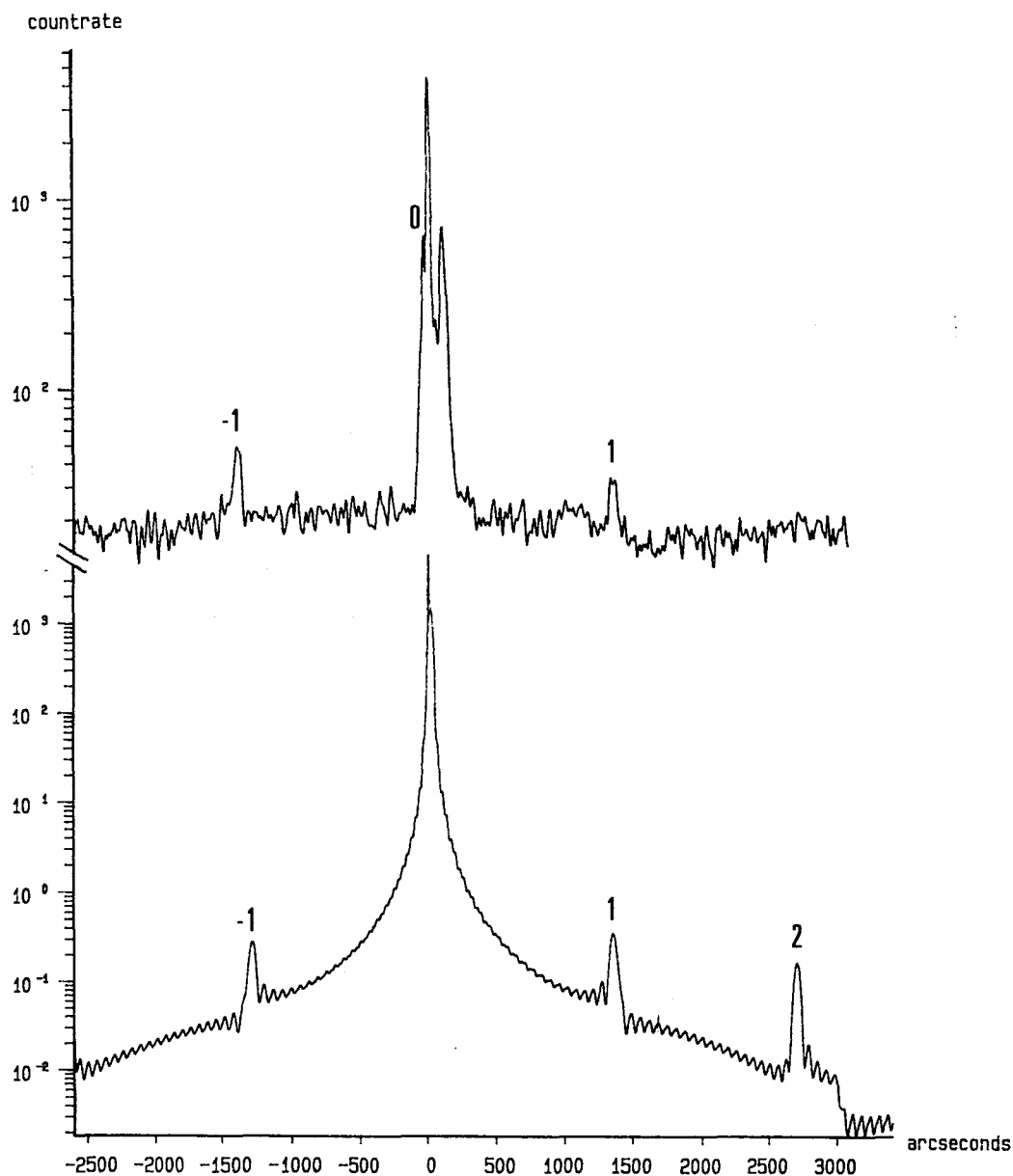


Figure III.6: Profil de DRX autour du pic (004) mesuré (courbe du haut) et simulé (courbe du bas) pour l'échantillon S930330.

rapport à celle du substrat. Il s'agit d'une structure accordée en maille, on a uniquement une "modulation" d'élément chimique. Une modulation de la distance inter-réticulaire (dans les superréseaux contraints) augmente considérablement l'intensité des raies satellites. Sur le profil mesuré, on peut déceler deux pics très proches du pic du substrat. Le premier est associé à la couche tampon d'AlInAs et le deuxième au pic d'ordre 0 du superréseau. Les désaccords sont respectivement de -0.04 % et +0.01 % ce qui est faible. Le puits de GaInAs est donc légèrement contraint en compression (voir tableau III.4). La contrainte moyenne est négligeable, mais l'alternance compression - extension renforce l'intensité des raies satellites par rapport à la simulation et dissymétrise légèrement le profil. La largeur à mi-hauteur des raies satellites est proche de celle prévue par la simulation. La mesure de l'écart angulaire entre raies satellites permet de calculer la période du MPQ qui est de 135 Å (la valeur nominale est de 140 Å). La prise en compte des durées d'ouverture des caches permet de calculer la largeur et la composition du puits (voir tableau III.4).

Tableau III.4: Mesures et paramètres déduits de la DRX.

Paramètre	S930330	S930607	S930608	S930609
Période nominale (Å)	140	130	200	400
Période mesurée (Å)	135	111	170	342
Désaccord moyen nominal (%)	0	-0,21	-0,23	-0,23
Désaccord moyen mesuré (%)	+0,01	-0,29	-0,31	-0,25
Désaccord de la couche tampon mesuré (%)	-0,04	0	+0,03	+0,09
Composition de la couche tampon (% In)	52	52	53	54
Composition du puits (% In)	58	38	38	38
Largeur de puits (Å)	35	27	45	92

La figure III.7 représente le profil et la simulation de DRX de S930609. Les raies satellites sont plus intenses que pour l'échantillon précédent. Par comparaison avec la simulation, on identifie les différentes raies. La contrainte moyenne extensive du super-réseau déplace la raie d'ordre 0 vers les angles plus élevés que la raie du substrat (le paramètre de maille perpendiculaire de la couche est plus petit que celui du substrat). La dissymétrie du profil est caractéristique d'un superréseau contraint. Les intensités relatives des raies satellites sont assez proches de celles prévues par la simulation. La raie présente à gauche du pic du substrat est attribuée à la couche tampon de 4500 Å d'Al_{1-x}In_xAs qui est contrainte en compression. D'un point de vue qualitatif, les profils de DRX de S930607 et de S930608 sont très proches de ceux de la figure III.7. Les cal-

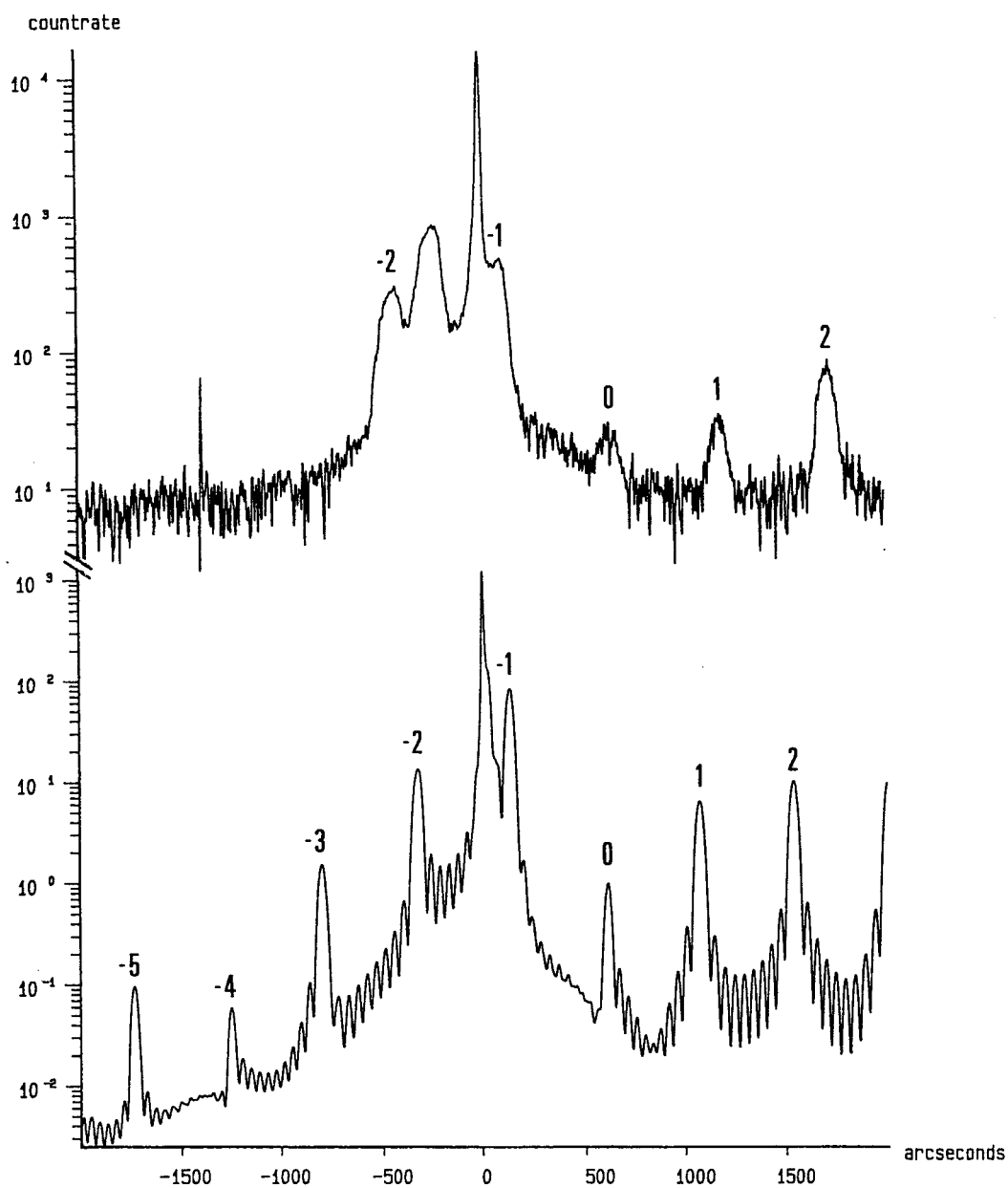


Figure III.7: Profil de DRX autour du pic (004) mesuré (courbe du haut) et simulé (courbe du bas) pour l'échantillon S930609.

culs de la largeur de puits et de la composition de S930607, S930608 et S930609 ont été effectués par la même méthode que pour l'échantillon S930330, les résultats sont résumés dans le tableau III.4.

1.4.2 PL et PC à température ambiante

Les spectres de PL de PC mesurés à température ambiante sont représentés sur la figure III.8. Sur cette figure ont également été reportées les énergies de transition calculées

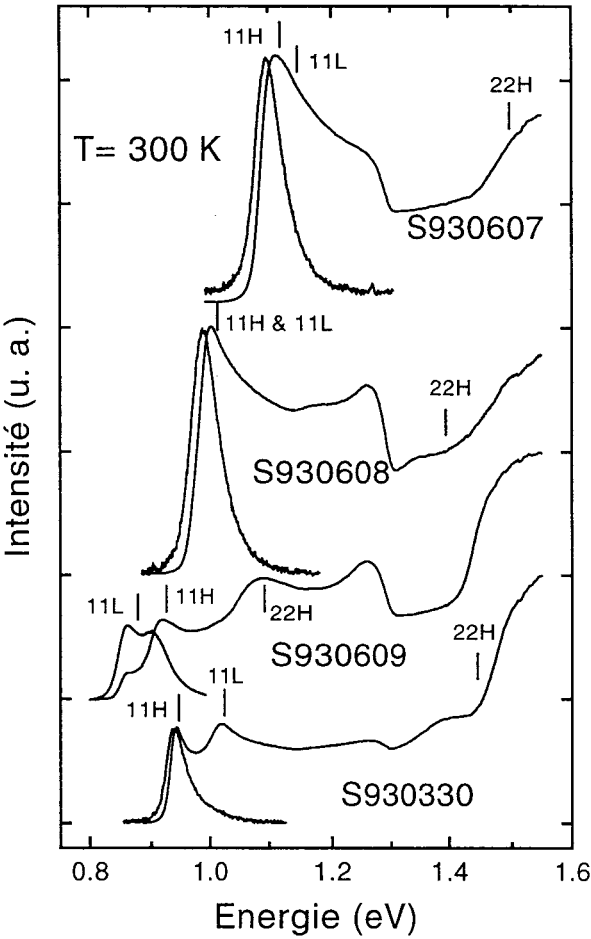


Figure III.8: Spectres de photoluminescence et de photocourant des 4 échantillons. Les traits verticaux indiquent les transitions calculées.

grâce au modèle du chapitre I. Les paramètres des matériaux utilisés pour ces calculs sont résumés dans les tableaux III.2 et III.5. Les dimensions et les compositions sont celles du tableau III.4.

Le spectre de PL de l'échantillon non contraint S930330 est sans surprise. Le confine-

Tableau III.5: Paramètres des matériaux utilisés pour le calcul des énergies de transition des puits $Ga_{1-x}In_xAs$ / $Al_{0,48}In_{0,52}As$ ⁸.

Paramètre	GaAs	InAs	Ga _{0,47} In _{0,53} As	Al _{0,48} In _{0,52} As
E_g à 300 K (eV)	1,424	0,354	0,75	1,45
Δ (eV)	0,341	0,371	0,356	0,337
m_e^*/m_0	0,0665	0,023	0,041	0,075
γ_1	6,790	19,67	11,01	11,88
γ_2	1,924	8,37	4,18	4,68
γ_3	2,782	9,29	4,84	5,45
E_v (eV)	-0,03	+0,04	0	-0,20

ment des porteurs dans les niveaux fondamentaux du puits est très efficace. La transition 11H génère une intensité de PL importante. On relève une extension du pic vers les hautes énergies due à l'excitation thermique des porteurs dans les bandes. Cette transition fondamentale est aussi présente sur le spectre de photocourant sous forme d'un pic excitonique, ce qui montre la bonne qualité des hétérostructures. On constate un léger décalage du pic mesuré par les deux méthodes (4 meV). Ce décalage, appelé décalage de Stokes, reflète les inhomogénéités de la structure. En effet, les photons émis en PL proviennent de porteurs localisés dans les zones de plus basse énergie (voir chapitre II), alors que le spectre de PC est plutôt une image de la structure "moyenne" (comme pour un spectre d'absorption). Pour une structure parfaite, ce décalage serait donc nul. Il est ici très faible et montre la bonne qualité de l'échantillon, et en particulier, des interfaces. Comme prévu, le spectre de PC révèle d'autres structures liées à d'autres transitions. La transition 11L est très visible et présente aussi un pic excitonique. La théorie prévoit une autre transition permise dans ces puits quantiques : la transition 22H, on la devine vers 1,4 eV. Une structure beaucoup plus marquée est présente vers 1,3 eV. Elle n'est pas liée aux puits car elle est présente sur tous les échantillons. Elle semble être due à l'absorption du substrat. En fait, l'interface AlInAs / InP est une hétérojonction de type II (voir figure III.2). InP se comporte comme un puits vis-à-vis des électrons, ce qui crée une zone déplétée dans AlInAs (les deux matériaux sont dopés $n+$). Le champ électrique associé est de signe contraire à celui créé par le contact Schottky. Lorsque des porteurs sont photocréés dans InP, ils produisent un photocourant négatif. On assiste donc à une diminution du photocourant global. Cette diminution se produit à une énergie un peu inférieure à la bande interdite d'InP à cause des donneurs et des défauts présents à l'interface AlInAs / InP. Vers 1,45 eV se produit une remontée importante du photocourant due à l'absorption dans AlInAs. Cette fois le photocourant augmente car les porteurs sont en grande partie photocréés dans une zone proche de la zone de déplétion du contact Schottky.

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon à puits contraint de 100 Å (S930609) est qualitativement différent du précédent, il révèle deux pics, le premier est associé à la transition 11L qui est ici la transition fondamentale et le deuxième à la transition 11H. L'écart entre ces deux pics est de 38 meV. L'émergence du pic 11H est rendue possible grâce à l'excitation thermique des porteurs (l'écart entre pics est de l'ordre de grandeur de kT à 300 K) et à la force d'oscillateur des transitions électrons - trous lourds qui est environ 3 fois plus importante que celle des transitions électrons - trous légers¹⁴. Ces deux transitions sont également clairement visibles sur le spectre de PC. On retrouve la différence de force d'oscillateur, bien que le facteur 3 ne soit qu'une approximation (il faut prendre en compte la masse réduite des paires électrons-trous et faire un véritable calcul des probabilités de transition). Toutefois, l'intensité relative des deux pics confirme qualitativement *l'inversion trous lourds - trous légers*. Les deux pics sont un peu décalés par rapport à la PL : le décalage de Stokes vaut 4 meV pour 11L et 18 meV pour 11H. L'écart LH1-HH1 mesuré sur le spectre de PC est donc plus grand, il vaut 52 meV. Ces décalages de Stokes montrent que l'échantillon n'est pas parfait, ils proviennent peut-être de fluctuations de contraintes ou de composition du GaInAs (peut-être s'agit-il d'un phénomène de séparation de phases ?). La transition 22H est bien visible sur le spectre de PC et se trouve à une énergie plus basse que pour l'échantillon précédent car les puits quantiques sont ici plus larges. Les structures liées à InP et AlInAs sont identiques à celles de l'échantillon précédent.

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon à puits contraint de 50 Å (S930608) ne présente qu'un seul pic. Nous sommes donc ici très proches du croisement entre HH1 et LH1. Le spectre de PC confirme cette interprétation car il ne montre aussi qu'un seul pic excitonique très intense. Le décalage de Stokes vaut 14 meV. Les niveaux HH1 et LH1 étant quasi-dégénérés, les forces d'oscillateur s'ajoutent et renforcent l'absorption. Pour cette largeur de puits, nous avons donc le *croisement* LH1-HH1.

Le spectre de PL de l'échantillon à puits contraint de 30 Å (S930607) possède lui aussi un seul pic. Le spectre de PC est très proche de celui de l'échantillon précédent. On ne voit pas réapparaître deux transitions comme attendu. Toutefois, le pic excitonique est plus large que celui de l'échantillon précédent et laisse penser que les deux transitions ne sont pas résolues à cause de leur largeur. Le décalage de Stokes vaut 15 meV ce qui reste très proche des décalages obtenus précédemment. Le fait qu'il ne change pratiquement pas avec la largeur du puits confirme qu'il s'agit de problèmes liés au matériau du puits et non de problèmes liés aux interfaces barrière - puits.

La détermination du caractère “lourd” ou “léger” des trous impliqués dans les transitions peut se faire de façon plus rigoureuse grâce à l'utilisation des règles de sélection liées à la direction de polarisation de la lumière¹⁴⁻¹⁶. Pour cela, le spectre de PC doit être enregistré en éclairant la diode par un faisceau de lumière polarisée rectilignement parallèlement à l'axe de croissance se propageant dans le plan des couches (la transition 11H devient alors interdite). En pratique, il s'est avéré impossible de mettre en évidence les règles de sélection dans les échantillons précédents. D'une part, il est très difficile d'empêcher aux rayons lumineux d'atteindre le contact Schottky semi-transparent sous une incidence rasante. A l'interface air - semiconducteur les rayons sont alors “rabattus” pratiquement perpendiculairement aux couches (le rapport des indices de réfraction est grand) et génèrent des transitions non soumises aux règles de sélection. D'autre part, notre multipuits quantique n'a pas été conçu pour guider efficacement la lumière dans le plan des couches, ce qui limite la longueur de matériau efficace pour l'absorption et donc le photocourant. Une conception du type “laser” (structure *pin* guidante)¹⁷ aurait été mieux adaptée mais aurait demandé un investissement important en temps et en moyens.

1.4.3 Passage à l'EJMH et résultats à basse température

Le bâti d'EJMH étant devenu opérationnel, nous avons réalisé un MPQ identique à l'échantillon S930609, soit 10 puits de 100 Å de Ga_{0,60}In_{0,40}As. Le but de cet échantillon (G950610) était de montrer que le changement de technique de croissance n'affectait pas les résultats. Les spectres de PCE et de PL à température ambiante de cet échantillon sont représentés sur la figure III.9. Les transitions du puits sont légèrement décalées vers les basses énergies par rapport aux spectres de S930609 (environ 20 meV pour 11L et 11H). Ce décalage est attribué au fait que les puits sont ici un peu plus larges (la largeur mesurée en DRX pour S930609 était de 92 Å) et la concentration d'indium est un peu plus élevée. L'écart 11L - 11H est de 37 meV en PL et de 55 meV en PC. On trouve donc des valeurs très proches et le même décalage de Stokes que pour l'échantillon S930609. Le passage à l'EJMH ne semble donc pas poser de problème majeur.

Le banc de mesure de PL basse température étant lui aussi devenu opérationnel, nous avons mesuré le spectre à 10 K de G950610 (figure III.10). Un seul pic est visible. En effet l'énergie thermique très faible (1 meV) ne permet pas de recombinaisons sur le niveau HH1. La largeur à mi-hauteur du pic vaut 25 meV ce qui peut paraître assez élevé. Toutefois les

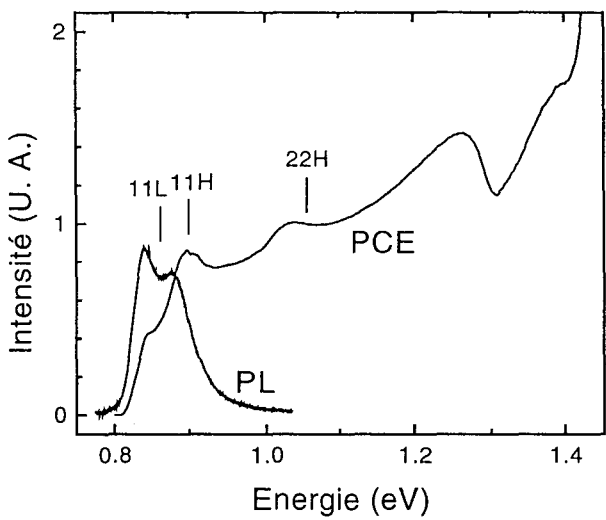


Figure III.9: Spectres de PL et de PCE de l'échantillon G950610 mesurés à 300K. Les barres verticales indiquent les transitions calculées pour la structure nominale.

valeurs indiquées dans la littérature pour des puits GaInAs / AlInAs sont du même ordre de grandeur, même pour des puits adaptés en maille. Cette largeur anormale est due à des niveaux donneurs profonds dans AlInAs. Leur densité peut atteindre facilement 10^{17} cm^{-3} . La bande de conduction de GaInAs étant plus basse que ces niveaux, les donneurs s'ionisent et les électrons peuplent les bandes du puits. Ce "remplissage" des bandes élargit la raie de photoluminescence^{18,19}.

La technologie du contact Schottky métallique le permettant, nous avons effectué une campagne de mesure de photocourant à basse température. A l'époque, nous ne disposions pas du banc de mesure de PL à basse température ce qui nous empêche de comparer PL et PC comme pour les mesures à 300 K.

Lors des mesures de photocourant à basse température, nous avons observé des phénomènes transitoires sur le photocourant lorsque l'échantillon était éclairé en lumière hachée. Ces transitoires, d'une constante de temps de l'ordre de quelques dizaines de ms, ont été observés de 70 à 220 K pour tous les échantillons. Ils sont dus à des pièges qui capturent et libèrent les porteurs photocréés. Ces pièges sont vraisemblablement les niveaux donneurs d'AlInAs déjà évoqués. La figure III.11 représente les spectres mesurés sur les différents échantillons à 15 K, température à laquelle plus aucun transitoire de courant n'était observé. Le spectre de l'échantillon non contraint S930330 révèle en plus des pics 11H et

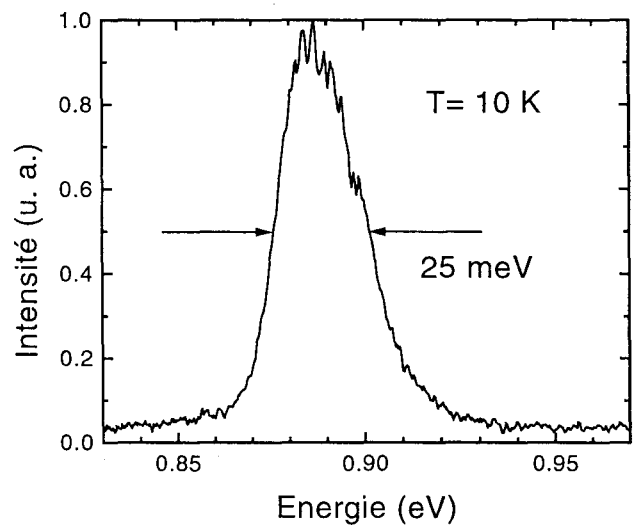


Figure III.10: Spectre de PL de l'échantillon G950610 mesuré à 10 K.

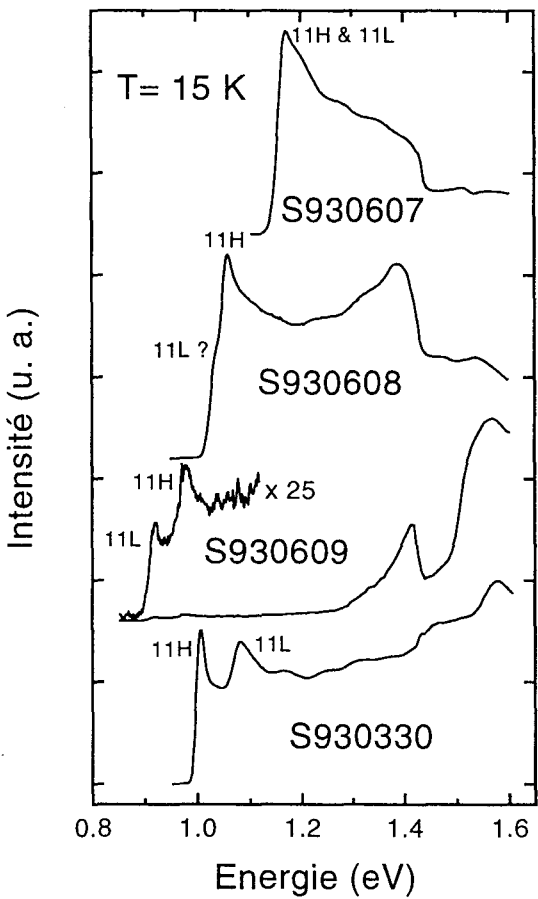


Figure III.11: Spectres de PC des différents échantillons mesurés à 15 K.

11L des inflexions à 1,18 eV, 1,26 eV et 1,33 eV dont l'origine reste inconnue. Le photocourant généré par l'échantillon S930609 était beaucoup plus faible que pour les autres échantillons, cela est peut-être signe d'une densité de dislocations plus élevée. On identifie cependant les transitions 11L et 11H. L'écart mesuré est de 55 meV. Le spectre de l'échantillon S930608 met en évidence une inflexion à une énergie inférieure de 20 meV à celle du pic excitonique principal. La faible intensité de cette transition semble indiquer qu'il s'agit de la transition 11L. Le calcul ne laissait pas supposer une telle situation, mais les incertitudes sur les paramètres ne permettent pas de trancher. Le spectre de l'échantillon S930607 possède les mêmes caractéristiques qu'à température ambiante : un seul pic excitonique qui est toutefois plus large que celui de l'échantillon précédent. Il semble contenir les deux pics, la transition 11L étant située à plus haute énergie que la transition 11H. La situation est similaire à celle de l'échantillon S930330, mais le faible écart entre les pics et l'élargissement causé par les rugosités d'interfaces (le puits a une largeur de 27 Å) empêche de résoudre les deux pics.

1.4.4 Conclusion

Cette première partie consacrée aux puits quantiques GaInAs / AlInAs contraints en extension nous a permis de mettre en évidence l'inversion LH1-HH1 et de montrer les effets contradictoires du confinement et de la contrainte en fonction de la largeur du puits (croisement). La figure III.12 résume les évolutions théoriques et expérimentales des transitions 11H et 11L. L'inversion entre LH1 et HH1 est tout à fait confirmée pour $L_p > 45$ Å et la précision des calculs est relativement bonne. La figure III.13 représente un calcul de l'écart entre les niveaux LH1 et HH1 en fonction de la largeur et de la composition du puits. Une différence positive indique que LH1 est fondamental. On a également reporté sur cette figure la limite imposée par l'épaisseur critique (modèle de Mathews et Blakeslee). On constate qu'il n'y a pas vraiment d'optimum : l'écart entre bandes augmente avec le désaccord de maille mais l'épaisseur critique diminuant, l'effet du confinement augmente et rapproche LH1 et HH1. En fait, un puits ayant une épaisseur proche de l'épaisseur critique a un écart LH1 - HH1 de l'ordre de 50 meV, valeur très proche de celle que nous avons obtenue. Ce couple de matériaux paraît donc adapté à la réalisation de diodes à effet tunnel résonnant à puits contraint en extension. Cependant nous avons constaté deux types d'imperfections qui seront peut-être gênantes. Premièrement il existe dans le matériau GaInAs contraint en extension des inhomogénéités de composition ou de

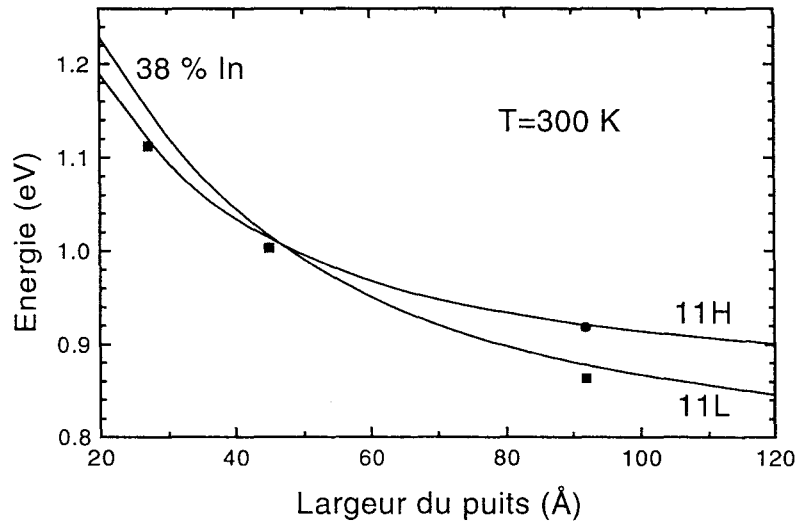


Figure III.12: Energie calculée des transitions 11H et 11L pour une concentration en indium de 38 % (courbes). Les symboles représentent les valeurs mesurées expérimentalement (PC).

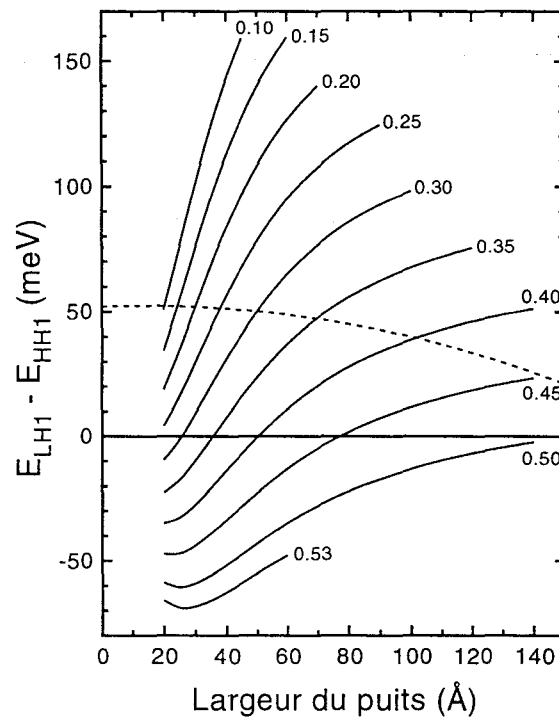


Figure III.13: Courbes à isoconcentration d'indium de la différence $E_{LH1} - E_{HH1}$ en fonction de la largeur du puits de $Ga_{1-x}In_xAs$. La ligne pointillée représente la limite imposée par l'épaisseur critique calculée à l'aide du modèle de Matthews et Blakeslee.

contraintes responsables des décalages de Stokes. Deuxièmement il existe dans le matériau AlInAs des niveaux donneurs profonds qui expliquent les transitoires de photocourant à basse température et l'élargissement de la raie de PL.

2 Remplacement de l'AlInAs par l'InP

2.1 L'HÉTÉROSTRUCTURE CONTRAINTE $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / InP

Il est possible de résoudre un des problèmes du système $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ / $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$: la faible discontinuité de bande de valence. En gardant le même matériau de puits et en remplaçant les barrières d' $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ par des barrières d'InP, la hauteur de barrière passe de 200 meV à 370 meV⁵. Le tableau III.6 donne quelques paramètres de la structure électronique de ces deux matériaux de barrière. Les largeurs de bande interdite sont assez proches mais le report de discontinuité de bande se fait essentiellement sur la bande de valence pour InP. La discontinuité de bande de conduction de l'hétérostructure $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ / InP est donc assez faible (0,23 eV). Celle-ci est encore réduite lorsque l'on diminue la composition d'indium du matériau de puits, à tel point que l'hétérostructure devient de type II pour $x < 0,2^{20}$ (voir figure III.2). Mais cela ne semble a priori pas gênant car les compositions envisagées sont de l'ordre de 0,40.

La substitution de l' $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ par de l'InP a d'autres conséquences. L'élément V n'est plus commun au puits et à la barrière. C'est d'ailleurs ce qui permet d'avoir un meilleur report de la discontinuité sur la bande de valence. Mais cela complique la structure microscopique de l'interface même considérée parfaite. Il y a théoriquement deux interfaces possibles : la première présentant une monocouche d'InAs à l'interface et l'autre présentant une monocouche de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$. Les calculs prévoient des discontinuités de bandes légèrement différentes dans les deux cas⁷. Ces monocouches créent une contrainte compressive ou extensive à l'interface. Ainsi, même lorsqu'un puits de GaInAs est adapté en maille, ses interfaces subissent des contraintes qui ont pu être mises en évidence expérimentalement⁵. Mais l'interface réelle est très dépendante de la séquence des commutations à l'interface. Selon cette séquence, les contraintes peuvent être de même signe ou de signe opposé sur les deux interfaces du puits. Toutefois il semble que la couche interfaciale soit en fait assez souvent constituée d'un matériau quaternaire GaInAsP de

composition variable sur plusieurs monocouches. Ces mélanges d'éléments peuvent avoir plusieurs origines : des problèmes liés au bâti d'EJM : mélanges des gaz lors de la commutation, retard dû à la durée de pompage de l'élément précédent... ou des phénomènes intrinsèques à la formation des interfaces : ségrégation, interdiffusion...

2.2 MISE EN ÉVIDENCE D'UN PROBLÈME DE CROISSANCE

2.2.1 DRX

De la même façon que pour les échantillons à barrières d'AlInAs, nous avons réalisé une série de superréseaux. Les spectres de DRX des échantillons adaptés en maille ($x = 0,53$) sont semblables à celui de la figure III.6 avec toutefois une asymétrie un peu plus prononcée des pics satellites d'ordre +1 et -1. La figure III.14 représente le profil de DRX de l'échantillon G950307 (sa structure nominale est donnée dans le tableau III.7). Le profil mesuré est assez différent de la simulation surtout du point de vue des intensités relatives des pics d'ordre faible. D'autre part, la période est proche de la valeur nominale (4 % plus petite), mais la composition déduite est de 36 à 37 % d'In (au lieu de 30 %, le superréseau est donc moins contraint en moyenne). Cet écart assez important ne semble pas compatible avec les calibrations des flux qui avaient été faites lors des mesures d'oscillations RHEED. Nous avons néanmoins poursuivi les caractérisations.

2.2.2 Photoluminescence

Le spectre de PL de G950307 est représenté sur la figure III.15. D'après la figure III.13, on aurait dû obtenir un écart LH1-HH1 d'environ 40 meV. Le spectre devrait donc être semblable au spectre de S930609 (figure III.8). Or on ne discerne qu'un seul pic très large (largeur à mi-hauteur 90 meV). Il est clair que ce pic est en fait composé de plusieurs pics, mais il est difficile de déterminer un écart LH1-HH1. Le spectre de PCE ne nous a rien appris de plus, l'augmentation du courant est très progressive et on ne peut déceler d'épaulement. Nous avons réalisé un échantillon moins contraint (40 % d'In, G950512, voir tableau III.7). Le spectre de PL de cet échantillon est également

Tableau III.6: Paramètres de la structure électronique des matériaux de barrière¹. La discontinuité de bande de valence est donnée par rapport à $Ga_{0,47}In_{0,53}As$.

Paramètre	InP	$Al_{0,48}In_{0,52}As$
Largeur de bande interdite à 300 K (eV)	1,35	1,45
Largeur de bande interdite à 4 K (eV)	1,424	1,508
Masse effective des électrons (m_e/m_0)	0,079	0,075
Masse effective des trous lourds (m_{hh}/m_0)	0,56	0,38
Masse effective des trous légers (m_{lh}/m_0)	0,12	0,09
Discontinuité de bande de valence (eV)	0,37	0,20

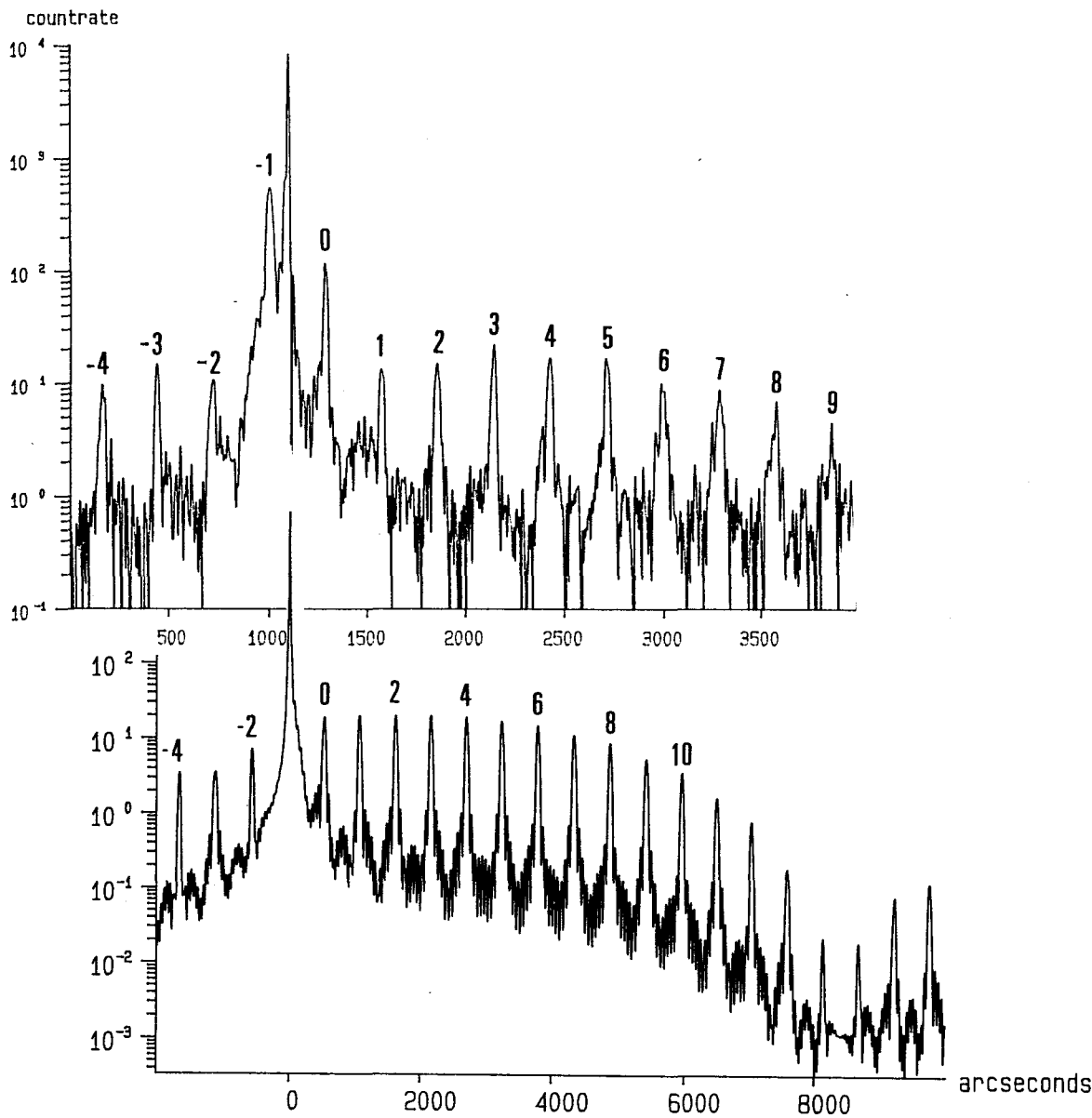


Figure III.14: Profil de DRX autour du pic (004) mesuré (courbe du haut) et simulé (courbe du bas) pour l'échantillon G950307.

Tableau III.7: Structure nominale des MPQ GaInAs / InP.

Epaisseur	Matériau	dopage
200 Å	InP	n.i.d.
$n \times \begin{cases} L_p \\ L_b \end{cases}$	Ga _{1-x} In _x As	n.i.d.
périodes	InP	n.i.d.
500 Å	InP	n.i.d.
4000 Å	InP	n+
substrat	InP	n+

	G950307	G950512
n	10	10
L_p (Å)	44	100
L_b (Å)	300	300
x	0,30	0,40

représenté figure III.15 ainsi que le spectre de G950610 qui a la même concentration d'In mais des barrières en AlInAs. 11H n'est visible que par un épaulement, l'écart LH1-HH1 est difficile à déterminer, il semble plus faible que pour G950610. La PCE montre également deux transitions, mais le décalage de Stokes est important pour le pic à haute énergie (environ 30 meV). Nous avons réalisé plusieurs échantillons qui ont tous révélé les mêmes anomalies : 11H peu marqué et décalage de Stokes important.

2.2.3 Conclusion

Les puits Ga_{0,47}In_{0,53}As / InP que nous avons réalisés ne présentent aucune anomalie visible en DRX, PL ou PC (décalage de Stokes très faible). Pour les puits contraints en extension ($x < 0,53$), nous avons systématiquement observé des anomalies. On ne retrouve pas les résultats obtenus pour des barrières d'AlInAs. Ces problèmes ont probablement pour origine la formation de quelques monocouches d'InAs(P) contraintes en compression à l'interface GaInAs / InP. Celles-ci ne sont pas gênantes pour les niveaux d'un puits accordé en maille. Elles modifient seulement l'intensité relative de certaines raies satellites du profil de DRX. Plus on diminue x plus la discontinuité de bande InAs(P) / GaInAs est importante et affecte l'énergie des niveaux (et autorise peut-être de nouvelles transitions optiques ?). Au chapitre IV, nous serons de nouveau confrontés à des problèmes aux

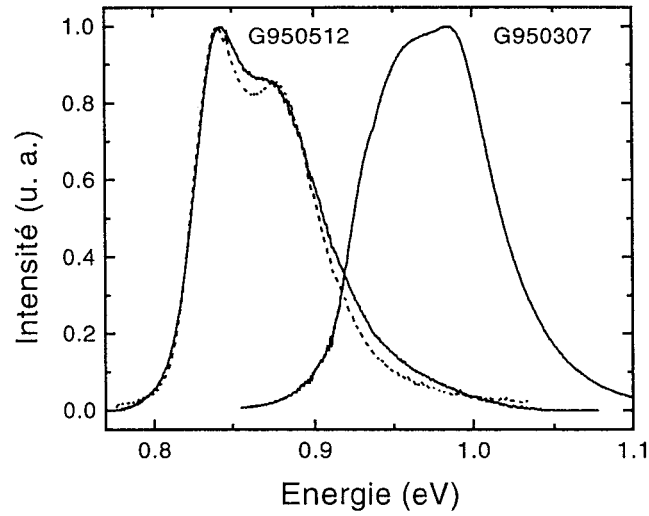


Figure III.15: Spectre de photoluminescence à 300 K des échantillons G950307, G950512 et G950610 (en pointillé).

interfaces As/P dans un cas plus simple qui a pu être éclairci. L'origine de ces anomalies semble être la même (voir chapitre IV).

3 Conception et réalisation des diodes tunnel

3.1 CONCEPTION DE LA STRUCTURE

3.1.1 La structure double barrière

Nous avons rappelé au chapitre I la structure d'une diode à effet tunnel résonnant. La double barrière est insérée entre un émetteur et un collecteur. Ces zones sont fortement dopées et en général d'assez grande épaisseur pour pouvoir y déposer des contacts ohmiques. Dans notre cas, elles ne peuvent donc être réalisées qu'avec le matériau adapté $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$. Elles seront dopées au béryllium, accepteur couramment utilisé en EJM et dont nous disposons sur le bâti. Nous avons choisi des barrières d' AlInAs afin d'éviter les problèmes signalés dans la partie 2.2. Grâce aux courbes de la figure III.2, on peut tracer

le profil de la bande de valence d'une diode double barrière GaInAs / AlInAs à puits contraint en extension (figure III.16). Cette figure met en évidence une difficulté : la bande

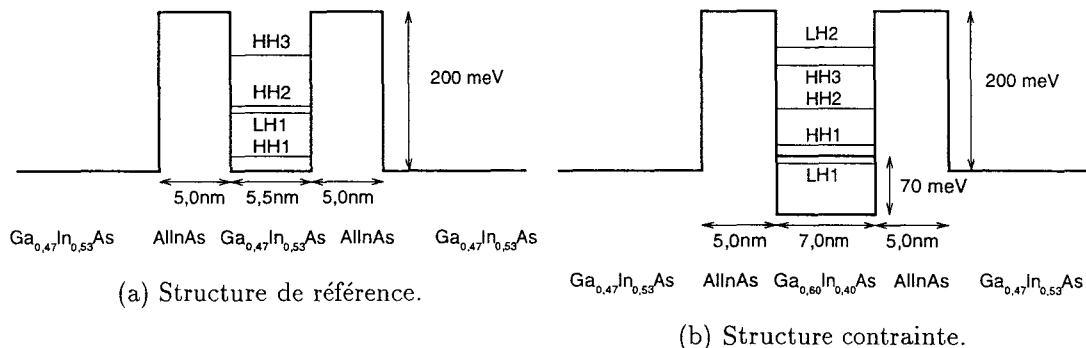


Figure III.16: Profil de bande de valence des deux structures double barrière. L'axe des énergies a été inversé par rapport à la figure III.2.

des trous légers de $\text{Ga}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{As}$ se trouve à une énergie inférieure à la bande de valence de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$. L'axe des énergies est inversé par rapport à la figure III.2, l'axe vertical représente donc l'énergie des trous (et non celle des électrons). Le niveau LH1 du puits peut donc se trouver à une énergie inférieure à celle de l'émetteur (hétérostructure de type II). Ce cas est rédhibitoire car le niveau est "enterré" et ne peut résonner en présence d'un champ électrique²¹. Par contre le niveau HH1 peut toujours résonner. Si nous voulons favoriser les trous légers en imposant comme première résonance le niveau LH1, il va falloir choisir judicieusement la largeur du puits pour que ce phénomène "d'enterrement" ne se produise pas.

3.1.2 Choix de la largeur du puits

La figure III.17 représente un calcul de l'évolution des niveaux de la bande de valence d'un puits isolé de $\text{Ga}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{As}$ dans $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ en fonction de sa largeur. Notre objectif pour cette première diode est de rendre l'écart LH1 - HH1 le plus grand possible (voir chapitre I). Cet objectif implique de choisir le puits le plus large possible comme l'ont montré les mesures spectroscopiques. Mais pour des puits larges ($> 90 \text{ \AA}$), le niveau LH1 "s'enterre", il faut donc faire un compromis. Nous avons choisi une largeur de $70 \text{ \AA}$. Pour cette valeur, le niveau LH1 est situé théoriquement 20 meV au-dessus de la bande de valence de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ et l'écart LH1 - HH1 vaut 18 meV .

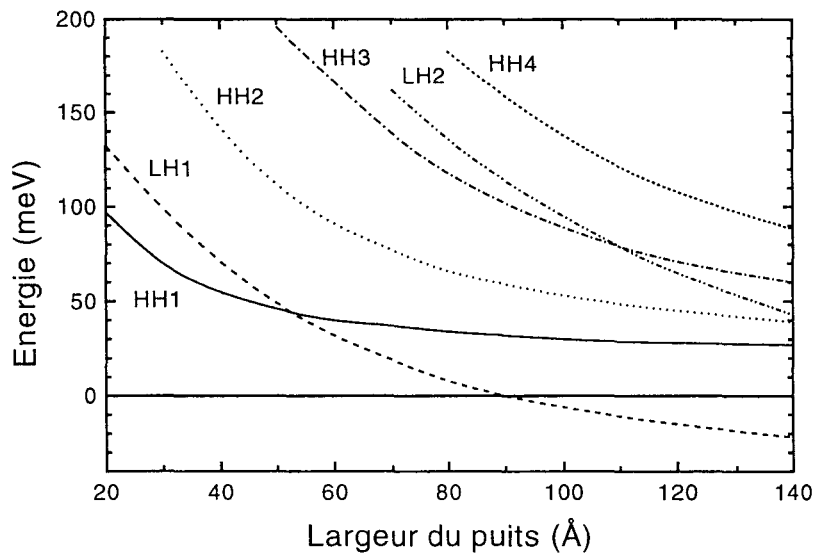


Figure III.17: Niveaux d'énergie de la bande de valence d'un puits de $Ga_{0,60}In_{0,40}As$ en fonction de sa largeur. Les barrières sont constituées d' $Al_{0,48}In_{0,52}As$ et sont supposées très épaisses. L'origine des énergies est prise en haut de la bande de valence de $Ga_{0,47}In_{0,53}As$

L'évaluation des effets de la contrainte nécessite une comparaison avec une diode de "référence" non contrainte. Une structure identique à la précédente mais dont le puits est adapté en maille ($Ga_{0,47}In_{0,53}As$) a donc été conçue (figure III.16). Sa largeur a été choisie pour que le niveau HH1 se situe à 20 meV au-dessus de la bande de valence de $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ (comme pour le niveau LH1 de l'échantillon contraint). Les niveaux d'énergie calculés des puits des deux diodes sont résumés dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Energie des niveaux de valence des puits de la diode de référence et de la diode contrainte. Les puits sont supposés isolés et l'origine des énergies a été prise au sommet de la bande de valence de $Ga_{0,47}In_{0,53}As$.

N°	Ga _{0,47} In _{0,53} As 55 Å		Ga _{0,60} In _{0,40} As 70 Å	
	Niveau	Energie (meV)	Niveau	Energie (meV)
1	HH1	20	LH1	19
2	LH1	72	HH1	37
3	HH2	80	HH2	77
4	HH3	168	HH3	140
5	-	-	LH2	162

3.2 PREMIÈRE TENTATIVE

3.2.1 Structure et résultats

La structure nominale de la première diode réalisée est donnée dans le tableau III.9. Cette diode à puits non contraint était destinée à tester le système de matériaux, l'épitanie et la technologie. Les couches dopées à $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ permettent la réalisation des contacts ohmiques Pt / Ti / Pt / Au. La couche de 45 Å d'InP arrête la gravure humide grâce à la sélectivité de la solution d'attaque (voir chapitre II). La double barrière est séparée des zones fortement dopées par 500 Å de GaInAs dopé à $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et par un espaceur de 200 Å de GaInAs non intentionnellement dopé.

Les résultats obtenus avec cette structure furent décevants. A température ambiante, la courbe $I(V)$ ne présentait qu'une très légère inflexion autour de l'origine. A 80 K, cette inflexion était plus marquée, mais aucune autre inflexion ne laissait présager une quelconque résonance. D'autre part, la densité de courant n'était pas constante pour les différentes sections de diodes et l'isolement entre deux diodes était très mauvais (quelques milliers d'ohms). Nous allons examiner dans les deux parties suivantes ces problèmes et leurs solutions.

Tableau III.9: Structure nominale de l'échantillon G950709.

Epaisseur (Å)	Matériau	dopage (cm^{-3})	
2000	Ga _{0,47} In _{0,53} As	$p = 2.10^{19}$	couche de contact
500	Ga _{0,47} In _{0,53} As	$p = 5.10^{17}$	
200	Ga _{0,47} In _{0,53} As	n.i.d.	espaceur
45	Al _{0,48} In _{0,52} As	n.i.d.	barrière
45	Ga _{0,47} In _{0,53} As	n.i.d.	puits
45	Al _{0,48} In _{0,52} As	n.i.d.	barrière
200	Ga _{0,47} In _{0,53} As	n.i.d.	espaceur
500	Ga _{0,47} In _{0,53} As	$p = 5.10^{17}$	
1000	Ga _{0,47} In _{0,53} As	$p = 2.10^{19}$	
45	InP	$p = 2.10^{19}$	couche d'arrêt de gravure
2000	Ga _{0,47} In _{0,53} As	$p = 2.10^{19}$	couche de contact
	InP	n.i.d.	couche tampon
	InP	semi-isolant	substrat

3.2.2 Le problème du béryllium

La mauvaise isolation des diodes n'est pas dramatique, puisqu'il n'est pas question ici d'intégrer différents composants dans un circuit. Cependant la gravure d'isolation étant faite jusqu'à la couche tampon d'InP, ce défaut d'isolement a permis de mettre en évidence une diffusion importante du béryllium vers le substrat. Le béryllium présente en effet une diffusion anormale²² lorsque sa concentration est supérieure à 10^{19} cm^{-3} . Il peut alors diffuser sur plusieurs centaines d'Å dans GaInAs et sur plusieurs milliers d'Å dans InP aux températures de croissance d'EJM⁵. En particulier, le fort gradient de dopage entre la zone dopée à 10^{19} cm^{-3} et la zone dopée à $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ est néfaste. Des dopants sont donc probablement présents en concentration non négligeable dans la double barrière où ils perturbent le transport des trous. La solution est de diminuer la température de croissance, de proscrire les dopages supérieurs à $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et de diminuer le dopage progressivement, par exemple, par paliers successifs de 1000 Å pour éviter les gradients trop importants.

3.2.3 La résistance des zones d'accès

La densité de courant dans les doubles barrières n'est pas constante pour les différentes sections de diodes. Ce phénomène provient de la zone d'accès du contact ohmique inférieur (voir figure II.20, page 99) dont la résistance est non négligeable par rapport à la résistance de la structure active. On a donc une résistance série qui n'est pas inversement proportionnelle à la section de la diode, mais qui est essentiellement dépendante de la largeur de la diode, de l'épaisseur et du dopage de la couche de contact. Cette résistance série amoindrit les résonances sur la courbe $I(V)$. Malheureusement on ne peut pas augmenter le dopage de la couche de contact à cause des problèmes de diffusion. La solution consiste bien sûr à augmenter l'épaisseur de la couche de contact, même si cela oblige à accorder précisément le paramètre de maille du GaInAs à celui du substrat. Une épaisseur critique de $1 \mu\text{m}$ nécessite un désaccord $\leq 5.10^{-4}$.

3.3 PREMIERS RÉSULTATS DE TRANSPORT

3.3.1 Les échantillons et les résultats

Les échantillons G951022 et G951023 ont été conçus grâce aux enseignements de la couche précédente. Ils s’agit d’une diode de référence à puits accordé (G951022) et d’une diode à puits contraint (G951023). Les structures nominales sont données dans le tableau III.10.

Tableau III.10: Structure nominale de l’échantillon G951022. La structure de G951023 est identique sauf le puits qui est constitué de 70 Å de $Ga_{0,60}In_{0,40}As$.

Epaisseur (Å)	Matériau	dopage (cm^{-3})	
500	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 10^{19}$	couche de contact
1000	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 2.10^{18}$	
1000	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 10^{18}$	
1000	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 5.10^{17}$	
200	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	n.i.d.	espaceur
50	$Al_{0,48}In_{0,52}As$	n.i.d.	barrière
55	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	n.i.d.	puits
50	$Al_{0,48}In_{0,52}As$	n.i.d.	barrière
200	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	n.i.d.	espaceur
1000	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 5.10^{17}$	couche de contact
1000	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 10^{18}$	
3000	$Ga_{0,47}In_{0,53}As$	$p = 2.10^{18}$	
3000	InP	$p = 10^{18}$	
	InP	semi-isolant	substrat

Ces deux échantillons ne présentaient pas de résonance visible à température ambiante, ils ont donc été montés en boîtier pour être caractérisés à 15 K dans un cryogénérateur. La figure III.18 représente la caractéristique $G(V)$ typique mesurée pour deux échantillons de $50 \times 50 \mu m^2$ de section. Plusieurs résonances sont visibles pour chaque échantillon, toutefois aucune ne provoque l’apparition d’une résistance différentielle négative (RDN). C’est à notre connaissance la première fois que sont observées des résonances de trous dans le système InP. Pour identifier ces différentes résonances, nous avons effectué une courbe de corrélation entre les énergies des niveaux du puits calculées et les tensions de résonance mesurées (voir figure III.19). Une dépendance linéaire semble raisonnable bien que ce soit

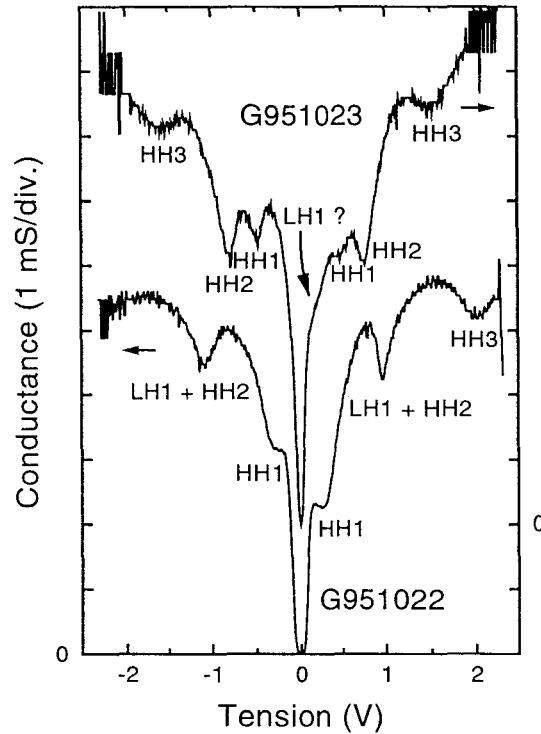


Figure III.18: Caractéristiques $G(V)$ des diodes G951022 et G951023 mesurées à 15 K. La section active des échantillons est de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

une approximation (voir chapitre I). Nous identifions donc sans ambiguïté les différentes résonances. Pour l'échantillon non contraint, les résonances HH1 et HH3 sont relativement peu marquées. Les deux niveaux LH1 et HH2 ne forment qu'une seule résonance plus aiguë. La caractéristique $G(V)$ est légèrement asymétrique. Pour l'échantillon contraint, le fait le plus surprenant est l'absence de la résonance LH1. Dans le sens de polarisation positif, on remarque toutefois un changement de pente, mais on ne peut conclure. Pour les autres résonances, l'accord avec les calculs est relativement bon et les "intensités" sont comparables à celles de l'échantillon non contraint. La caractéristique $G(V)$ est aussi légèrement asymétrique.

3.3.2 Analyse des problèmes

Les courbes précédentes permettent de tirer un certain nombre de conclusions. Tout d'abord, les fluctuations de compositions ou de contraintes dans $\text{Ga}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{As}$ ne semblent

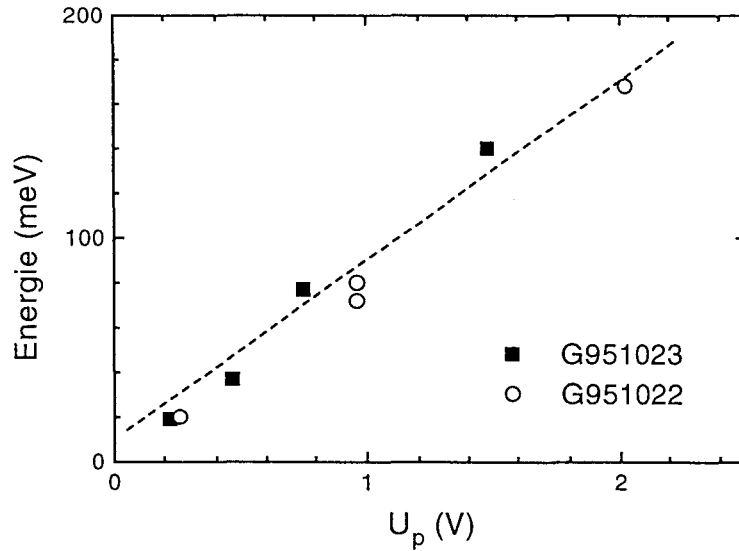


Figure III.19: Corrélation entre les énergies calculées des niveaux de trous du puits et les tensions de résonances mesurées.

pas avoir d'effet notable sur le transport car il n'y a pas de dégradation des résonances pour l'échantillon contraint. L'absence de la résonance LH1 peut s'interpréter de la façon suivante : LH1 est proche du haut de la bande de valence de l'émetteur (nominalement : 20 meV au dessus). La position exacte de ce niveau est sensible à la largeur du puits et surtout à sa concentration en indium. Un faible écart de ces paramètres peut décaler le niveau (sans provoquer de décalage appréciable des niveaux HH observés) et mener à une situation de niveau "enterré". D'autre part, la précision avec laquelle sont connus les paramètres du calcul (en particulier les potentiels de déformation et les discontinuités de bandes) est peut-être insuffisante. Même si le niveau n'est réellement pas "enterré", mais situé à une faible énergie au dessus de la bande de valence de l'émetteur, un autre problème nous aurait empêché de mesurer la résonance clairement. Nous nous sommes aperçus que les contacts ohmiques de type Pt / Ti / Pt / Au ne sont plus ohmiques à basse température. La figure III.20 montre qu'à 15 K, la résistance d'une paire de ces contacts peut devenir très élevée autour de 0 V. La résistance série élevée peut alors rendre indétectable la résonance LH1. En conclusion, on n'a pas d'amélioration visible du transport des trous dans la structure contrainte (pas de résonance LH1), et d'une manière générale, les résonances observées sont très peu marquées (il n'y a pas de RDN, à comparer à la littérature, chapitre I).

Toutes les constatations précédentes nous ont obligés à remettre en question l'approche

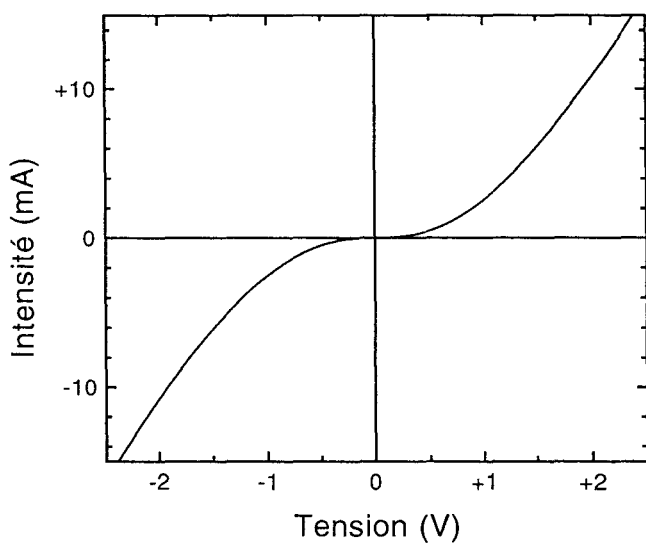


Figure III.20: Caractéristique $I(V)$ mesurée à 15 K d'un échantillon composé de deux contacts ohmiques Pt / Ti / Pt / Au déposés sur une couche de GaInAs dopé à $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

développée tout au long de ce chapitre :

1. Les contacts ohmiques Pt / Ti / Pt / Au ne sont pas adaptés à nos besoins. Ils nécessitent des dopages importants pour être ohmiques, ce qui pose des problèmes de diffusion du béryllium. De plus ils deviennent non ohmiques à basse température.
2. La technologie sur substrat semi-isolant est un peu trop “raffinée” pour l'étude que nous nous étions fixée. Le nombre d'étapes technologiques nécessaires la rend assez lourde. Elle oblige à insérer dans l'épitaxie d'épaisses couches tampon que l'on ne peut pas trop doper à cause des problèmes de diffusion. Ce dopage modéré et la faible mobilité des trous augmentent la résistance série de la zone d'accès.
3. La position du niveau LH1 est trop critique pour permettre de réaliser une structure telle que nous l'avions imaginée. Pour éviter tout phénomène “d'enterrement” il faut réduire la taille du puits. Mais cela implique une situation proche du croisement des niveaux LH1 et HH1 (mais après tout est-ce réellement néfaste ?). Ce phénomène est intimement lié aux caractéristiques du matériau GaInAs contraint à InP.
4. Le matériau de barrière AlInAs n'est pas le mieux adapté. La hauteur de barrière est faible pour la bande de valence (200 meV). Cela oblige à réaliser des barrières relativement épaisses et limite fortement la température maximale d'observation des

résonances. D'autres part, l'AlInAs possède des niveaux de défauts en concentration importante qui peuvent perturber le transport des trous.

5. Les puits de GaInAs contraints en extension ayant pour barrière InP posent des problèmes de croissance. Le profil de bandes réalisé est différent du profil nominal (les spectroscopies montrent que l'on obtient pas l'écart LH1-HH1 attendu). Ces problèmes sont certainement liés à la commutation des éléments V.

L'ensemble de ces considérations nous a amené à changer de système de matériaux et de procédé technologique. Les diodes AlInAs / GaInAs n'ont pas permis de mettre en évidence l'intérêt d'une contrainte extensive pour le transport des trous. Toutefois elles ont mis en évidence pour la première fois, à notre connaissance, un effet tunnel résonnant de trous dans le système InP.

Bibliographie

- ¹ *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vols. 17a and 22a (Springer, Berlin, 1982, 1987).
- ² G. Fishman, *Energie et fonction d'onde des semi-conducteurs* (Les éditions de physique, Paris).
- ³ P. Voisin, C. Delalande, M. Voos, L. L. Chang, A. Segmuller, C. A. Chang, and L. Esaki, *Light and heavy valence subband reversal in GaSb-AlSb superlattices*, Phys. Rev. B **30**, 2276 (1984).
- ⁴ K. Nishi, K. Hirose, and T. Mizutani, *Optical characterization of InGaAs-InAlAs strained-layer superlattices grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **49**, 794 (1986).
- ⁵ M. B. Panish, H. Temkin, *Gas source molecular beam epitaxy* (Springer, Berlin, 1993).
- ⁶ R. People, *Effects of coherency strain on the band gap of pseudomorphic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on (001) InP*, Appl. Phys. Lett. **50**, 1604 (1987).
- ⁷ Y. Foulon, *Propriétés électroniques aux hétérojonctions de semiconducteurs : aspects théoriques*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1992).
- ⁸ D. Gershoni, C. H. Henry, G. A. Baraff, *Calculating the optical properties of multidimensional heterostructures: Application to the modeling of quaternary quantum well lasers*, IEEE J. Quant. Electron. **29**, 2433 (1993).
- ⁹ W. A. Harrison, J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 1231 (1985).
- ¹⁰ C. Lugand, T. Benyattou, G. Guillot, T. Venet, M. Gendry, G. Hollinger, B. Sermage, *Type II recombination and band offset determination in a tensile strained InGaAs quantum well*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3257 (1997).
- ¹¹ J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers*, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- ¹² V. Drouot, *Elaboration par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation d'hétérostructures pseudomorphiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{AlInAs}$ sur InP pour transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT)*, Thèse de doctorat en Electronique, Ecole Centrale de Lyon (1993).

- ¹³ T. Venet, M. Gendry, G. Hollinger, M. Ambri, M. Pitaval, C. Lugand, T. Benyattou, and F. Cadete Santos Aires, Proceedings of ICSH, Montpellier, France, 1995, p.648.
- ¹⁴ G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductors heterostructures* (Les éditions de physique, Paris, 1988).
- ¹⁵ R. T. Collins, K. von Klitzing, and K. Ploog, *Photocurrent spectroscopy of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells in an electric field*, Phys. Rev. B **33**, 4378 (1986).
- ¹⁶ J. Y. Marzin, *Effets des déformations sur les propriétés optiques des super-réseaux contraints à base de semi-conducteurs III-V*, Thèse de doctorat d'état ès Sciences Physiques, Université de Paris VII (1987).
- ¹⁷ D. Gershoni, J. M. Vandenberg, R. A. Hamm, H. Temkin, and M. B. Panish, *Electronic energy levels in In_xGa_{1-x}As/InP strained-layer superlattices*, Phys. Rev. B **36**, 1320 (1987).
- ¹⁸ D. F. Welch, G. W. Wicks, and L. F. Eastman, *Luminescence line shape broadening mechanisms in GaInAs/AlInAs quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **46**, 991 (1985).
- ¹⁹ M. Oustric, *Défauts et séparation de phase dans AlInAs préparé par épitaxie par jets moléculaires influence sur les propriétés électriques*, Thèse de doctorat en Science des Matériaux et des Surfaces, Ecole Centrale de Lyon (1996).
- ²⁰ D. Gershoni, H. Temkin, J. M. Vandenberg, S. N. G. Chu, R. A. Hamm, and M. B. Panish, *Type-I to type-II superlattice transition in strained layers of In_xGa_{1-x}As grown on InP*, Phys. Rev. Lett. **60**, 448 (1988).
- ²¹ A. R. Mirabedini, L. J. Mawst, D. Botez, and R. A. Marsland, *High peak-current-density strained-layer In_{0.3}Ga_{0.7}As / Al_{0.8}Ga_{0.2}As resonant tunneling diodes grown by metal-organic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2867 (1997).
- ²² J. L. Liévin, *Épitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures GaAlAs-GaAs pour transistors et circuits intégrés bipolaires*, Thèse de doctorat d'état ès Sciences Physiques, Université de Paris XIII (1986).

Chapitre IV

L'effet tunnel résonnant de trous : démonstration de l'intérêt de la contrainte extensive

A la fin du chapitre précédent, nous avons remis en cause certains points de l'approche qui avait été adoptée. Dans ce quatrième chapitre, nous allons tout d'abord expliciter les nouveaux choix et les caractérisations qui nous ont permis de vérifier leur viabilité. Nous allons ensuite présenter les résultats de transport qui ont mis en évidence les améliorations apportées par la contrainte extensive. Enfin, nous terminerons par une discussion sur la structure à adopter en vue d'obtenir la meilleure caractéristique $I(V)$. Ces considérations nous amèneront à la "diode à niveaux dégénérés" qui a donné la première résistance différentielle négative à température ambiante.

1 Changement du système de matériaux

1.1 UNE SOLUTION AU PROBLÈME DE "L'ENTERREMENT" ?

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises l'évolution particulière des bandes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ contraint à InP (voir chapitre III). "L'enterrement" du niveau LH1 très gênant

pour nos diodes à effet tunnel résonnant provient du fait que lorsque $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ est contraint en extension ($x < 0,53$), l'énergie du bord de bande LH devient inférieure à l'énergie du bord de bande de valence de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ (voir figure III.2). Ce phénomène est lié au faible report en bande de valence de la discontinuité de bande interdite de InAs par rapport à GaAs. La règle de l'anion commun¹ permet de mieux comprendre pourquoi ce report est si faible et elle nous permet d'envisager un remède : il faut prendre un système de matériau à cation commun. Cela permet d'augmenter le report en bande de valence et de s'affranchir du problème de l'enterrement. Si le cation (élément III) est commun, les alliages possibles sont du type III-V_{1-x}-V_x. Trois alliages de ce type peuvent être réalisés avec les éléments disponibles dans le bâti d'EJMH : $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$. Le premier est contraint en extension sur GaAs mais possède une trop grande bande interdite pour constituer un puits. Le troisième est peu connu et nécessite l'utilisation de substrats d'InAs ce qui demanderait des mises au point à tous les niveaux (croissance, technologie...). Par contre $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ est plus connu et il est contraint en extension sur GaAs. Sa bande interdite n'est pas trop grande : AlAs possède une plus grande bande interdite tant que x n'est pas trop important. Ce matériau paraît donc bien adapté à nos besoins.

1.2 L'HÉTÉROSTRUCTURE $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

1.2.1 L'alliage GaAsP

L'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ est assez bien connu car il est utilisé dans l'industrie optoélectronique depuis les années 1970 pour la réalisation de diodes électroluminescentes rouges, jaunes et vertes. Les techniques de croissance sont le plus souvent l'épitaxie en phase liquide ou le dépôt en phase vapeur. Ce matériau a par contre été peu utilisé pour la réalisation de structures quantiques. Récemment il semble qu'on le "redécouvre" grâce aux nouvelles méthodes de croissance (MOCVD et GSMBE). Il a principalement été utilisé pour la réalisation de modulateurs électro-optiques et de lasers à puits contraints en extension²⁻⁵.

GaP est un matériau à bande interdite indirecte : ses minima de bande de conduction se trouvent sur les axes Δ (directions $\langle 001 \rangle$ et équivalentes) et sont proches des points X⁶.

L'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ devient donc un semiconducteur à bande interdite indirecte pour une certaine concentration x de GaP. Des travaux expérimentaux ont mis en évidence cette transition pour $x > 0,45^7$. Les évolutions des bandes interdites du matériau relaxé en Γ et X à 2 K sont données par les relations suivantes :

$$E_g(\Gamma) = 1,515 + 1,172x + 0,186x^2 \quad (\text{IV.1})$$

$$E_g(X) = 1,9715 + 0,144x + 0,211x^2 \quad (\text{IV.2})$$

La figure IV.1 représente l'évolution de la bande interdite de GaAsP en ces deux points particuliers de la zone de Brillouin en fonction du pourcentage de phosphore. La figure

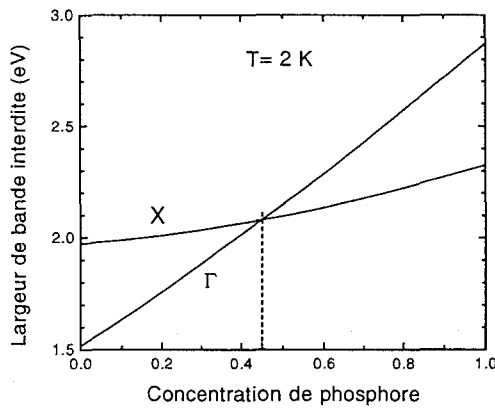


Figure IV.1: Bande interdite à $T = 2 \text{ K}$ de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ relaxé.

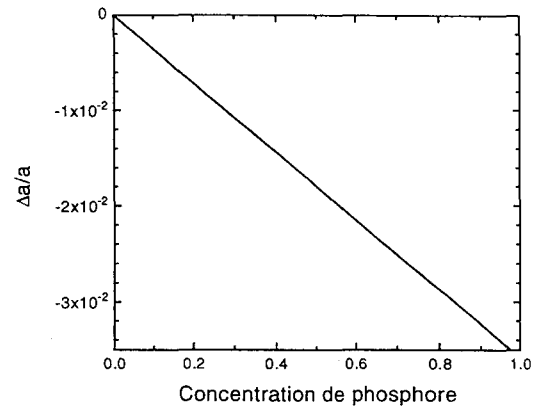


Figure IV.2: Désaccord de maille d'une couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ déposée sur un substrat de GaAs.

IV.2 représente le désaccord de maille de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ par rapport à GaAs. On observe que l'on peut obtenir des désaccords de maille comparables à ceux que nous avons obtenus dans le système GaInAs contraint à InP (1%) pour des concentrations de phosphore de l'ordre de 0,3. Le matériau sera donc à bande interdite directe et nous pourrions le caractériser facilement par photoluminescence.

1.2.2 Les discontinuités de bandes

Pour la conception des diodes à effet tunnel résonnant, les grandeurs capitales sont les discontinuités de bandes. La discontinuité de bande de GaP par rapport à GaAs a été assez controversée dans la littérature et est toujours assez mal connue. Par convention, nous

exprimerons la discontinuité entre matériaux relaxés, pour connaître les discontinuités de bande de valence des trous lourds et des trous légers d'un des deux matériaux contraint à l'autre, il convient donc d'appliquer les potentiels de déformations. La première estimation date de 1983. Katnani et Margaritondo ont mesuré $\Delta E_v = 630 \pm 150$ meV par photoémission sous rayonnement synchrotron⁸. Il faut remarquer que ces mesures sont indirectes et n'ont pas été faites sur une hétérointerface GaAs/GaP réelle. En 1984, Gourley et Biefeld ont étudié en spectroscopie d'excitation de photoluminescence les effets de confinement quantique dans des superréseaux contraints GaAs/GaAsP⁹. En traitant la discontinuité comme un paramètre et en ajustant l'énergie des transitions, ils ont estimé $\Delta E_v = 600 \pm 50$ meV. Cette valeur a toutefois été mise en doute par Pearsall *et al.* car les calculs ne tenaient pas compte du couplage entre les états de trous légers et les états split-off¹⁰ (voir chapitre I).

Plus récemment, Pistol et Liu ont décrit une étude de puits quantiques GaAs_{0,77}P_{0,23} / GaAs / GaAs_{0,77}P_{0,23} sur substrat de GaAs par spectroscopie d'excitation de photoluminescence¹¹. Ils ont utilisé une estimation basée sur la "model-solid theory" de Van de Walle¹² qui donne $\Delta E_v = 500$ meV. Pour les transitions 11H et 11L l'accord avec l'expérience est bon. Toutefois, ils ont remarqué que pour la transition 22L, les calculs donnent une énergie plus grande que les résultats expérimentaux. Cela est probablement dû au fait qu'ils ont surestimé la discontinuité de bande de valence. Deux études récentes ont en effet donné des valeurs plus faibles de ΔE_v . La première est une étude soignée par photoréflexivité de puits GaAs_{1-x}P_x / GaAs / GaAs_{1-x}P_x dans deux cas : sur substrat de GaAs_{1-x}P_x (puits contraint en compression, barrière adaptée) et sur substrat de GaAs (puits adapté, barrière contrainte en extension)^{13,14}. Ces deux types d'échantillons donnent des résultats assez proches et les auteurs estiment $\Delta E_v = 380 \pm 80$ meV. Ils estiment aussi que la variation du ΔE_v est linéaire au moins jusqu'à $x = 0,23$. La deuxième étude est basée sur la mesure des transitions d'un puits GaAs_{0,68}P_{0,32} / GaAs / GaAs_{0,68}P_{0,32} par photoluminescence sous pression hydrostatique^{15,16}. Cette technique n'introduit pas de paramètres dépendants d'un modèle et a déjà fait ses preuves pour la détermination de la discontinuité de bande d'autres matériaux. Les auteurs estiment $\Delta E_{vl} = 45$ meV entre le haut de la bande de valence du puits de GaAs et la bande des trous légers de GaAs_{0,68}P_{0,32}. Grâce à cette valeur expérimentale et la théorie des potentiels de déformation développée au chapitre I, nous avons calculé $\Delta E_v = 335$ meV. La figure IV.3 représente l'évolution obtenue grâce à cette valeur des différentes bandes de GaAsP contraint à GaAs en fonction du pourcentage de phosphore. Les paramètres utilisés dans les calculs sont reportés dans le tableau IV.1. Ce graphe est très proche du graphe de la référence 14 (fig-

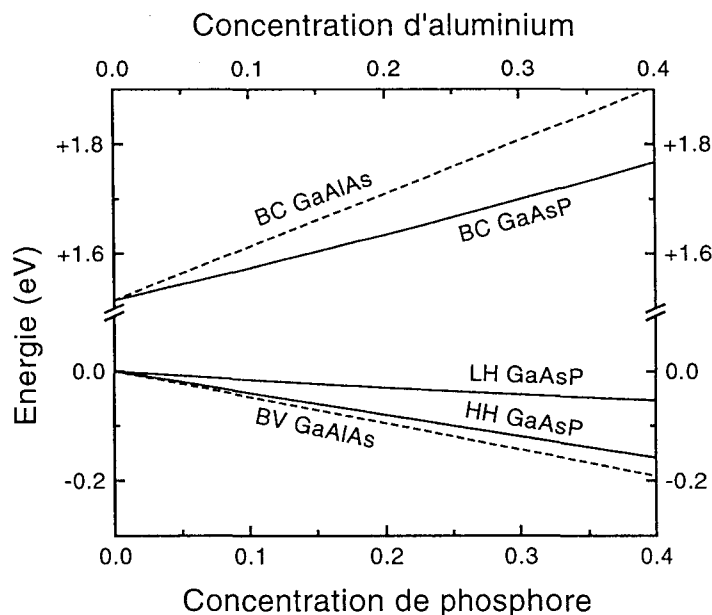


Figure IV.3: Energies des bandes de valence et de conduction des hétérostructures $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / GaAs et $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ / GaAs ($T = 4 \text{ K}$).

ure IV.4). Sur la figure IV.3, on a également reporté l'évolution des bandes de GaAlAs en fonction du pourcentage d'aluminium. La discontinuité de bande a été déterminée en considérant que 67% de la discontinuité de bande se reporte en bande de conduction¹⁷. De ce graphe nous pouvons également déduire une expression de la bande interdite à basse température de GaAsP *contraint* à GaAs et pour $x < 0,4$:

$$E_g = 1,515 + 0,765x \quad (\text{IV.3})$$

La figure IV.3 montre que comme prévu nous ne devrions pas avoir de problème “d’entrecroisement” de niveaux car les bandes de trous lourds et de trous légers se comportent comme

Tableau IV.1: Paramètres des matériaux GaAs et GaP à basse température⁶.

Paramètre	GaAs	GaP
a (Å)	5,6533	5,4505
Δ (eV)	0,340	0,082
a_g (eV)	-8,33	-8,83
a_v (eV)	1,16	1,70
b_v (eV)	-1,7	-1,5
C_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	12,23	14,39
C_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	5,71	6,52

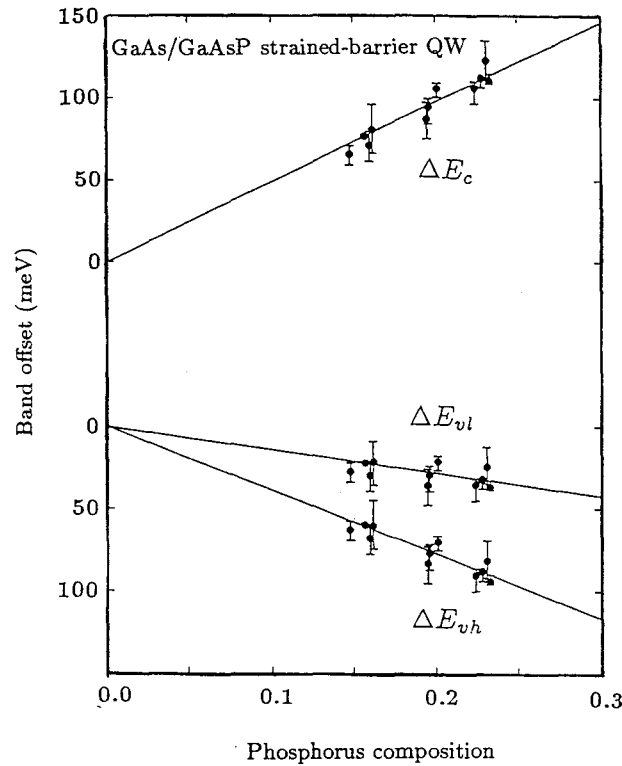


Figure IV.4: Discontinuités de bande de valence et de bande de conduction de l'hétérojonction GaAsP / GaAs contrainte à GaAs en fonction de la composition de phosphore. Cette figure est extraite de la référence 14.

des barrières vis-à-vis de la bande de valence de GaAs. L'écart entre ces deux bandes est peu différent de celui obtenu pour le système GaInAs à désaccord de maille identique. Cela provient du fait que les paramètres b_v sont peu différents d'un matériau à l'autre. Pour l'étude des transitions optiques dans les puits de GaAsP, on remarque aussi que le matériau $\text{Ga}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{As}$ constituera une barrière correcte pour les électrons et les trous. Pour la réalisation des diodes à effet tunnel résonnant de trous les barrières pourront être en AlAs qui possède une grande discontinuité de bande de valence par rapport à GaAs : environ 550 meV¹⁸, ce qui est un avantage supplémentaire par rapport au système GaInAs / AlInAs. La première démonstration de l'inversion LH1-HH1 dans AlGaAs / GaAsP a été faite en 1988¹⁹, les écarts les plus importants qui ont été obtenus sont de 34 meV (pour un désaccord de 0,7 %)²⁰. Des puits où LH1 et HH1 sont dégénérés ont également été réalisés, on peut ainsi obtenir de fortes absorptions insensibles à la polarisation de la lumière^{3,21,22}. Ce type de puits est également destiné aux lasers à puits contraints^{2,23}.

2 Croissance et caractérisation de puits GaAsP

2.1 LA CROISSANCE DE L'ALLIAGE GAASP

L'épitaxie par EJM des alliages contenant un mélange d'éléments V est plus délicate que celle des alliages "classiques" d'éléments III (élément V commun). Cela provient de la dissymétrie déjà évoquée au chapitre II. La croissance s'effectue généralement en surpression d'élément V. Dans ces conditions, l'incorporation des éléments III est totale. Il est donc simple de faire croître des alliages en ouvrant les caches de plusieurs éléments III. La composition pourra être maîtrisée car elle est directement dépendante des vitesses de croissance des deux binaires composant l'alliage. Ces vitesses sont généralement étalonnées par une mesure préalable des oscillations d'intensité de la tache de diffraction RHEED. Pour le mélange des éléments V, la situation est plus complexe. La vitesse de croissance est fixée par le flux d'éléments III, mais la composition sera fixée par une compétition entre les éléments V. Deux processus interviennent : d'une part, les temps caractéristiques d'adsorption et de désorption des molécules du flux d'éléments V et d'autre part, la cinétique des réactions chimiques de surface.

Dans les conditions normales de croissance, l'incorporation des éléments V n'est pas totale, et varie avec l'élément, le flux, le matériau et la température de croissance. Dans le cas de GaAsP, la composition de l'alliage ne correspond pas à la composition du mélange des gaz AsH_3 et PH_3 ou à la composition du mélange As-P dans le jet moléculaire. Arthur et LePore ont étudié très tôt la croissance en EJM de GaAsP. Ils ont montré que l'arsenic est incorporé préférentiellement dans le solide²⁴. Ce résultat est contradictoire avec ce que l'on attendrait en raisonnant à l'équilibre : les énergies de liaison avec les éléments III sont plus grandes pour le phosphore. La compétition entre As et P pour les sites de la surface se fait donc en faveur de As à cause de la cinétique de la croissance. Deux phénomènes y contribuent : d'une part, le temps de résidence sur la surface de P_2 est plus faible que pour As_2 (la pression de vapeur du phosphore est plus élevée que celle de l'arsenic). D'autre part, l'énergie de la liaison P-P est plus élevée que celle d'As-As ce qui ralentit la cinétique d'incorporation du phosphore (il faut casser la molécule P_2 ou P_4 présente dans le flux). Liang et Tu ont publié une étude expérimentale et un modèle pour l'incorporation du phosphore dans GaAsP en EJM²⁵. Pour fixer la composition de l'alliage, deux paramètres sont importants : la fraction de PH_3 dans le

mélange des gaz (débit de PH_3 divisé par le débit total) et la température du substrat. La figure IV.5 représente la composition de l'alliage obtenu en fonction de la température du substrat et pour 38 % de PH_3 . On observe que la composition de l'alliage reste quasiment

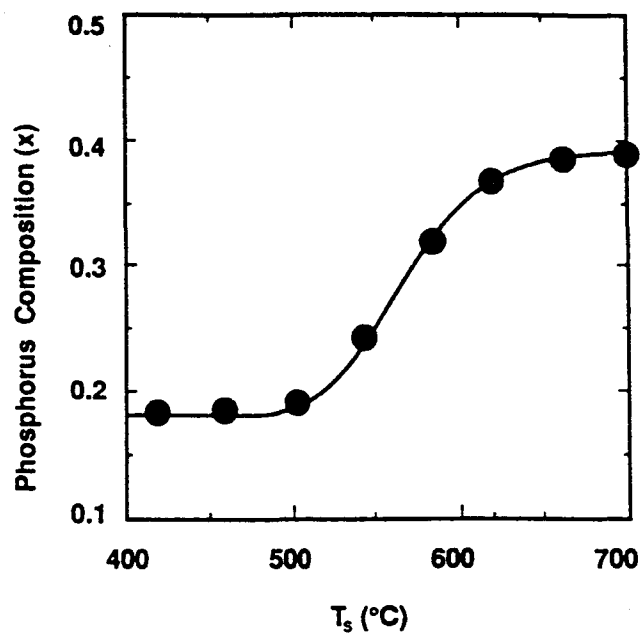


Figure IV.5: Composition de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ déposé en fonction de la température du substrat. La courbe a été ajustée aux points expérimentaux (symboles). La fraction de PH_3 est de 38%. Cette figure est extraite de la référence 25.

inchangée pour des températures inférieures à 500°C ou supérieures à 650°C. Entre ces deux températures, l'alliage s'enrichit en phosphore assez rapidement avec la température du substrat. La figure IV.6 permet d'évaluer la composition des alliages en fonction de la fraction de PH_3 pour différentes températures de substrat.

2.2 CARACTÉRISATION DE PUIITS CONTRAINTS GaAsP / GaAlAs

2.2.1 Premiers échantillons

Les trois premiers échantillons de puits contraints GaAsP / GaAlAs ont été conçus pour permettre une étude en photoluminescence de la qualité des puits et de la variation de l'incorporation du phosphore en fonction des conditions de croissance. La structure de ces échantillons est présentée dans le tableau IV.2. Chaque échantillon comporte quatre

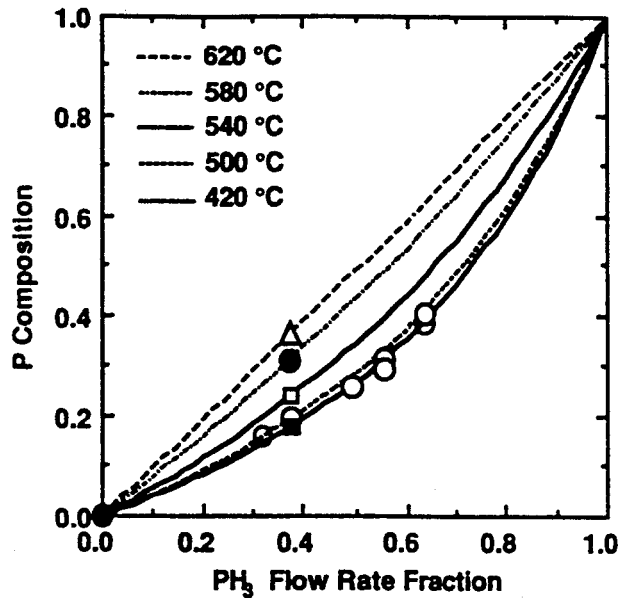


Figure IV.6: Composition de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ déposé en fonction de la fraction de PH_3 dans le mélange de gaz et de la température du substrat. Les courbes (modèle de Liang et Tu) ont été ajustées aux points expérimentaux (symboles). Cette figure est extraite de la référence 25.

puits de même largeur : un puits de référence en GaAs et trois puits en GaAsP déposés avec différentes fractions de PH_3 . Les barrières sont en GaAlAs, une couche de GaAs sépare les différents puits afin de "reliquer" la surface cristalline. Ces trois échantillons ne diffèrent que par la température de croissance.

La figure IV.7 représente les spectres de photoluminescence obtenus à 10 K. Les pics des puits de référence se trouvent bien sûr tous à la même énergie (1,557 eV), leur largeur à mi-hauteur est de 4 meV, valeur classique pour ce type de puits. Les échantillons G960126 et G960127 ne présentent que deux pics liés au GaAsP. L'échantillon G960128 en présente trois. Il apparaît donc que pour les échantillons dont la température de croissance est élevée (incorporation de phosphore élevée) et pour une fraction de PH_3 élevée une transition s'est produite, supprimant la luminescence des puits. D'après la figure IV.3, il paraît peu probable que l'on ait affaire à une transition type I - type II, les électrons et les trous restant confinés dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ jusqu'à au moins $x = 0,5$ pour des barrières en $\text{Ga}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{As}$. Cette transition est plutôt de type direct - indirect. Nous avons signalé plus haut que le $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ devient un matériau à bande interdite indirecte pour $x > 0,45$. Dans notre cas, cette valeur est même peut-être inférieure à cause des effets de la contrainte sur les vallées X. La largeur à mi-hauteur des pics de PL des différents puits contraints varie de 5 à 8 meV, ce qui reste faible pour des alliages

Tableau IV.2: Structure des échantillons G960126, G960127, G960128. La structure de ces trois échantillons est identique, l'unique différence se situe au niveau de la température du substrat. Elle vaut respectivement 600° C, 620° C et 550° C. L'ensemble de la structure est non intentionnellement dopée.

Epaisseur (Å)	Matériau	% de PH ₃
50	GaAs	0
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
100	GaAs _{1-z} P _z	73
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
300	GaAs	0
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
100	GaAs _{1-y} P _y	64
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
300	GaAs	0
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
100	GaAs _{1-x} P _x	55
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
300	GaAs	0
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
100	GaAs	0
100	Ga _{0,67} Al _{0,33} As	0
Couche tampon	GaAs	0
Substrat	GaAs (S.I.)	-

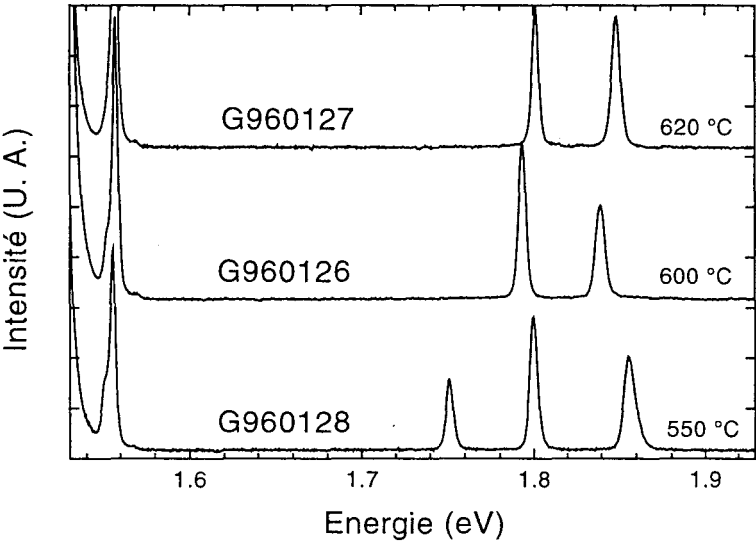


Figure IV.7: Spectres de photoluminescence à 10 K des échantillons G960126, G960127 et G960128.

contraints. Le matériau GaAsP déposé par EJMh semble donc de bonne qualité et sa composition peut être maîtrisée. Il reste cependant à la mesurer et à vérifier l'inversion trous lourds - trous légers dans les puits.

2.2.2 Etalonnage de la composition de phosphore

La méthode la plus sûre pour mesurer *a posteriori* la composition du $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ est la diffraction de rayons X. Comme pour l'étude de GaInAs / AlInAs, nous avons réalisé des superréseaux. Nous avons repris les conditions de croissance des échantillons précédents donnant la plus faible incorporation de phosphore : $T_s = 550^\circ\text{C}$ et 55 % de PH_3 . Le tableau IV.3 décrit la structure des échantillons. Les superréseaux ont été dimensionnés en tenant compte de l'épaisseur critique de superréseau. Ils sont terminés par un puits de 100 Å de GaAsP entouré de barrières en $\text{Ga}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{As}$. Ce dernier permet de mesurer l'énergie de la transition fondamentale du puits par PL. Ces échantillons permettent donc en théorie d'établir une corrélation entre la composition de phosphore mesurée par DRX et l'énergie de PL.

Les figures IV.8 et IV.9 représentent les profils de diffractions mesurés et simulés des deux échantillons. Les simulations ont été effectuées en considérant les épaisseurs égales aux épaisseurs nominales et une concentration de 30 % de phosphore dans le GaAsP. Ces profils présentent la dissymétrie caractéristique des superréseaux contraints en extension. Pour l'échantillon G960205, on constate des différences entre mesure et simulation pour les intensités et les positions de certains pics satellites. Nous verrons que ces écarts sont dus à une période différente de celle visée. Pour l'échantillon G960326 l'accord mesure - simulation est assez remarquable et un grand nombre de pics satellites sont visibles (jusqu'à l'ordre 14). La largeur à mi-hauteur des pics satellites est de l'ordre de 70" ce qui est inférieur aux valeurs mesurées pour les superréseaux GaInAs - AlInAs (110", voir chapitre III). L'exploitation quantitative des profils est facilitée par le fait que la vitesse de croissance est la même pour GaAs et pour GaAsP. Le tableau IV.4 rassemble les résultats expérimentaux de DRX ainsi que l'énergie du pic de photoluminescence mesurée à 10 K.

La figure IV.10 a été tracée grâce aux résultats du tableau précédent, elle montre la corrélation entre l'énergie du pic de photoluminescence d'un puits de GaAsP de 100 Å et sa composition. Dans la partie précédente, l'évaluation qui a été faite de la bande

Tableau IV.3: Structure des échantillons G960205 et G960326. Pour ces deux échantillons, le GaAsP est déposé avec un mélange de gaz à 55 % de PH₃ et T_s = 550°C. Les structures sont non intentionnellement dopées.

G960205	G960326
100 Å GaAs	100 Å GaAs
100 Å Ga _{0,67} Al _{0,33} As	100 Å Ga _{0,67} Al _{0,33} As
100 Å GaAs _{1-x} P _x	100 Å GaAs _{1-x} P _x
100 Å Ga _{0,67} Al _{0,33} As	100 Å Ga _{0,67} Al _{0,33} As
10 × { 400 Å GaAs	7 × { 600 Å GaAs
100 Å GaAs _{1-x} P _x	100 Å GaAs _{1-x} P _x
Couche tampon GaAs	Couche tampon GaAs
Substrat GaAs (S.I.)	Substrat GaAs (S.I.)

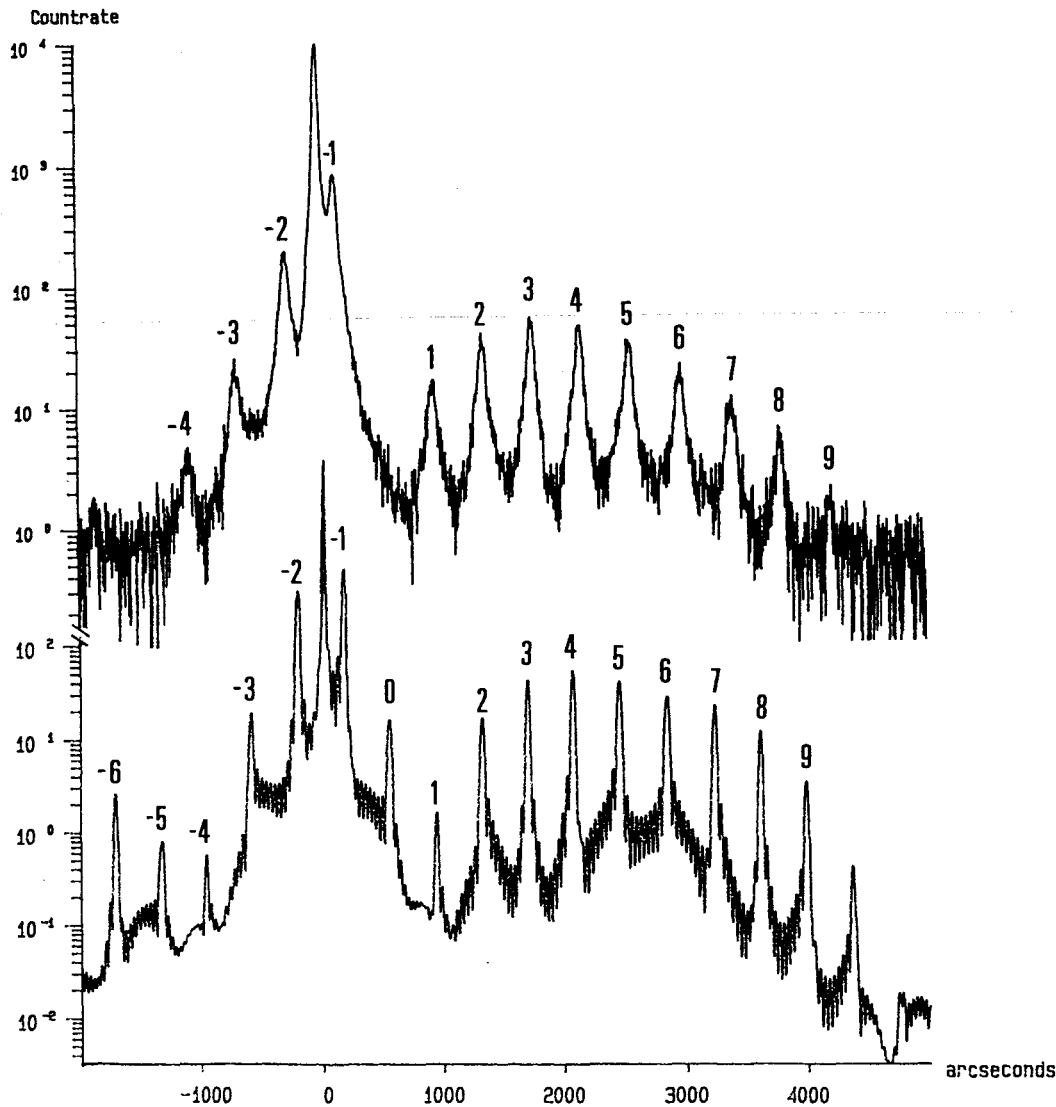


Figure IV.8: Profil de DRX autour du pic (004) mesuré (courbe du haut) et simulé (courbe du bas) de l'échantillon G960205.

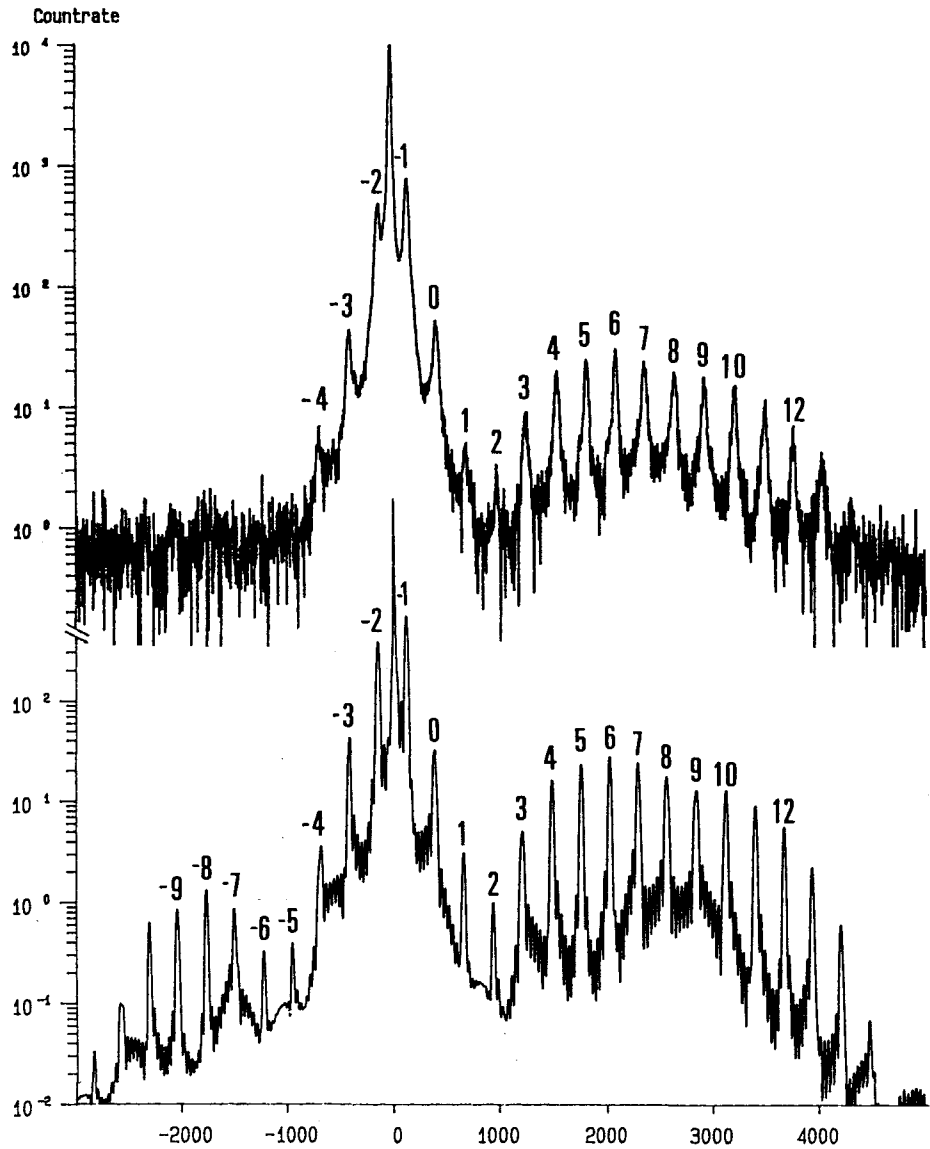


Figure IV.9: Profil de DRX autour du pic (004) mesuré (courbe du haut) et simulé (courbe du bas) de l'échantillon G960326.

Tableau IV.4: Paramètres déduits de la DRX et de la PL pour les échantillons G960205 et G960326.

paramètre	G960205	G960326
Période nominale (Å)	500	700
Période mesurée (Å)	467	682
Largeur du puits (Å)	93	97
Désaccord moyen mesuré (%)	-0,21	-0,17
Composition du puits (% P)	30,5 ± 2	34 ± 2
Energie du pic de PL à 10 K (eV)	1,759	1,764

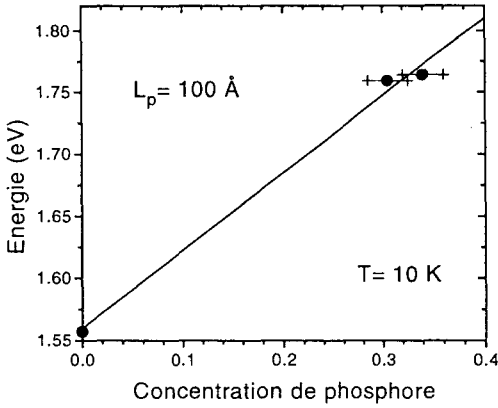


Figure IV.10: Corrélation entre la concentration de phosphore déduite de la DRX et l'énergie de PL émise par un puits GaAsP de 100 Å.

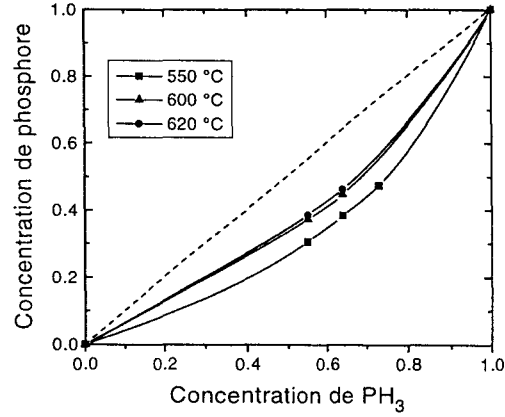


Figure IV.11: Composition de l'alliage GaAs_{1-x}P_x déposé en fonction de la fraction de PH₃ dans le mélange de gaz pour plusieurs températures de substrat. Cette figure a été obtenue grâce aux mesures de PL effectuées sur les échantillons G960126, G960127 et G960128.

interdite suggère que la relation peut être considérée comme linéaire jusqu'à au moins 40 % de phosphore. L'énergie de confinement dans le puits de 100 Å reste assez faible ($\simeq 40$ meV) et ses variations peuvent être négligées. On obtient la droite représentée sur la figure, d'équation :

$$E_{PL} = 1,560 + 0,625x \quad (\text{IV.4})$$

Par la suite, cette relation empirique nous permettra d'évaluer la composition d'un puits standard de 100 Å de largeur uniquement avec une expérience de photoluminescence. On remarque que par rapport à la relation qui avait été donnée à partir de la théorie des potentiels de déformation (formule IV.3), on retrouve par différence pour $x = 0$ l'énergie de confinement du puits. Cependant la pente de la droite présente un écart de près de 20 %. Celui-ci peut être attribué soit à une erreur sur les paramètres utilisés dans le calcul qui ne sont pas toujours très bien connus (bande interdite, potentiels de déformation...), soit à des inhomogénéités dans les puits. En effet dans ce cas, la PL serait une image des zones à faibles pourcentage de phosphore (énergie plus faible) alors que la DRX donne une image de l'échantillon moyen. Toutefois ces inhomogénéités auraient entraîné un élargissement des pics de DRX, ce qui ne semble pas être le cas. De plus, des relations ayant des pentes très proches à celle de l'équation IV.4 peuvent être déduites de mesures publiées dans la littérature²⁰. Les connaissances que nous avons de cet alliage restent donc limitées, mais il semble prometteur pour nos structures. Grâce à la relation qui a

été donnée plus haut, nous pouvons calculer la concentration de phosphore de chaque puits des trois échantillons de la partie précédente. Les résultats sont rassemblés dans la figure IV.11 dont l'allure est proche de la figure IV.6. Des désaccords sont cependant visibles, une étude plus fine nécessiterait un étalonnage précis des débitmètres massiques.

2.2.3 L'inversion trous lourds - trous légers dans les puits de GaAsP

L'approche que nous avons suivie pour étudier les puits de GaAsP contraints en extension est la même que pour les puits de GaInAs. Les conditions de croissance et la composition du puits étant étalonnées, nous avons étudié une série de puits de différentes largeurs et de même composition (30 % de phosphore, soit un désaccord de l'ordre de 1 %). Nous présentons les résultats de deux échantillons : G960137 et G960138. Ils ont été conçus pour être compatibles avec la PCE (substrat conducteur, voir tableau IV.5). Ils ne comportent qu'un seul puits pour permettre d'identifier sans ambiguïté les différentes transitions optiques.

Tableau IV.5: Structure des échantillons G960137 et G960138. Pour ces deux échantillons, le GaAsP est déposé avec un mélange de gaz à 55 % de PH_3 et $T_s = 550^\circ C$. Sauf indication contraire, les couches sont non intentionnellement dopées.

G960137	G960138
100 Å GaAs	100 Å GaAs
500 Å $Ga_{0,67}Al_{0,33}As$	500 Å $Ga_{0,67}Al_{0,33}As$
100 Å $GaAs_{1-x}P_x$	50 Å $GaAs_{1-x}P_x$
500 Å $Ga_{0,67}Al_{0,33}As$	500 Å $Ga_{0,67}Al_{0,33}As$
500 Å $Ga_{0,67}Al_{0,33}As$ n+	500 Å $Ga_{0,67}Al_{0,33}As$ n+
Couche tampon GaAs n+	Couche tampon GaAs n+
Substrat GaAs n+	Substrat GaAs n+

Les spectres de PL à 10 K sont représentés figure IV.12 et figure IV.13. Les raies des puits sont très intenses à 1,755 eV (G960137, 100 Å) et à 1,786 eV (G960138, 50 Å). L'évolution en température des spectres de PL montre l'émergence d'un pic à plus haute énergie que le pic de la transition fondamentale. Il s'agit de la transition 11H que l'on voit apparaître grâce à l'excitation thermique des porteurs (comme pour les puits de GaInAs). La transition fondamentale est donc 11L. L'écart en énergie entre les deux raies vaut 51 meV pour le puits de 100 Å et 23 meV pour le puits de 50 Å. Le confinement

Figure IV.12: Spectres de photoluminescence de l'échantillon G960137 mesurés pour différentes températures de 10 à 290 K.

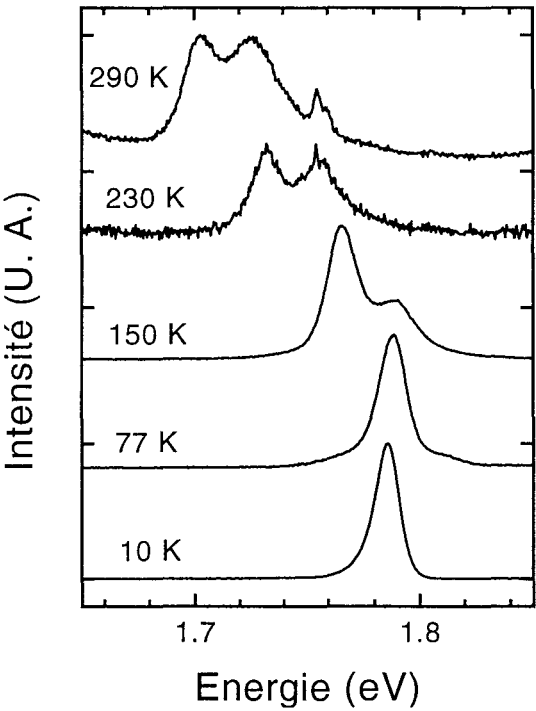
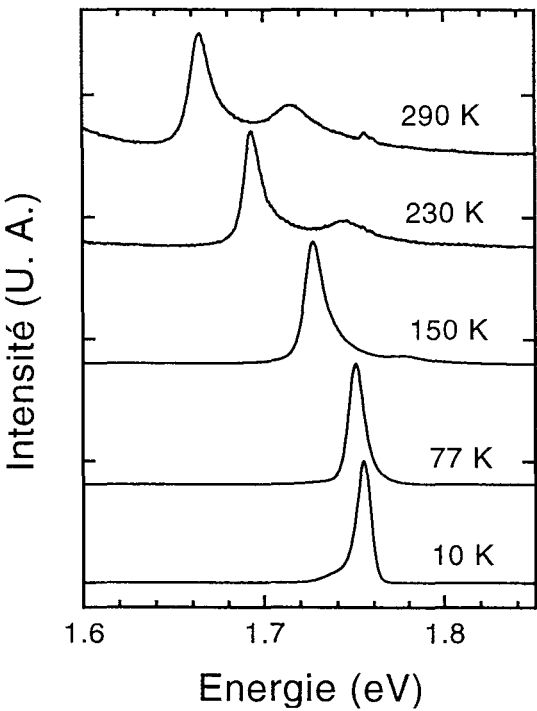
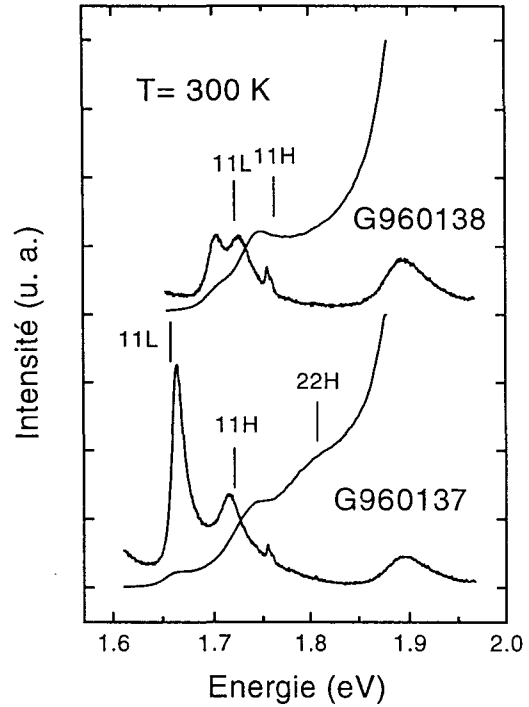


Figure IV.13: Spectres de photoluminescence de l'échantillon G960138 mesurés pour différentes températures de 10 à 290 K.

quantique réduit donc bien l'écart LH1-HH1. 11H apparaît dès 77K pour le puits de 50 Å et il devient très intense quand la température croît. L'intensité relative est par contre beaucoup plus faible pour la raie 11H du puits de 100 Å : il n'émerge que vers 150 K à cause de l'écart en énergie deux fois plus grand. La figure IV.14 représente les spectres de PL et de PCE des mêmes échantillons à température ambiante. Les deux

Figure IV.14: Spectres de PL et de PCE à température ambiante des échantillons G960137 et G960138. Les traits verticaux indiquent les énergies de transition théoriques.



transitions 11L et 11H sont également visibles sur les spectres de PCE. La différence de coefficient d'absorption entre les deux transitions confirme l'inversion LH1-HH1 (forces d'oscillateur). Toutefois, comme dans le cas du GaInAs, les décalages de Stokes sont très faibles pour 11L (< 10 meV), mais pour 11H, ils valent respectivement 30 meV et 22 meV pour les puits de 100 Å et 50 Å. L'écart LH1 - HH1 mesuré en PCE vaut donc environ 70 meV pour le puits de 100 Å et 45 meV pour le puits de 50 Å (écart entre bandes théorique : 75 meV). A nouveau, ces décalages montrent certaines imperfections des puits contraints en extension (fluctuations de contrainte ou de composition). La position et l'interprétation des différentes transitions sont relativement bien confirmées par les calculs effectués avec les paramètres des tableaux IV.1 et IV.6. Ils montrent que la transition faiblement marquée à environ 1,8 eV de l'échantillon G960137 est la transition 22H. Pour le puits de 50 Å, les énergies et l'écart LH1-HH1 mesurés sont plus faibles que ceux attendus. Nous rencontrerons à nouveau cet effet à la fin du chapitre. La remontée importante de photocourant visible vers 1,87 eV sur les spectres des deux échantillons

provient de l'absorption dans le matériau de barrière ($\text{Ga}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{As}$), cette transition est également visible sur le spectre de photoluminescence (pic à 1,9 eV).

Tableau IV.6: Paramètres des matériaux GaAs , GaP , $\text{Ga}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{As}$ et AlAs à basse température⁶.

Paramètre	GaAs	GaP	$\text{Ga}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{As}$	AlAs
E_{Γ} (eV)	1,515	2,608 ²⁶	1,994	3,13
Δ (eV)	0,340	0,082	0,318	0,275
m_e^*/m_0	0,067	0,0925	0,095	0,150
γ_1	6,85	4,05	5,72	3,45
γ_2	2,10	0,49	1,63	0,68
γ_3	2,90	1,25	2,36	1,29
E_v (eV)	0	-0,25	-0,158	-0,55

En conclusion, nous avons la confirmation de l'inversion trous lourds - trous légers dans les puits de GaAsP contraints en extension. Des écarts LH1 - HH1 aussi importants que dans le cas de puits GaInAs ont pu être obtenus (pour une même largeur et un même désaccord $\simeq 1\%$). Avant d'entreprendre la réalisation de diodes à effet tunnel résonnant basées sur ce matériau, nous avons réalisé quelques échantillons présentant des désaccords plus importants en vue d'augmenter l'écart LH1 - HH1.

2.2.4 Augmentation de l'écart trous lourds - trous légers

Les diagrammes de RHEED obtenus durant la croissance ne semblant pas catastrophiques même pour des pourcentages de PH_3 importants, nous avons réalisé un échantillon fortement contraint. Celui-ci (G960304) possède une structure identique à l'échantillon G960137. La seule différence se situe au niveau du puits GaAsP qui a été déposé à 550°C et avec 70 % de PH_3 . A 10 K (figure IV.15), la raie de PL qui s'est décalée vers les hautes énergies par rapport à G960137 ne semble pas s'être dégradée sensiblement (largeur à mi-hauteur : 11 meV). La formule IV.4 permet d'évaluer la concentration de phosphore grâce à l'énergie de PL qui vaut 1,827 eV. On obtient 43 % de phosphore, ce qui correspond à un désaccord de maille de plus de 1,5 %. La figure IV.16 représente les spectres de PL et de PCE de G960304 à température ambiante. L'écart LH1 - HH1 vaut 70 meV en PL et environ 100 meV en PCE. A notre connaissance ces valeurs sont les plus

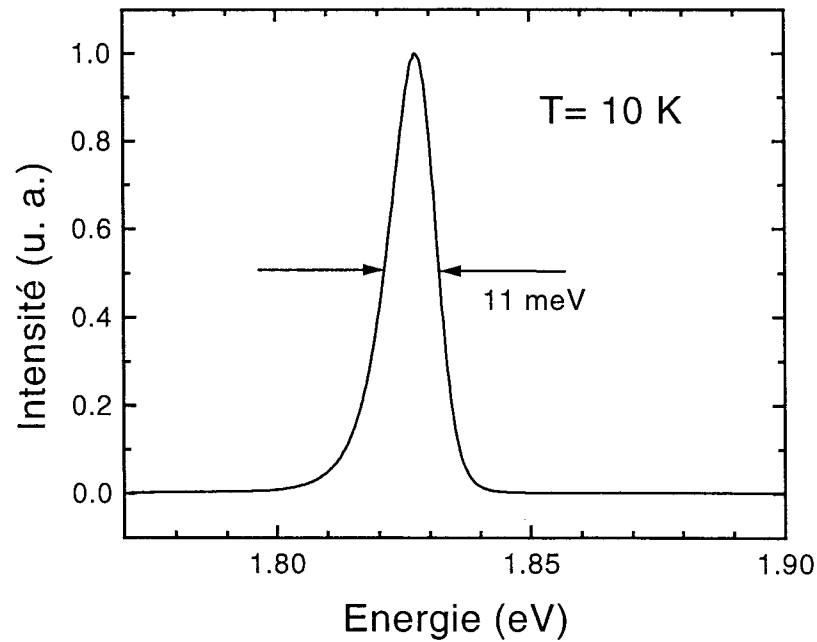
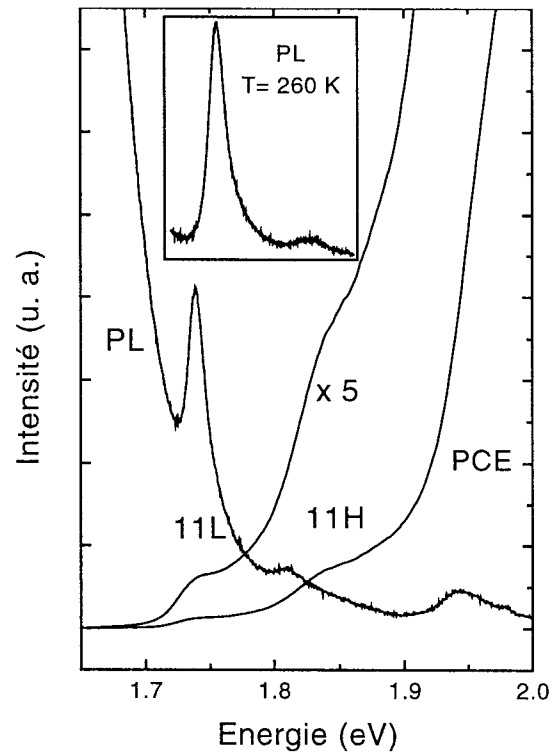


Figure IV.15: Spectre de PL à 10 K de l'échantillon G960304.

Figure IV.16: Spectres de PL et de PCE à température ambiante de l'échantillon G960304. Le spectre en encart a été mesuré à 260 K, température à laquelle on est moins gêné par la luminescence intense du GaAs.



importantes obtenues pour le système AlGaAs / GaAsP. Les décalages de Stokes sont $\simeq 10$ meV pour 11H et $\simeq 40$ meV pour 11L. Il n'y a pas de transition 22H observable, les niveaux HH2 et E2 sont sans doute trop proches de la bande de conduction et de la bande de valence du matériau de barrière.

Le matériau GaAsP semble donc tenir ses promesses. L'épitaxie en elle-même ne pose pas de problème particulier, les seules difficultés étant d'assurer une bonne reproductibilité des débits d'arsine et de phosphine et de la température du substrat. La reproductibilité atteinte est suffisante pour l'étude que nous nous sommes fixée, l'absence de problème "d'enterrement" rendant moins critique la composition du puits. La PL et la PCE ont montré l'inversion trous lourds - trous légers, des écarts LH1 - HH1 conséquents ont pu être obtenus (jusqu'à 100 meV). Nous allons donc aborder l'étude du transport vertical de trous dans de tels puits.

3 Transport de trous dans les doubles barrières AlAs / GaAsP / AlAs

3.1 CONCEPTION ET RÉALISATION DES DIODES

3.1.1 Choix technologiques

A la fin du chapitre précédent, nous avons soulevé un certain nombre de problèmes. Le problème de "l'enterrement" doit être réglé par l'utilisation du GaAsP. D'autre part la hauteur de barrière pourra être grandement augmentée par rapport à AlInAs grâce à l'utilisation d'AlAs (550 meV). Il reste à résoudre deux problèmes technologiques : les contacts ohmiques et le choix de la technologie (substrat semi-isolant ou conducteur ?).

Dans notre diode, le matériau d'émetteur et de collecteur est bien évidemment le GaAs, il n'y a donc aucune difficulté à utiliser un substrat de GaAs dopé $p+$. Cela simplifie considérablement la technologie : un seul niveau de masquage, pas de gravure critique... Et cela supprime également les problèmes de résistance d'accès.

Le choix du contact ohmique est plus problématique. Les contacts ohmiques utilisés au chapitre III ont été développés pour des composants optoélectroniques ou des transistors bipolaires à hétérojonction. Ils sont déposés sur des semiconducteurs à petite bande interdite et très fortement dopés : typiquement du GaInAs dopé à 10^{21} cm^{-3} . La séquence métallique Pt / Ti / Pt / Au est non diffusante, ces contacts fonctionnent grâce à l'effet tunnel (plus ou moins activé thermiquement) facilité par le fort dopage et la faible bande interdite du semiconducteur²⁷. Dans ce cas et à température ambiante, ce type de contact peut conduire à une excellente résistivité spécifique, mais il en va tout autrement lorsque l'on utilise ces contacts à basse température, sur des matériaux moins dopés et à plus grande bande interdite (GaAs).

Pour éviter ces problèmes, l'emploi de contacts ohmiques diffusants est recommandé. La plupart des contacts *p* publiés dans la littérature sont des alliages ou des séquences à base d'or et d'un élément diffusant qui est en même temps un dopant *p*. Des contacts ohmiques relativement bons ont été obtenus grâce à l'utilisation d'alliages AuBe et AuZn²⁸. Cependant ces alliages posent de nombreux problèmes. Des "effets mémoire" sont à craindre dans les bâtis de métallisation et les éléments dopants diffusent énormément lors du recuit. De ce point de vue, le béryllium est un peu plus avantageux, mais il est très toxique et en regard des quantités déposées dans un bâti de métallisation cela est réhabilitaire.

H. Fawaz et J. F. Thiéry, membres de l'équipe de G. Salmer à l'I.E.M.N., avaient rencontré le même type de problèmes pour la réalisation de transistors HIGFET à canal *p*²⁹. Ils ont développé et optimisé un contact ohmique diffusant Au / Mn / Ni / Au qui a donné de très faibles résistivités spécifiques sur GaAs et sur GaAlAs³⁰. Le manganèse est un dopant *p* peu utilisé à cause de son énergie d'ionisation supérieure à celle du béryllium et du zinc. Cependant il diffuse beaucoup moins et n'est pas toxique. Une fois recuit, les bonnes caractéristiques de ce contact persistent aux basses températures, comme l'ont montré des mesures sur des transistors HIGFET à 20 K²⁹. Nous avons utilisé ce contact ohmique dans toutes les diodes tunnel réalisées sur substrat de GaAs (voir la partie consacrée à la technologie, chapitre II). Il nous a donné entière satisfaction et s'est montré d'une stabilité exemplaire malgré les nombreux aller-retours entre 15 et 300 K.

3.1.2 Structure des diodes à effet tunnel résonnant

La démonstration de l'intérêt de la contrainte extensive impose d'avoir un élément de comparaison. Nous avons donc procédé de la même façon qu'au chapitre III en concevant une diode de "référence" non contrainte et une diode contrainte. La première a une structure très classique (voir chapitre I) : un émetteur et un collecteur en GaAs séparés par une double barrière AlAs / GaAs / AlAs (voir figure IV.17). La diode contrainte

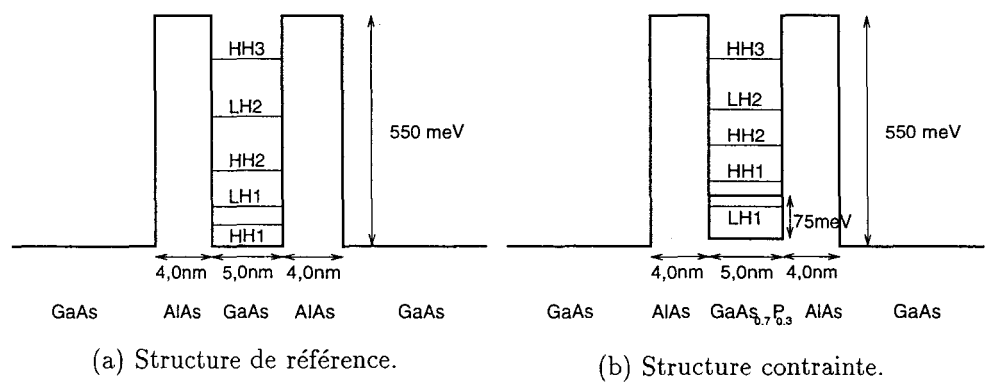


Figure IV.17: Profil de bande de valence des deux structures double barrière. L'axe vertical représente l'énergie des trous.

possède une structure identique, la seule différence se situe au niveau du matériau du puits quantique : GaAsP au lieu de GaAs. Pour les deux premiers échantillons (961025 et G961026, voir tableau IV.7), nous avons choisi des dimensions relativement standards pour la double barrière : largeur de puits 50 Å, largeur de barrière 40 Å. Nous avons vu dans la partie précédente que cette largeur de puits de GaAs_{0,7}P_{0,3} donne un écart LH1 - HH1 de 23 meV (PL) à 45 meV (PCE), le résultat du calcul des niveaux est donné dans le tableau IV.8. La largeur de barrière est suffisante pour permettre la résonance de niveaux d'indice élevé sans atteindre des densités de courant trop importantes. Les autres couches imposent un dopage *p* au Be progressif jusqu'au substrat d'une part et jusqu'au contact ohmique supérieur d'autre part. Il faut signaler qu'un dopage $p = 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ positionne le niveau de Fermi au sommet de la bande de valence de GaAs à basse température.

Remarque : dans les parties qui suivent, les caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ sont données en prenant comme convention le substrat *p+* à la masse (0 V).

Tableau IV.7: Structure des échantillons G961025 et G961026. Le GaAsP est déposé avec un mélange de gaz à 55 % de PH_3 et $T_s = 550^\circ C$.

Epaisseur (Å)	Matériau	dopage (cm^{-3})	
500	GaAs	$p = 10^{19}$	couche de contact
4000	GaAs	$p = 2 \cdot 10^{18}$	
1000	GaAs	$p = 10^{18}$	
1000	GaAs	$p = 5 \cdot 10^{17}$	
200	GaAs	n.i.d.	espaceur
40	AlAs	n.i.d.	barrière
50	GaAs (G961025) ou GaAs _{0,7} P _{0,3} (G961026)	n.i.d.	puits
40	AlAs	n.i.d.	barrière
200	GaAs	n.i.d.	espaceur
1000	GaAs	$p = 5 \cdot 10^{17}$	couche tampon
1000	GaAs	$p = 10^{18}$	
5000	GaAs	$p = 2 \cdot 10^{18}$	
	GaAs	$p+$	substrat

3.2 LA DIODE CONTRAINTE COMPARÉE À LA DIODE NON CONTRAINTE

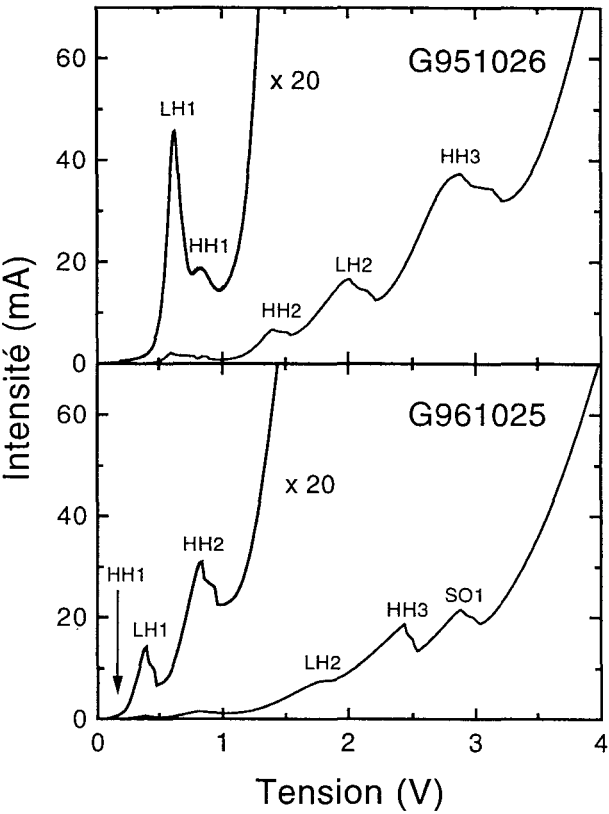
3.2.1 Mesures $I(V)$

La figure IV.18 représente les caractéristiques $I(V)$ à 15 K des deux échantillons décrits dans la partie précédente. Cinq résonances sont clairement visibles pour la diode non contrainte (G961025). Une sixième résonance à basse tension est visible uniquement sur la courbe de conductance (figure IV.19). Le tableau IV.9 résume la tension de résonance, la densité de courant au pic et le rapport J_p/J_v pour chaque résonance. Ces résultats sont comparables à ceux qui ont été publiés dans le système GaAs/AlAs (voir les références 31 et 32). Toutefois la densité de courant est ici supérieure d'un ordre de grandeur (les barrières sont plus fines). Le rapport J_p/J_v le plus important est obtenu pour la résonance LH1 (2,25). Les résonances présentant une RDN entraînent une mise en oscillation du circuit de mesure. Le système ne mesure que la moyenne temporelle du courant, il ne mesure plus la "véritable" courbe $I(V)$. Les plages de RDN ont ici une allure tout-à-fait caractéristique de mise en oscillation, elles sont séparées par des plages de RDP (résistance différentielle positive) où le circuit est de nouveau stable.

Tableau IV.8: Energie des niveaux de valence des puits de la diode de référence et de la diode contrainte. Les puits sont supposés isolés et l'origine des énergies a été prise au sommet de la bande de valence de GaAs. Les calculs ont été effectués avec les paramètres des tableaux IV.1 et IV.6. La discontinuité de bande de GaP a été obtenue par ajustement avec les mesures : $\Delta E_v(\text{GaP}/\text{GaAs})=0,25 \text{ eV}$ (voir la partie 3.2.1).

	GaAs 50 Å		GaAs _{0,7} P _{0,3} 50 Å	
N°	Niveau	Energie (meV)	Niveau	Energie (meV)
1	HH1	28	LH1	89
2	LH1	69	HH1	122
3	HH2	112	HH2	206
4	LH2	243	LH2	276
5	HH3	249	HH3	341
6	SO1	376	-	-

Figure IV.18: Caractéristiques $I(V)$ à 15 K des échantillons G961025 et G961026. Les diodes ont une section active de $90\times 90 \mu\text{m}^2$.



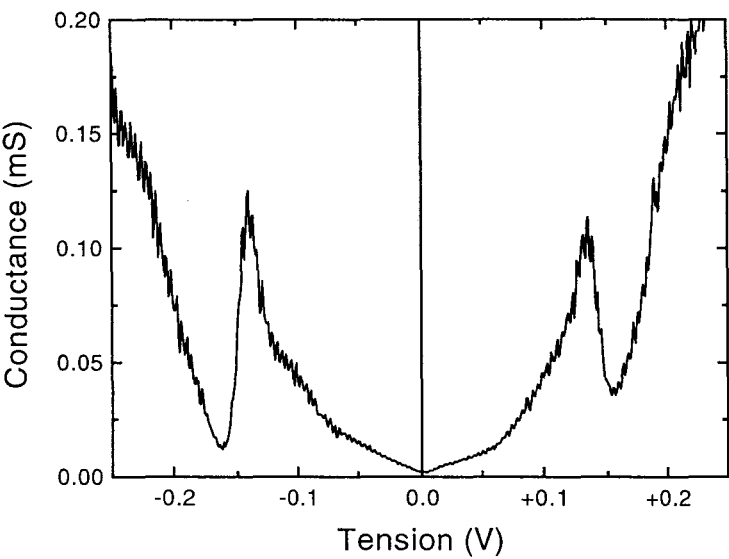


Figure IV.19: Détail de la caractéristique $G(V)$ à 15 K de G961025. On met en évidence la résonance HH1 à une tension $\approx 0,16$ V.

La caractéristique $I(V)$ de G961026 révèle cinq résonances. Des régimes d’instabilité complexes entre 0,6 et 0,8 V avaient laissé supposer plusieurs résonances dans cette plage (voir la partie 3.2.5 consacrée aux oscillations). Le détail de cette zone a donc été mesuré en stabilisant la diode grâce à une résistance “chip” de 47 Ω connectée en parallèle et le plus près possible de la diode. La caractéristique $I(V)$ de la diode a été extraite par calcul de la caractéristique $I(V)$ mesurée. Cette méthode stabilise bien la diode, mais n’est utilisable que pour les premières résonances car aux tensions élevées (> 3 V) la somme du courant de la diode et du courant dérivé par la résistance devient trop importante pour l’appareil de mesure. Cette mesure a permis de mettre en évidence deux résonances. La première assez aiguë présente un rapport J_p/J_v égal à 3,4; pour la deuxième, on a

Tableau IV.9: Caractéristiques des différentes résonances mesurées sur les échantillons G961025 et G961026 à 15K.

N°	G961025				G961026			
	Rés.	U_p (V)	J_p (A/cm ²)	J_p/J_v	Rés.	U_p (V)	J_p (A/cm ²)	J_p/J_v
1	HH1	0,16	0,37	< 1	LH1	0,63	27,7	3,36
2	LH1	0,40	9,1	2,25	HH1 ?	0,85	10,9	1,32
3	HH2	0,84	19,3	1,40	HH2	1,45	84	1,26
4	LH2	1,81	93	1,00	LH2	2,06	203	1,34
5	HH3	2,46	236	1,46	HH3	2,88	461	1,17
6	SO1	2,89	269	1,16				

$J_p/J_v = 1,3.$

Afin d'attribuer une sous-bande à chaque résonance et de la même façon que pour les diodes AlInAs/GaInAs, nous avons tracé une courbe de corrélation entre les énergies des niveaux des puits calculées dans la partie précédente et les tensions de résonances (voir figure IV.20). En première approximation, une simple dépendance linéaire décrit bien la

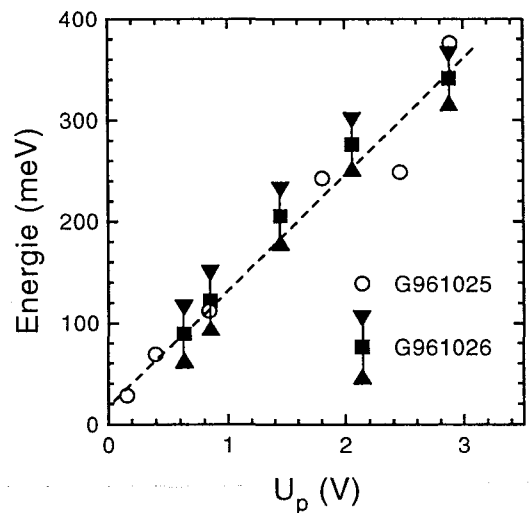


Figure IV.20: Corrélation entre les énergies des niveaux des puits calculées et les tensions de résonances mesurées pour les échantillons G961025 et G961026.

relation énergie - tension. Les résonances sont celles prévues par la théorie. Le calcul des niveaux du puits non contraint ne comporte aucun paramètre ajustable. Par contre la discontinuité de GaP par rapport à GaAs étant assez mal connue (voir 1.2.2), nous l'avons ajustée afin de superposer les deux droites de régression. En effet les deux structures sont identiques du point de vue des épaisseurs de matériaux et des dopages, la seule différence se trouve au niveau du matériau du puits. La relation énergie - tension ("bras de levier") doit donc être la même. Nous avons trouvé $\Delta E_v(\text{GaP/GaAs})=0,25\pm0,10$ eV. La précision n'est pas bonne car le paramètre joue peu sur les énergies (le puits ne contient que 30 % de phosphore). Cette valeur est néanmoins compatible avec les meilleures estimations citées au 1.2.2. La figure IV.20 montre aussi que la petite résonance située dans la vallée de LH1 de G961026 pourrait bien correspondre à HH1.

En résumé, on constate l'inversion LH1-HH1 dans les diodes à effet tunnel à puits contraint en extension. Le niveau LH1 est fondamental et on a l'amélioration attendue : comparé à la résonance LH1 de la diode non contrainte, le courant au pic est multiplié

par 3 et le rapport J_p/J_v par 1,5. La résonance HH1 n'est toutefois probablement pas encore assez éloignée pour éliminer les effets de mélange. Néanmoins on peut expliquer l'augmentation du courant pic en considérant que dans une diode non contrainte, les trous résonnant avec le niveau LH1 peuvent subir une relaxation vers le niveau HH1 en émettant un phonon optique car l'écart LH1 - HH1 vaut théoriquement 41 meV ce qui est proche de $\hbar\omega_{LO}$ (35,4 meV pour GaAs). Les porteurs sont ensuite piégés assez longtemps sur ce niveau (effet tunnel séquentiel, chapitre I). Ce processus, assez efficace dans les diodes non contraintes, n'est plus possible dans une structure où LH1 et HH1 sont inversés. L'augmentation de J_p/J_v est plus délicate à expliquer sans modèle théorique complet. Cependant l'examen de la caractéristique $I(V)$ de la diode non contrainte montre que les montées de courant de HH2 et HH3 et le courant de vallée de HH1 diminuent le rapport J_p/J_v de LH1. Dans la diode contrainte, on "repousse" les résonances de trous lourds vers des tensions plus élevées ce qui diminue ces courants "parasites". On voit donc qu'un puits contraint en extension pour une diode de type p permet de s'approcher de la situation rencontrée dans une diode à effet tunnel résonnant de type n . Toutefois l'identification et le rôle de la résonance HH1 dans cette diode ne sont pas encore tout à fait éclaircis.

3.2.2 Symétrie des $I(V)$ et mesures à température ambiante

Dans la partie précédente, nous n'avons pas discuté de la symétrie des caractéristiques $I(V)$ (nous les avons tracées uniquement pour $V > 0$). Les structures nominales étant symétriques nous nous attendions à mesurer des caractéristiques $I(V)$ symétriques. Pour bien mettre en évidence toute assymétrie, nous avons tracé $|I|$ en fonction de $|V|$ (voir figure IV.21). Dans le cas de la diode non contrainte, seule une légère assymétrie est observée ($\simeq 16$ % de courant en plus pour $V < 0$ et à forte tension). Elle peut être attribuée à une petite différence de dopage entre les deux zones d'accès à la structure quantique. La diode contrainte est par contre très assymétrique ($\simeq 50$ % de courant en plus pour $V < 0$) alors que rien n'indique que le dopage soit plus assymétrique dans cette diode (mêmes conditions de croissance, etc...). En analysant de près les premières résonances (0,6 à 1,0 V), on s'aperçoit qu'il y a même une différence qualitative entre les deux sens de polarisation : trois résonances sont discernables entre -1,0 et -0,6 V. Ce fait est assez troublant car aucun autre niveau du puits ne peut théoriquement résonner à ces tensions.

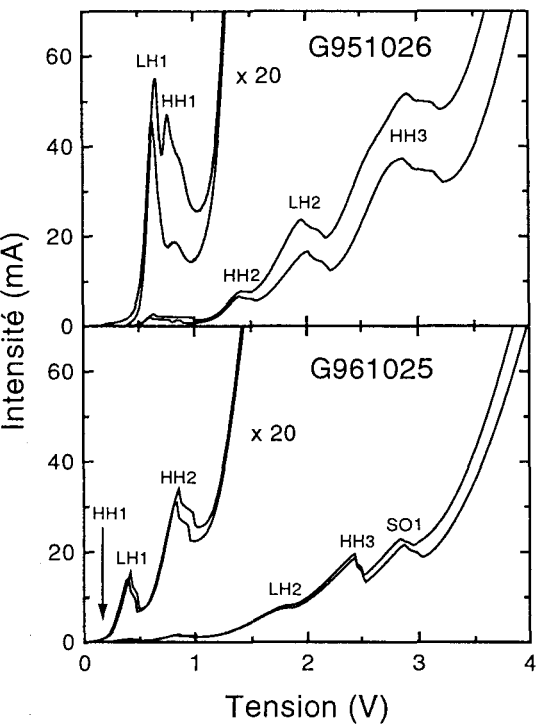


Figure IV.21: $|I|$ en fonction de $|V|$ pour les échantillons G961025 et G961026 à 15K. Les diodes ont une section active de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$.

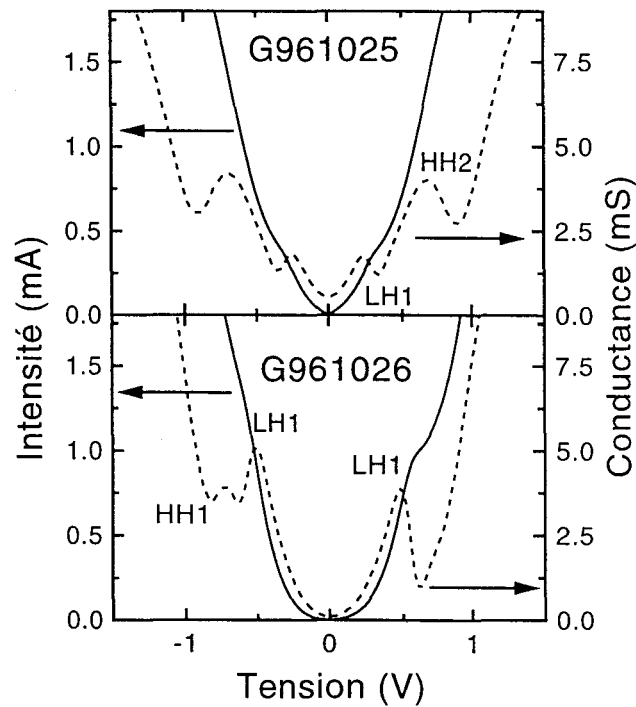


Figure IV.22: Caractéristiques $|I|$ en fonction de V et $G(V)$ à 300 K des échantillons G961025 et G961026. Les diodes ont une section active de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$.

La figure IV.22 représente la caractéristique $I(V)$ ainsi que la conductance à température ambiante des deux diodes. Pour la diode non contrainte on observe uniquement des changements de pente dans le $I(V)$, par contre la résonance LH1 de la diode contrainte est encore fortement marquée pour $V > 0$. La figure IV.23 représente l'évolution du rapport J_p/J_v des résonances LH1 des deux diodes en fonction de la température. Pour la diode non contrainte la RDN disparaît à 200 K, ce qui est une valeur très bonne comparée à celles données dans la littérature. Pour la diode contrainte, on constate que l'on conserve un rapport important pour des températures relativement "élevées" (> 80 K), la RDN disparaît à environ 250 K.

La figure IV.22 met également en évidence une fois de plus l'asymétrie prononcée du $I(V)$ de la diode contrainte autour de LH1 alors que celui de la diode non-contrainte semble presque parfaitement symétrique. Le "pic inconnu" n'est donc pas lié à un effet "à faible énergie" qui n'apparaîtrait qu'à basse température. Cette asymétrie subsiste à

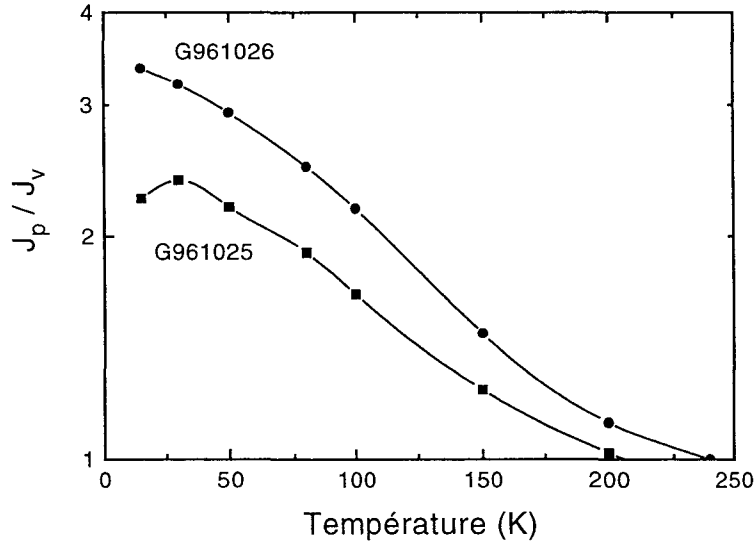


Figure IV.23: Variation du rapport J_p/J_v en fonction de la température pour les échantillons G961025 et G961026.

température ambiante. Pour identifier les différentes résonances situées autour de la résonance LH1 de la diode contrainte nous avons réalisé des expériences de magnéto-transport.

3.2.3 Résultats de magnéto-transport

Dans le chapitre I, nous avons vu que les expériences de magnéto-transport dans les diodes tunnel (“magnetotunneling”) ont permis de mettre en évidence beaucoup de phénomènes et d’affiner la compréhension de la bande de valence. Un des aspects les plus intéressants est la possibilité “d’explorer” la zone de Brillouin et de déterminer les diagrammes de dispersion des niveaux du puits. Cette expérience doit permettre d’identifier sans ambiguïté les différentes résonances du puits par comparaison avec les diagrammes de dispersion calculés.

Lorsque l’on a $\mathbf{B} \perp \mathbf{J}$, la force de Lorentz donne aux porteurs une quantité de mouvement transverse durant le processus tunnel :

$$k_{//} = \frac{eB}{\hbar} \Delta s \quad (\text{IV.5})$$

Δs est la distance moyenne séparant les états liés de la zone d’accumulation et les états liés du puits. Les tensions de résonances se décalent en fonction de B et on peut

établir une relation entre $E(k_{//})$ et $V_{pic}(B)$. La relation entre E et V_{pic} est donnée par le coefficient de “bras de levier” (pente des droites de la figure IV.20). La relation entre $k_{//}$ et B est donnée par l'équation ci-dessus. Il faut cependant évaluer Δs (voir la figure IV.24), on a :

$$\Delta s = \lambda + b_e + w/2 \tag{IV.6}$$

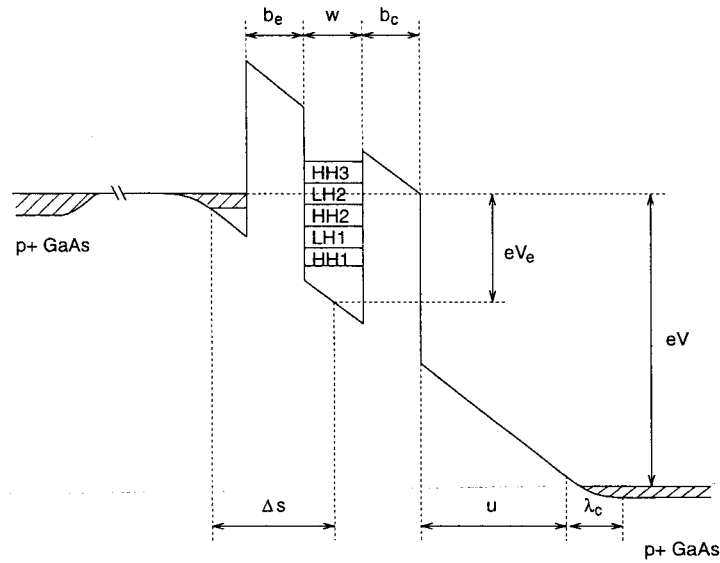


Figure IV.24: Profil de la bande de valence de la diode à effet tunnel résonnant polarisée par une tension V .

b_e est la largeur de la barrière, w la largeur du puits et λ est la distance moyenne séparant les états quasi-liés de la zone d'accumulation de la barrière. Dans notre type de structure, elle a été estimée grâce au modèle de Fang et Howard à $50 \text{ \AA}^{31}$. On a donc $\Delta s = 115 \text{ \AA}$ soit $k_{//}/B = 1,75.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}.T^{-1}$. Une expérience de 0 à 15 T permet donc “d'explorer” 5 % de la zone de Brillouin, ce qui n'est pas énorme mais permet déjà une comparaison significative avec les calculs. Nous ne visualiserons pas les anti-croisements qui se forment généralement plus loin dans la zone de Brillouin.

Les mesures sous champ magnétique ont été faites au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses du C.N.R.S. à Grenoble en collaboration avec J.-C. Portal et son équipe (notamment P. Gassot et D. K. Maude). Les échantillons ont été placés dans un aimant supraconducteur OXFORD INSTRUMENTS (voir figure IV.25) capable de créer un champ magnétique variable de 0 à 15 T, dans un cryostat à hélium liquide.

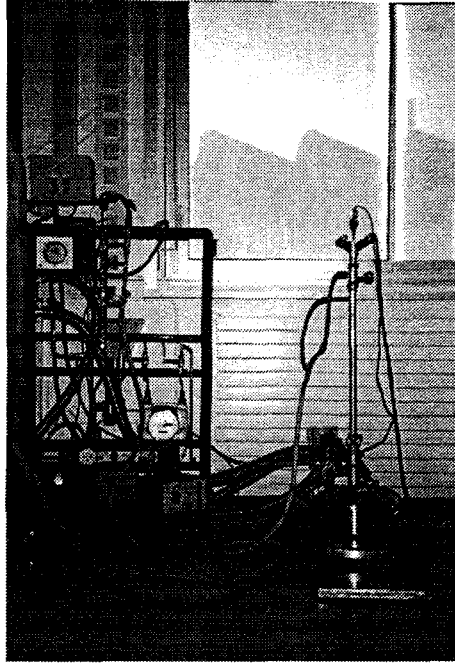


Figure IV.25: Photographie de l'aimant supraconducteur OXFORD INSTRUMENTS. On voit ici le sommet de cet aimant, la partie inférieure se trouvant dans la pièce du dessous. Dans celui-ci est introduit l'insert à l'extrémité duquel sont placés les échantillons. Un système de pompage annexe permet de recycler l'hélium.

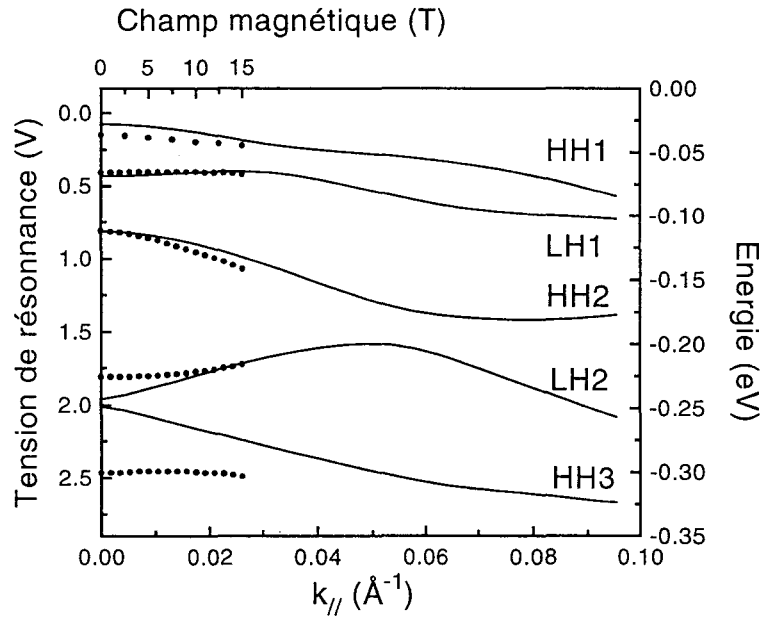


Figure IV.26: Diagrammes de dispersion mesurés (symboles) et calculés (courbes) pour l'échantillon G960125 à 4K.

Les diagrammes de dispersion mesurés et calculés pour G961025 sont représentés sur la figure IV.26. Il n'y a pas de surprise, à nouveau les résultats sont proches de ceux obtenus dans la référence 31. Remarquons que la masse effective dans la sous-bande HH1 est plus faible que dans la sous-bande LH1 (celle-ci est quasiment plate). Cette expérience met en évidence l'inversion des masses dans le plan des couches signalée au chapitre I. On observe également une sous-bande ayant une masse effective négative (LH2, voir chapitre I). L'accord le moins bon est obtenu pour la sous-bande d'indice le plus élevé accessible à la mesure (HH3).

La figure IV.27 représente l'évolution du $I(V)$ et du $G(V)$ de G961026 pour $V > 0$. En regardant attentivement la dérivée on aperçoit une résonance (notée β) qui se déplace vers les tensions plus élevées lorsque le champ augmente. A 15 T, la résonance β est quasiment indiscernable de la résonance γ que nous avons interprétée comme étant HH1 jusqu'à présent. La résonance α (LH1) ne se déplace absolument pas avec le champ ce qui est compatible avec la dispersion quasi-inexistante de la sous-bande LH1. La diminution du courant pic lorsque le champ magnétique augmente est due à l'augmentation de la hauteur de barrière consécutive à l'accroissement de la quantité de mouvement transverse. La résonance γ ne se déplace pas non plus avec le champ, cela laisse penser qu'elle est associée à LH1.

La figure IV.28 représente l'évolution du $I(V)$ et du $G(V)$ de G961026 pour $V < 0$. On constate que c'est également la résonance β qui se déplace alors que α et γ ne se décalent pas. Si on compare la figure IV.27 et la figure IV.28, on remarque une grande asymétrie du courant et de la tension pic de la résonance β . Pourtant, l'évolution en champ magnétique nous montre qu'il s'agit bien d'une résonance sur un même niveau. Par contre, la symétrie du courant et de la tension pic de α et γ est meilleure. La différence de tension de résonance entre α et γ est identique dans les deux sens de polarisation (0,22 V). Nous pensons que γ peut être une résonance due à un effet tunnel inélastique sur le niveau LH1 assisté par l'émission d'un phonon optique. Ce type de résonance a été largement étudié sur les diodes de type n^{33-35} , mais n'a jamais été observé à notre connaissance dans des diodes de type p . Ce processus provoque l'apparition d'une résonance "arrondie" caractéristique de l'effet tunnel inélastique à une tension plus élevée que la résonance principale produite par l'effet tunnel élastique (voir figure IV.29). Ces deux résonances sont séparées par la quantité $\hbar\omega_{LO}$, soit pour un mode de phonon GaAs 35,4 meV et pour un mode AlAs 50,1 meV. Or lorsque l'on applique le coefficient de "bras de levier" on trouve une séparation en énergie de 25 meV. Ce coefficient a été déterminé par régression linéaire sur l'ensemble

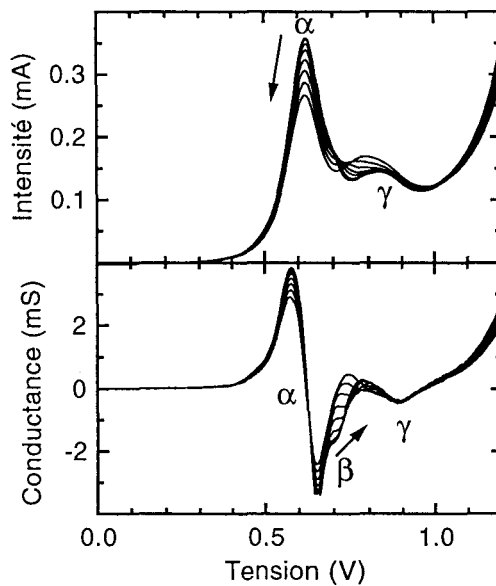


Figure IV.27: Evolution des caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ pour $V > 0$ de G961026 en fonction du champ magnétique à 4 K. La section de la diode est de $45 \times 45 \mu\text{m}^2$. Le champ magnétique varie de 0 à 14 T avec un pas de 2 T. Les flèches indiquent l'évolution des résonances pour un champ magnétique croissant.

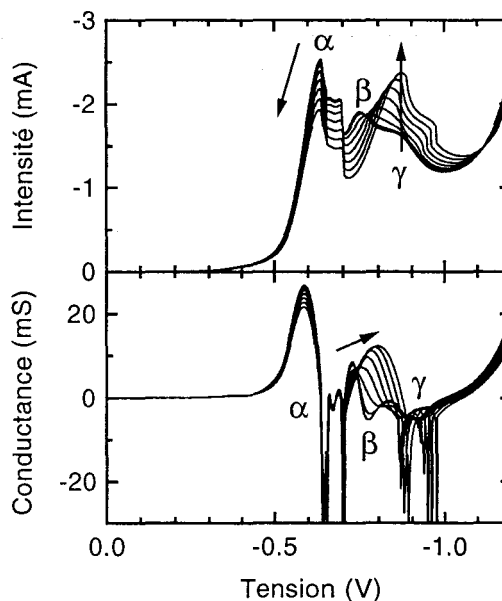


Figure IV.28: Evolution des caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ pour $V < 0$ de G961026 en fonction du champ magnétique à 4 K. La section de la diode est de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$. Pour des raisons expérimentales la section de la diode est donc plus grande que dans le cas de la figure IV.27. Cela la rend plus instable, d'où les zones d'oscillation de relaxation très marquées pour α et γ. Le champ magnétique varie de 0 à 14 T avec un pas de 2 T. Les flèches indiquent l'évolution des résonances pour un champ magnétique croissant.

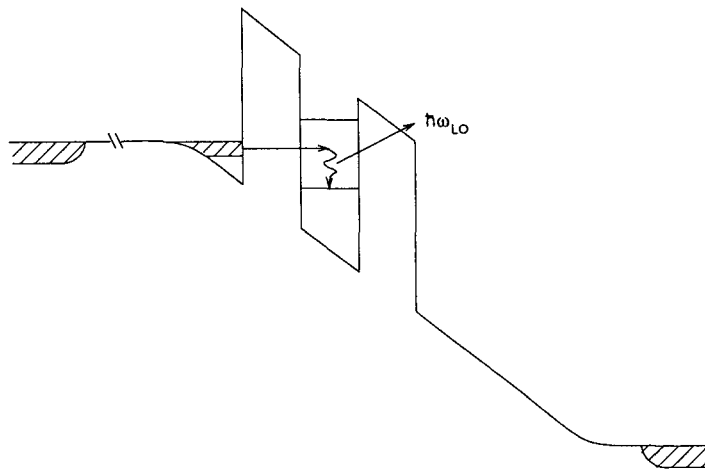


Figure IV.29: Schéma représentant l'effet tunnel inélastique assisté par l'émission d'un phonon optique.

des résonances, mais il est possible qu'il soit plus élevé aux tensions faibles (variation de la longueur d'écrantage λ_c dans la zone collectrice). Nous avons donc effectué une autre expérience pour tenter de confirmer l'existence de l'effet tunnel inélastique assisté par phonon dans notre diode contrainte.

Nous avons soumis la diode à un champ $\mathbf{B} // \mathbf{J}$. Cette disposition provoque la formation de niveaux de Landau dans la zone d'accumulation et dans le puits. Dans les diodes de type n , le champ magnétique renforce l'amplitude du pic d'effet tunnel inélastique et le subdivise en plusieurs résonances séparées en énergie de la quantité $\hbar\omega_c$ avec $\omega_c = eB/m_{||}^*$ ³⁴. Dans notre cas, l'application d'un champ magnétique de 15 T ne modifia pourtant pas de manière claire la résonance γ . En appliquant la théorie ci-dessus à la bande de valence (ce qui est sans doute une approximation), on s'aperçoit que les faibles dispersions de la sous-bande HH1 de la zone d'accumulation et de la sous-bande LH1 du puits conduisent à envisager un champ magnétique au moins 10 fois supérieur pour avoir les mêmes effets que dans une diode de type n . Cela laisse peu d'espoir, mais des mesures jusqu'à des champs de l'ordre de 40 T pourraient donner des indications.

La figure IV.30 représente les diagrammes de dispersion mesurés (symboles) et calculés pour la structure nominale de G961026 (courbe continue). L'accord est bon pour LH1 et HH3 mais on remarque un décalage des niveaux HH1, HH2 et LH2 (qui était déjà visible sur la figure IV.20). La courbure des bandes est néanmoins en accord avec la mesure pour tous les niveaux. La principale interrogation qui subsiste est : quelle est l'origine de l'assymétrie importante observée sur la résonance HH1 ?

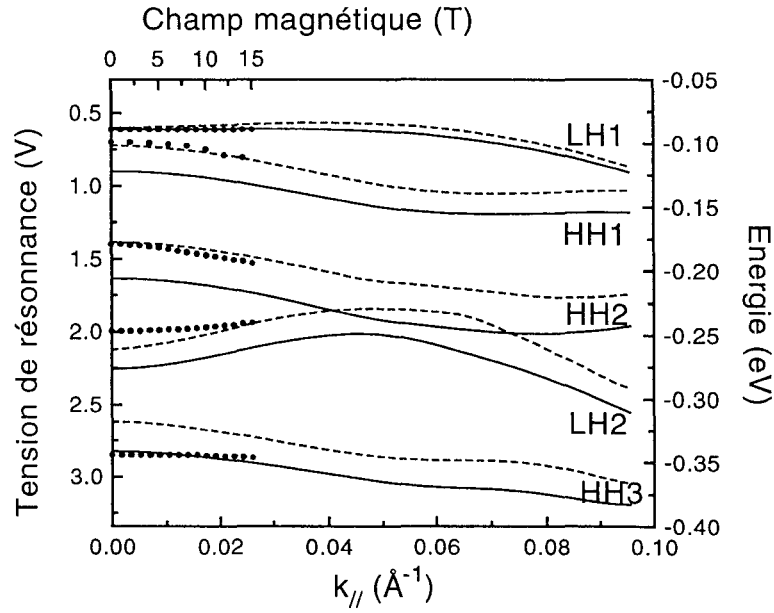


Figure IV.30: Diagrammes de dispersion mesurés (symboles) et calculés (courbes) du puits de G961026 à 4K. La courbe continue a été calculée pour le puits nominal (50 Å de $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$), la courbe pointillée, pour le puits "réel" (12 Å de GaAs et 38 Å de $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$).

3.2.4 Interprétation de l'asymétrie de la diode contrainte

L'asymétrie constatée dans l'échantillon G961026 est liée d'une manière ou d'une autre à la présence de phosphore dans le puits car c'est la seule différence avec G961025 qui est symétrique. X. Wallart et O. Dehaese de l'I.E.M.N. ont étudié les problèmes liés aux interfaces As-P élaborées par EJM^{36,37}. Ils ont en particulier étudié par spectroscopie de photoélectrons le cas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ déposé sur GaAs. A l'interface, il est apparu que les mécanismes "physiques" de ségrégation jouaient un rôle relativement négligeable (1 monocouche) dans l'échange As-P aux températures de croissance qui nous intéressent ici. Par contre ils ont mis en évidence un effet beaucoup plus important jouant sur 3 à 4 monocouches provenant de la cellule de craquage. La croissance nécessite à l'interface la commutation des éléments III et des éléments V. Le cache de la cellule classique d'In s'ouvre pratiquement instantanément, les électro-vannes des gaz sont commutées mais il semble que la cellule de craquage "accumule" un peu d'éléments V non pompables. Cela signifie dans notre exemple qu'on aura le dépôt de quelques monocouches de GaInAs à l'interface avant de déposer le GaInP. Bien sûr, tout n'est pas aussi tranché, il y a une phase où un mélange As-P sort de la cellule de craquage mais le profil exact de concentration est assez difficile à obtenir. Dans ce qui suit nous ferons donc l'hypothèse simplificatrice qu'il y a seulement un retard des flux d'éléments V sans mélange As-P.

Cet effet de “retard à la commutation” est bien sûr indépendant du matériau. Nous devons donc avoir le même problème avec GaAsP. Il ne pouvait pas apparaître lors des mesures de DRX car dans les superréseaux GaAs / GaAsP on ne commute que l'élément V. Par contre dès que l'on a des barrières de GaAlAs ou d'AlAs de part et d'autre d'un puits de GaAsP on doit avoir la formation de quelques monocouches de GaAs avant le puits et de quelques monocouches de GaAlAsP ou d'AlAsP après le puits. Ces dernières sont relativement peu gênantes car il s'agit de matériaux de grande bande interdite (barrières). Les monocouches de GaAs forment un puits assez profond et étroit pour les électrons et les trous lourds. Le calcul des énergies de ce puits asymétrique et la comparaison avec le puits nominal montrent que les niveaux sont peu affectés tant que le puits est large (100 Å) et les barrières hautes (33 % d'Al). On constate seulement une petite diminution de l'énergie de confinement de HH1. Mais lorsque l'on réduit la largeur du puits, l'écart peut devenir important (figure IV.14). Le même type d'effet est sans doute à l'origine de nos problèmes aux interfaces GaInAs / InP (chapitre III).

Quelles sont les conséquences pour notre diode tunnel ? La hauteur de barrière est importante (AlAs), mais la largeur du puits est faible (50 Å). Les trois ou quatre monocouches de GaAs “piègent” donc proportionnellement une grande partie de la fonction enveloppe de HH1. Cela diminue l'énergie de confinement de ce niveau. D'après les calculs, il semble que le niveau soit “affleurant” sur le bord du puits. Le maximum de probabilité de présence est lui fortement décalé vers le puits de GaAs (voir figure IV.31). Les niveaux HH2 et HH3 sont également décalés en énergie. On n'a pratiquement pas de décalage pour LH1 et LH2 car le profil de potentiel est peu perturbé pour la bande LH.

Si on considère la diode polarisée à la résonance HH1 (figure IV.31), on s'aperçoit que le décalage du maximum de probabilité de présence impose un coefficient de “bras de levier” différent pour chaque sens de polarisation. La tension pic de HH1 sera donc plus élevée pour $V < 0$ ce qui est en accord avec l'expérience (voir la figure IV.21). On peut également expliquer qualitativement la différence de densité de courant. Il a été montré à de nombreuses reprises que dans les diodes à double barrière le courant est surtout imposé par la première barrière rencontrée par les porteurs³⁸. Lorsqu'on a $V > 0$, la fonction enveloppe associée à HH1 est évanescence dans le puits de GaAsP, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on a $V < 0$. De plus, la hauteur de barrière est augmentée par les quelques monocouches d'AlAsP. La première barrière est donc “plus épaisse” (et plus haute) pour $V > 0$ et on a donc moins de courant que dans l'autre sens de polarisation. Les autres résonances (LH1, HH2...) ne sont par contre que très peu dissymétriques.

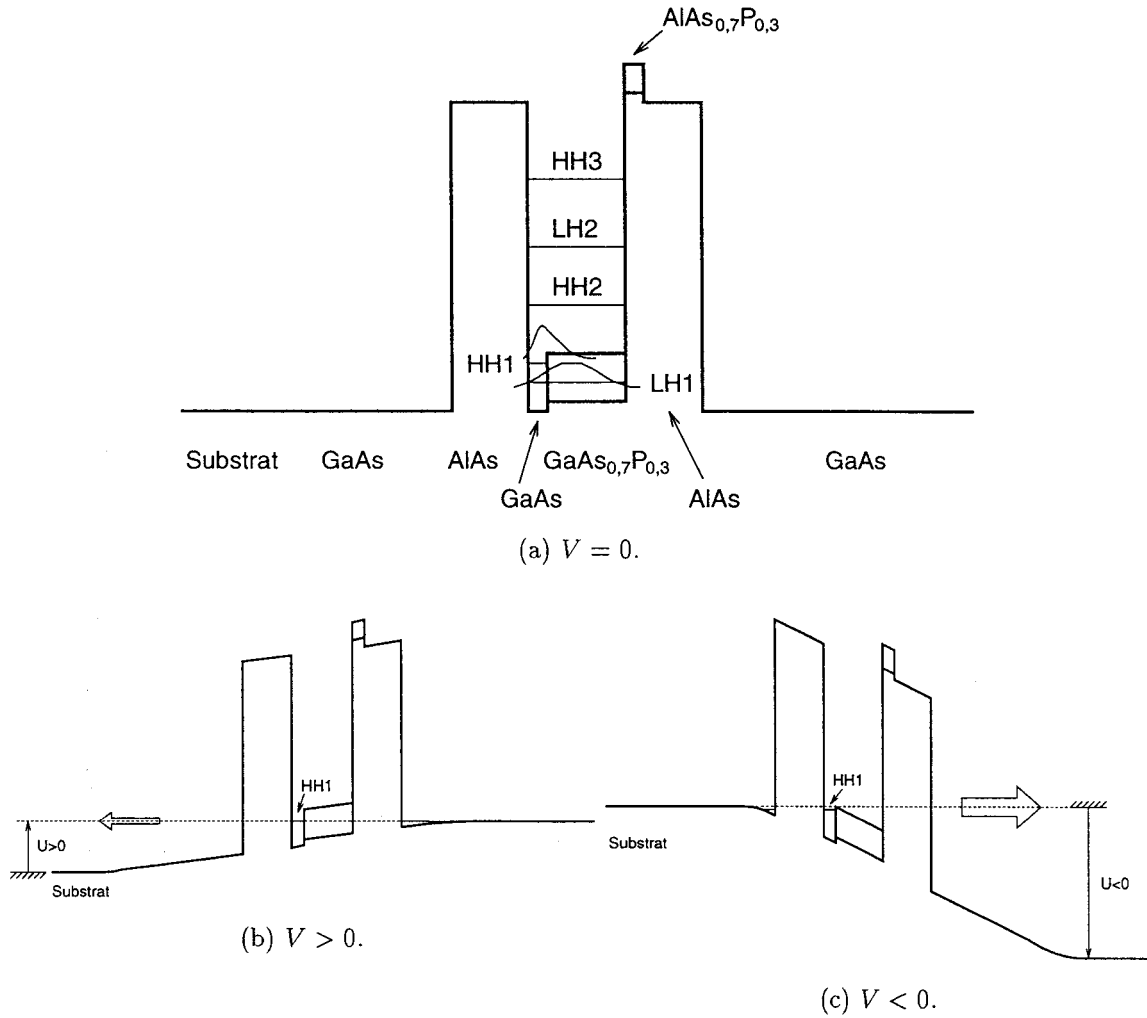


Figure IV.31: Profil de bandes "réel" d'une double barrière AlAs / GaAs_{0,7}P_{0,3} / AlAs (a). On a également représenté la diode polarisée à la résonance HH1 pour $V > 0$ (b) et $V < 0$ (c).

Nous avons effectué un calcul du diagramme de dispersion du puits "perturbé" par 4 monocouches de GaAs. L'accord avec les mesures est bien meilleur (figure IV.30). On remarque en particulier une diminution de l'énergie de confinement de HH1, alors que LH1 n'est quasiment pas affecté. L'accord le moins bon est comme, dans le cas de la diode non contrainte, pour la sous-bande HH3.

L'origine de l'assymétrie est donc éclaircie. Nous avons réalisé une série d'échantillons en vue de corriger cette assymétrie et d'améliorer les performances des diodes contraintes. Avant d'aborder cette étude nous allons discuter de quelques particularités "électriques" de G961026.

3.2.5 Oscillations

Nous avons vu que les diodes de type p présentent des instabilités à l'instar de leur équivalent de type n . Nous ne nous attendions pas à observer des phénomènes d'oscillation différents car la nature de la RDN est la même dans les deux cas. Des phénomènes qui n'ont pas été décrits à notre connaissance pour des diodes de type n ont pourtant été observés dans la diode contrainte. Ces phénomènes ont pour base des oscillations de relaxation, quelques rappels sur les oscillations de relaxation dans les diodes tunnel sont donnés dans l'annexe II.

Lors des premières mesures sur l'échantillon G961026 nous avons remarqué des régimes d'oscillation complexes dans les plages de tensions proches de la résonance LH1. La figure IV.32 représente la caractéristique $I(V)$ de la diode non stabilisée pour $V > 0$. On observe

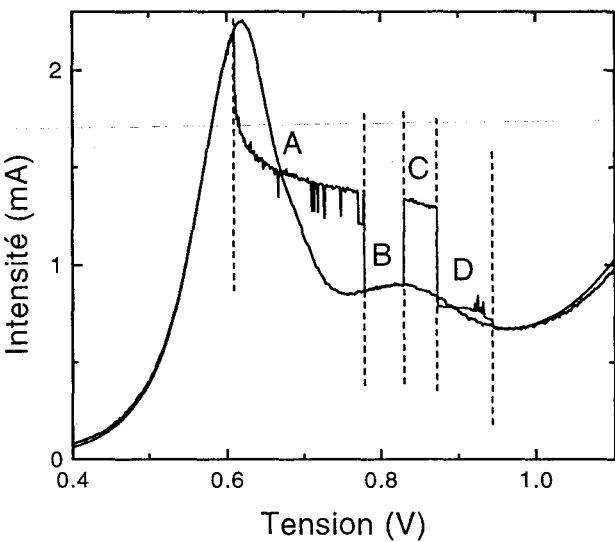
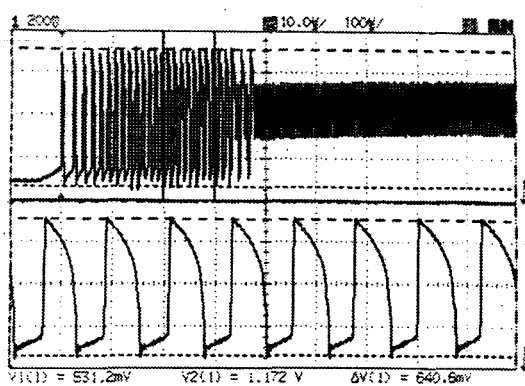


Figure IV.32: Caractéristiques $I(V)$ de G961026 à 15 K. La partie représentée se trouve dans la plage de tension de la résonance LH1 pour $V > 0$. La diode n'est pas stabilisée. On a également représenté la caractéristique $I(V)$ de la diode stabilisée. La section de la diode est de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$.

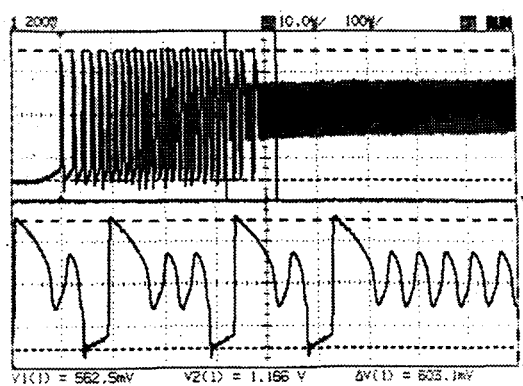
la résonance LH1 ainsi que la résonance notée γ dans la partie 3.2.3. Pour une tension proche de la résonance LH1, on observe une zone d'oscillation de relaxation notée A. Si on augmente la tension, le circuit redevient stable dans la RDP de la résonance γ (zone B). Le circuit redevient de nouveau instable dans la RDN (zone C). Si on continue d'augmenter la tension, une discontinuité brutale du courant montre un changement de régime (zone

D). Cependant le circuit n'est pas redevenu stable, il ne redevient stable que pour une tension de l'ordre de 0,95 V.

Dans les zones A et C, les oscillations de relaxations observées à l'oscilloscope ont une allure tout à fait classique, le cycle de relaxation parcouru est un "grand" cycle (voir figure IV.35) à une fréquence d'environ 80 kHz. La valeur moyenne du courant confirme cette interprétation. Dans la zone D, il y a toujours oscillation, mais la valeur moyenne du courant montre que c'est un "petit" cycle de relaxation (centré sur γ) qui est parcouru à une fréquence d'environ 170 kHz. En moyenne, il est vrai que c'est le petit cycle qui est parcouru le plus longtemps, mais une étude à l'oscilloscope a montré que, lorsque la diode est polarisée à $E = 0,92$ V, le régime d'oscillation est complexe. L'oscillation sur le petit cycle s'arrête de temps en temps. Après une courte période sans oscillation, le grand cycle est parcouru pendant quelques dizaines de périodes avant de céder la place de nouveau au petit cycle. Le passage de l'un à l'autre se fait sur plusieurs périodes de manière chaotique (voir figure IV.33), il en est de même pour l'arrêt de l'oscillation sur le petit cycle. Nous avons simulé l'établissement des oscillations de relaxation dans cette diode



(a) Oscillation sur le grand cycle.



(b) Passage du grand cycle au petit cycle.

Figure IV.33: Ces deux mesures à l'oscilloscope montrent l'établissement de l'oscillation de relaxation dans G961026 à 15 K et pour $E = 0,92$ V (diode $90 \times 90 \mu\text{m}^2$). La courbe du haut représente la tension aux bornes de la diode sur une grande échelle de temps (100 $\mu\text{s}/\text{div}$). La courbe du bas représente un agrandissement à 10 $\mu\text{s}/\text{div}$. de la zone comprise entre les deux barres verticales. On peut ainsi mettre en évidence l'oscillation sur le grand cycle (a) et le passage du grand cycle au petit cycle (b).

en utilisant l'équation différentielle non-linéaire de l'annexe II. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.34 et IV.35. La première montre que la forme des oscillations simulées est proche de celle mesurée à l'oscilloscope. Selon que la tension de polarisation

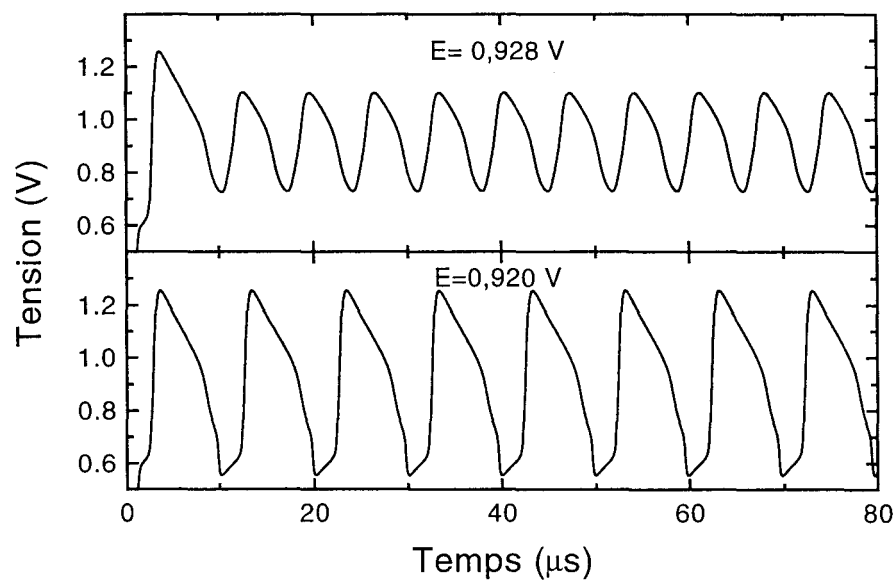


Figure IV.34: Simulation de la tension aux bornes de la diode en fonction du temps pour deux tensions de polarisation E légèrement différentes.

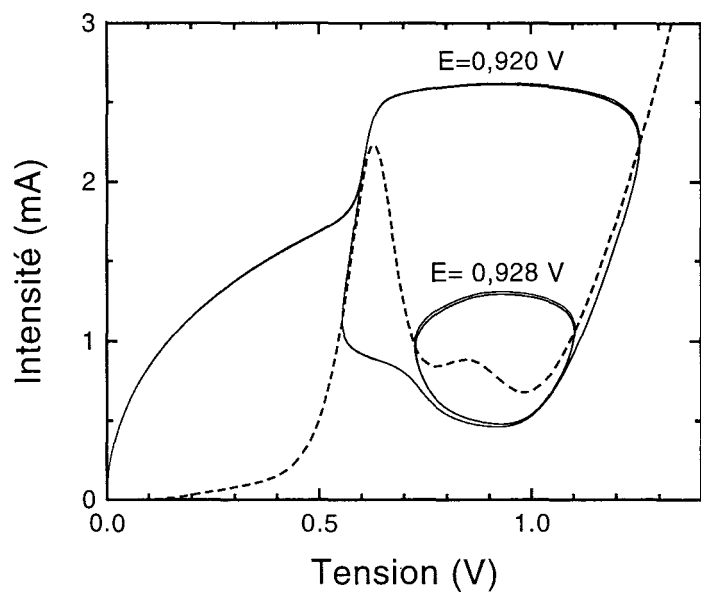


Figure IV.35: Simulation de l'évolution de l'intensité parcourant la diode en fonction de la tension à ses bornes pour deux tensions E de polarisation légèrement différentes. La frontière entre oscillations sur le grand cycle et oscillations sur le petit cycle est $E = 0,927198\dots$ V.

est supérieure ou inférieure à une valeur critique, l'oscillation parcourt le grand cycle ou le petit cycle (figure IV.35). Le passage de l'un à l'autre est donc "hyper-sensible" à la valeur de la tension de polarisation.

Ces phénomènes sont très complexes et nous ne prétendons pas les avoir étudiés complètement ici. Voici néanmoins les conclusions que nous pouvons tirer de ces expériences. Le régime d'oscillation complexe peut s'établir car nous avons créé (involontairement) deux cycles d'hystérésis possédant une branche commune (figure IV.35). Une "bifurcation" est donc possible entre grand cycle et petit cycle ce qui est à l'origine d'une grande sensibilité aux conditions initiales et donc du comportement chaotique du circuit. Il s'agit toutefois d'un chaos à deux cycles limites (attracteurs) et non d'un "véritable" chaos où l'attracteur est beaucoup plus complexe (cas de deux pendules couplés). La diode à effet tunnel résonnant de type p peut constituer un système intéressant pour l'étude des oscillateurs non-linéaires complexes. On peut certainement reproduire le même régime d'oscillations entre une résonance LH1 et une résonance HH1 dont nous pouvons plus facilement ajuster la position et le courant pic que γ par la conception de la structure (voir les parties suivantes). Ce phénomène montre en tous cas, que les diodes de type p peuvent engendrer des phénomènes nouveaux de par leur complexité (nombreuses résonances, éventuellement proches les unes des autres).

3.3 VARIATIONS SUR LE THÈME DE LA DIODE CONTRAINTE

Dans cette partie, nous allons décrire les résultats de mesures de 7 diodes contraintes. Pour simplifier l'interprétation, nous n'avons fait varier qu'un seul paramètre à la fois par rapport à G961026.

3.3.1 Variation de la composition de phosphore

Les deux premiers échantillons ont une structure identique à G961026. La seule différence se situe au niveau de la température de croissance : 600 °C pour G961210 et 500 °C pour G961212. Cela permet, respectivement, d'augmenter et de diminuer l'incorporation du phosphore dans le puits de 50 Å par rapport à G961026 ($T_s = 550$ °C).

La figure IV.36 représente les caractéristiques $G(V)$ à 300 K des trois échantillons. L'assymétrie est aussi importante dans les trois cas. Pour $V > 0$, on observe un léger

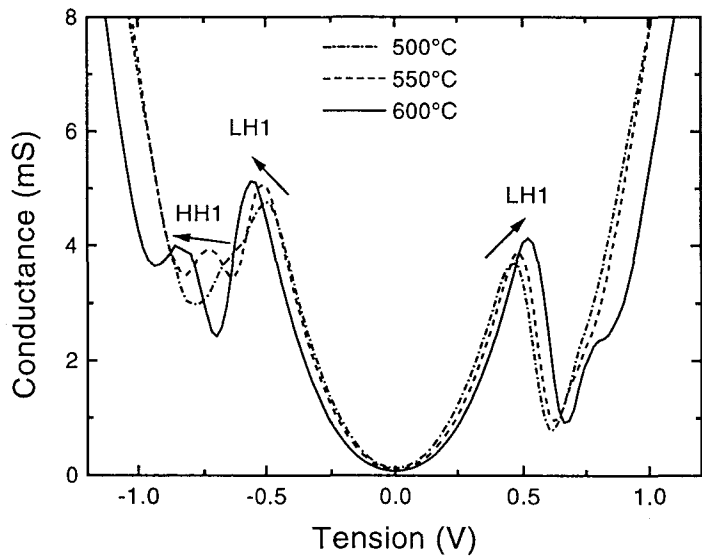


Figure IV.36: Caractéristiques $G(V)$ de G961212, G961026 et G961210 à 300K. La section active des diodes est $90 \times 90 \mu\text{m}^2$. Les températures de croissance de chaque échantillon sont rappelées sur le graphe. Les flèches indiquent le sens d'évolution des résonances lorsque la température de croissance augmente.

décalage de la résonance LH1 vers les tensions élevées lorsque la température de croissance augmente, ce qui est la variation attendue (voir figure IV.3). La polarisation $V < 0$ est plus instructive : on y voit la résonance LH1 et la résonance HH1. La première subit la même variation que pour $V > 0$. La deuxième se décale aussi vers les tensions élevées, mais beaucoup plus rapidement. Cela est tout à fait compatible avec les résultats de la théorie des potentiels de déformation (figure IV.3) et confirme encore l'interprétation donnée à ce pic. Une mesure à 15 K de G961210 et G961212 permettrait de compléter cette étude.

3.3.2 Les bienfaits des barrières en AlAsP

Pour les trois échantillons suivants, nous avons essayé de diminuer l'assymétrie de la caractéristique $I(V)$ de la diode en déposant des barrières d'AlAsP. En procédant de cette façon, on reporte la commutation As-P à l'extérieur de la double barrière et on obtient le profil de bandes de la figure IV.37. Trois échantillons ont été réalisés avec différentes

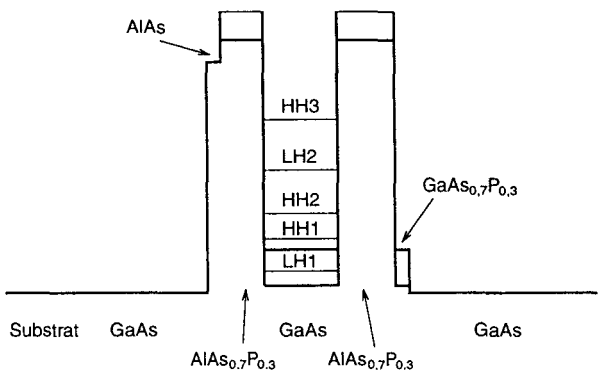


Figure IV.37: Profil de bandes "réel" d'une double barrière $\text{AlAs}_{0,7}\text{P}_{0,3}$ / $\text{GaAs}_{0,7}\text{P}_{0,3}$ / $\text{AlAs}_{0,7}\text{P}_{0,3}$.

largeurs de barrière : G961213 (40 Å), G961214 (30 Å) et G961215 (20 Å). La largeur du puits est toujours 50 Å.

La figure IV.38 représente la courbe $|I|$ en fonction de $|V|$ de G961213 stabilisé par une résistance de 47 Ω à 15 K. On constate une assymétrie assez faible de la caractéristique $I(V)$, et qui touche de la même façon les niveaux HH1 et LH1. Cela s'interprète facilement grâce à la figure IV.37. La barrière où l'on a déposé (involontairement) une couche de GaAsP sera "plus épaisse" que l'autre. Cela changera le coefficient de bras de levier et la transparence de la double barrière, mais de la même quantité pour tous les niveaux à la différence de ce qui avait été observé pour G961026. La comparaison avec cette dernière

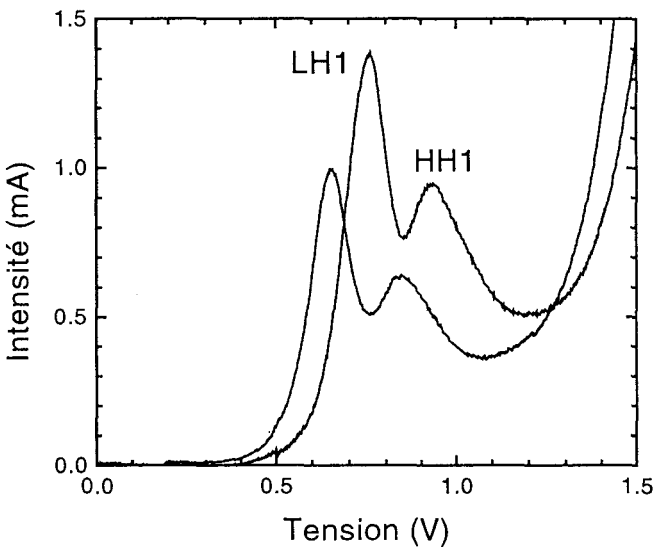


Figure IV.38: $|I|$ en fonction de $|V|$ pour l'échantillon G961213 stabilisé par une résistance à 15K. La section active de la diode est de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$.

est claire (figure IV.39). Pour G961213, l'écart LH1 - HH1 reste le même dans les deux

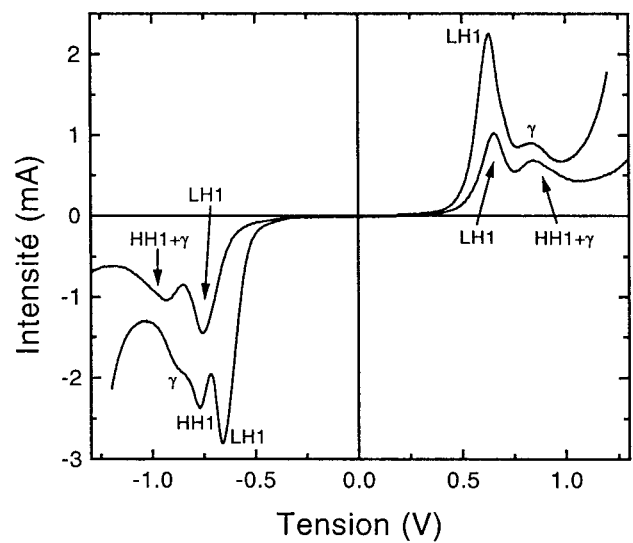
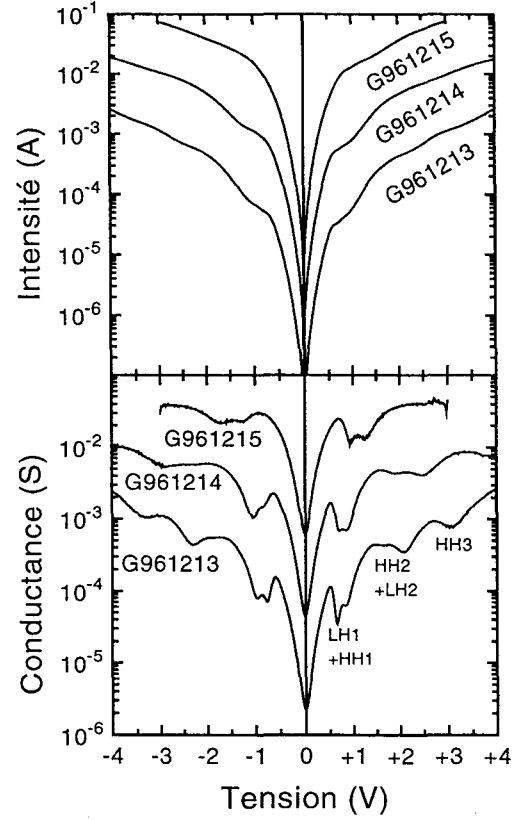


Figure IV.39: Comparaison des caractéristiques $I(V)$ de G961213 et G961026 à 15 K. La section active des échantillons est de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$.

sens de polarisation. Les courants pic sont diminués à cause de l'augmentation de hauteur de barrière consécutive à l'adjonction de phosphore dans la barrière.

La figure IV.40 représente les courbes $G(V)$ des trois échantillons à 300 K. On voit clairement que l'assymétrie des tensions pic augmente avec la diminution de la largeur de barrière, ce qui est cohérent avec une épaisseur constante de GaAsP "parasite". Cette épaisseur ne dépend que de la cellule de craquage et éventuellement du débit des gaz qui était identique pour les trois échantillons. En appliquant la formule I.77, on trouve que le décalage observé est assez bien expliqué par une épaisseur de GaAsP de 12 Å (4 monocouches). On constate aussi une énorme augmentation du courant consécutive à la réduction de la largeur de barrière. Les densités de courant atteintes à 300 K à la résonance LH1 ($V > 0$) sont : 5,8 A/cm² (40 Å), 115 A/cm² (30 Å), 1,92 kA/cm² (20Å). Ces mesures confirment que l'on peut obtenir des densités de courant importantes dans des diodes de type *p*. A basse température, la densité de courant de la résonance LH1 de G961215 devrait approcher 5 kA/cm².

Figure IV.40: Caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ à 300 K des échantillons G961213, G961214 et G961215. La section active des échantillons est de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.



3.3.3 Barrières en AlP

Nous avons réalisé un échantillon (G961216) ayant des barrières d'AlP de 20 Å en vue d'obtenir des barrières fines et hautes ($\simeq 800$ meV). La largeur du puits de $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ est toujours de 50 Å. Cette structure entraîne de très fortes contraintes extensives mais qui n'ont pas paru catastrophiques sur le diagramme de diffraction d'électrons lors de la croissance. Cependant les effets de retards sur les éléments V (dont nous n'avions pas conscience à l'époque) perturbent sans doute grandement la structure. Le profil de bande est assez difficile à imaginer vu les faibles épaisseurs mises en jeu et les variations relatives importantes du flux de phosphore.

Nous présentons tout de même la caractéristique $I(V)$ de G961216 à 4 K (figure IV.41). Elle est bien sûr particulièrement asymétrique. On devine deux résonances dans le sens $V > 0$, on a $J_p = 690 \text{ A/cm}^2$ et $J_p/J_v = 1,56$. Dans le sens $V < 0$, on a $J_p = 1,74 \text{ kA/cm}^2$ et $J_p/J_v = 1,67$.

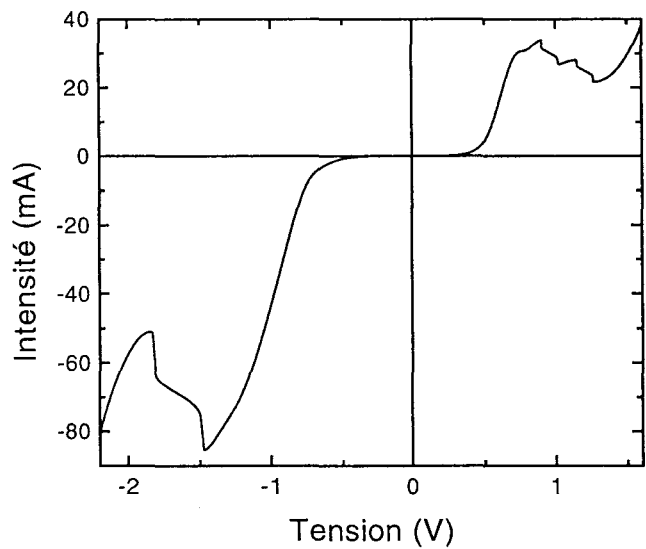


Figure IV.41: Caractéristique $I(V)$ de G961216 à 4 K. La section efficace vaut $70 \times 70 \mu\text{m}^2$.

3.4 LA DIODE À NIVEAUX DÉGÉNÉRÉS : OBTENTION DE LA PREMIÈRE RÉSISTANCE DIFFÉRENTIELLE NÉGATIVE À TEMPÉRATURE AMBIANTE

3.4.1 Mesures $I(V)$

L'idée de base de cette structure est la suivante : nous avons vu qu'il est difficile d'éloigner suffisamment le niveau HH1 du niveau LH1 pour les "découpler" complètement et retrouver la situation des structures de type n . Il faudrait réaliser un puits d'une largeur et d'un désaccord tels qu'on dépasserait largement l'épaisseur critique. Or nous avons aussi observé que la résonance HH1 des structures contraintes pouvait avoir une densité de courant comparable à celle de LH1 (sans doute par un effet de mélange, voir par exemple la figure IV.21) au contraire de ce que l'on observe dans les diodes non contraintes (voir la figure IV.18). Une solution séduisante pour accroître la transparence de la double barrière est donc d'amener en coïncidence ces deux résonances. Cela est facilement réalisable : il suffit de réduire la largeur du puits en gardant la même contrainte (phénomène de croisement, voir la partie 1.4.2, p. 114).

La dernière structure que nous présentons (G961217) est identique à G961026 sauf pour la largeur du puits réduite à $35 \text{ \AA}$. Les calculs théoriques avaient prévus que pour cette largeur on serait très proche du croisement LH1-HH1 en $k_{//} = 0$ (voir figure IV.45).

Les figures IV.42 et IV.43 représentent la caractéristique $I(V)$ de G961217 à 15 K et à 300 K. Elles représentent la première résonance, mais deux autres résonances sont

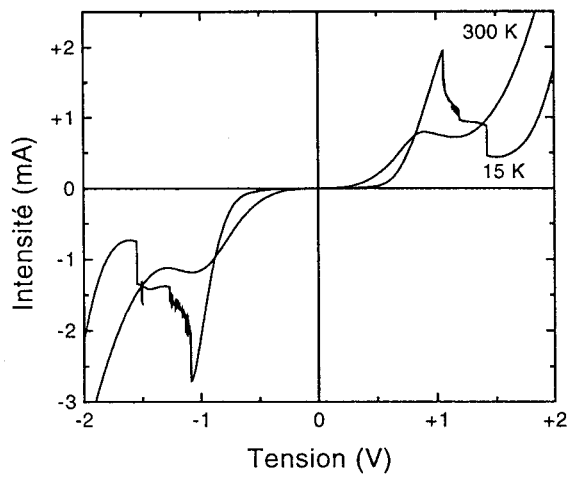


Figure IV.42: Caractéristiques $I(V)$ de G961217 à 15 K et à 300 K. La section active est de $45 \times 45 \mu\text{m}^2$.

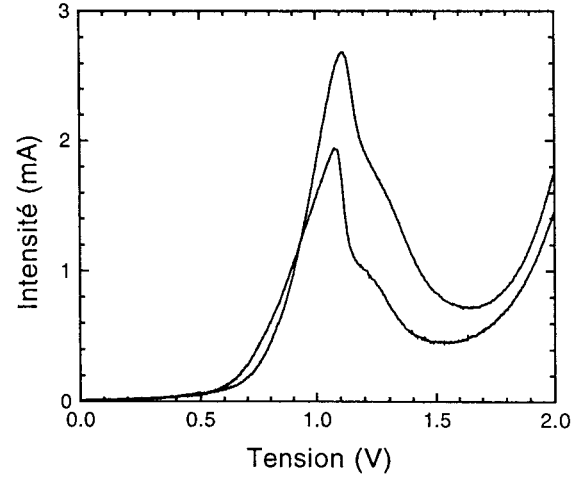


Figure IV.43: $|I|$ en fonction de $|V|$ pour l'échantillon G961217 stabilisé par une résistance à 15 K. La section active est de $45 \times 45 \mu\text{m}^2$.

visibles à tension plus élevée. Les caractéristiques de toutes les résonances sont regroupées dans le tableau IV.10. Le rapport J_p/J_v de la première résonance atteint 4,5 à 15 K. Cette valeur est à notre connaissance la plus élevée jamais mesurée sur des diodes à effet tunnel résonnant de type p . La caractéristique $I(V)$ à 300 K montre une zone de RDN à l'emplacement de la résonance LH1+HH1 pour $V > 0$ et pour $V < 0$. On a respectivement $J_p/J_v=1,10$ et $J_p/J_v=1,07$. Des oscillations ont été observées pour des diodes de 45×45 et $90 \times 90 \mu\text{m}^2$. C'est à notre connaissance la première fois qu'une RDN est observée à température ambiante pour des diodes à effet tunnel résonnant de type p . La figure IV.44 représente l'évolution en fonction de la température du rapport J_p/J_v de G961217. On constate qu'il décroît moins vite que pour les deux autres échantillons (G961025 et G961026). Cela est certainement dû au fait que les niveaux HH1 et LH1 sont dégénérés. Il semble en effet que la densité de courant au pic de la résonance HH1 décroisse moins

Tableau IV.10: Caractéristiques des différentes résonances mesurées sur l'échantillon G961217 à 15 K.

N°	Résonance	U_p (V)	J_p (A/cm ²)	J_p/J_v
1	LH1 + HH1	1,06	122	4,48
2	HH2	2,43	295	1,16
3	LH2	3,40	675	< 1

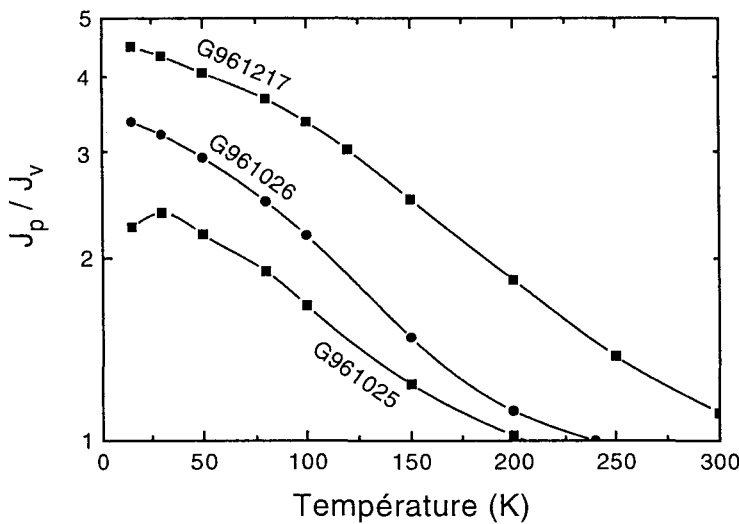


Figure IV.44: Variation du rapport J_p/J_v en fonction de la température pour les échantillons G961025, G961026 et G961217.

vite avec la température (il s'agit peut-être d'un effet de la fonction d'alimentation).

Pour la figure IV.43, la diode a été stabilisée par une résistance de 47Ω . Un épaulement est visible dans la RDN. La symétrie est relativement bonne. Le maximum de probabilité de présence de HH1 est sans doute localisé sur les 3 ou 4 monocouches de GaAs, mais comme le puits ne fait que $35 \text{ \AA}$, cela modifie moins le coefficient de bras de levier que dans le cas de G961026 (formule I.77). Toutefois le courant pic est plus faible pour $V > 0$ que pour $V < 0$. Cela indique que la tension pic ou le courant pic de HH1 sont différents dans les deux cas. L'épaulement visible dans la RDN est à la même position pour les deux sens de polarisation. L'écart de tension entre le pic principal et cet épaulement semble indiquer qu'il s'agit d'un pic ayant la même origine que le pic noté γ dans la partie 3.2.3. Il s'agirait donc d'un pic d'effet tunnel inélastique assisté par phonon. Une expérience de magnétotransport sur cet échantillon permettrait de vérifier ces hypothèses. Le pic principal devrait alors se séparer en deux résonances (LH1 et HH1) conformément aux calculs de dispersion effectués pour ce puits (figure IV.45). Il faut remarquer que les calculs prévoient pour ce type de puits une masse effective négative dans le plan du puits pour la sous-bande LH1 qui est fondamentale. Mais si l'on tient compte des 4 monocouches de GaAs, l'énergie de confinement de HH1 diminue et le calcul montre une inversion (HH1 est la sous-bande fondamentale). Un anticroisement devrait être mis en évidence pour des champs de l'ordre de 15 à 20 T.

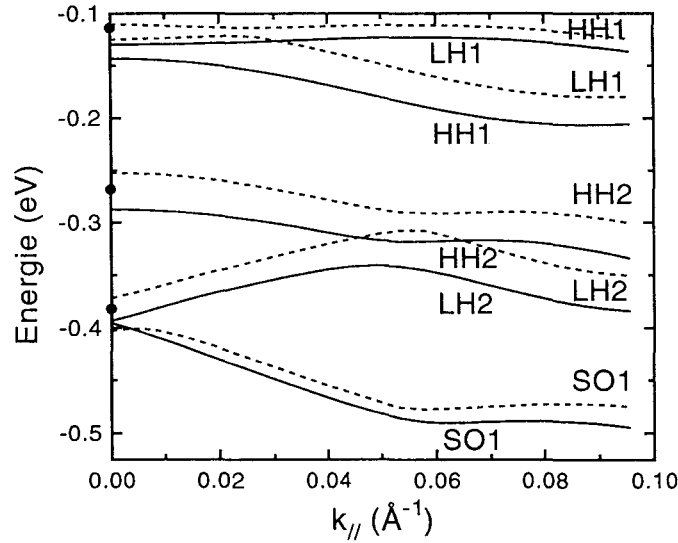


Figure IV.45: Diagrammes de dispersion calculés du puits de G961217 à 4K. La courbe continue représente le puits nominal (35 Å de GaAs_{0,7}P_{0,3}), la courbe pointillée, le puits "réel" (12 Å de GaAs et 23 Å de GaAs_{0,7}P_{0,3}). Les points représentent les résonances expérimentales mesurées à 15 K et 0 T.

3.4.2 Oscillations

Des mesures sans la résistance de stabilisation ont révélé deux régimes d'oscillation différents dans la plage de RDN proche de la résonance LH1+HH1. Ces deux régimes sont apparents sur la figure IV.42 et dans les deux sens de polarisation. Dans la première zone (de +1,06 à +1,19 V), le courant moyen décroît rapidement lorsque la tension augmente. Cette allure est tout à fait caractéristique des oscillations de relaxation (voir annexe II). Des mesures à l'oscilloscope ont confirmé cette interprétation, la fréquence est de quelques centaines de kHz.

Dans la deuxième zone d'oscillation (de +1,19 à +1,42 V), le courant moyen varie très peu avec la tension. La tension mesurée à l'oscilloscope est représentée figure IV.46. La fréquence est beaucoup plus élevée que dans la première zone. L'allure est quasi-sinusoïdale très stable à environ 27 MHz. La fréquence varie relativement peu dans la plage d'oscillation ($\pm 1,5\%$). Ces deux régimes très différents sont sans doute liés au changement de résistance différentielle consécutif à l'épaule visible sur la figure IV.43. Des régimes d'oscillation présentant des distorsions plus importantes (en particulier de l'harmonique 3) ont été obtenus pour des conditions expérimentales différentes (figure

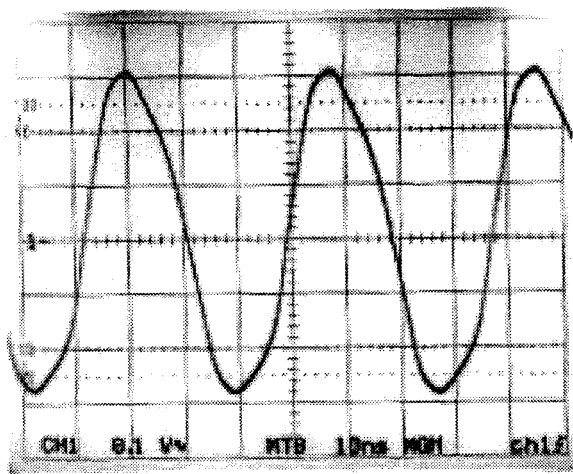


Figure IV.46: Tension aux bornes de G961217 mesurée à l'oscilloscope. La diode de $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ est polarisée à $U = 1,35 \text{ V}$ ($T=15 \text{ K}$).

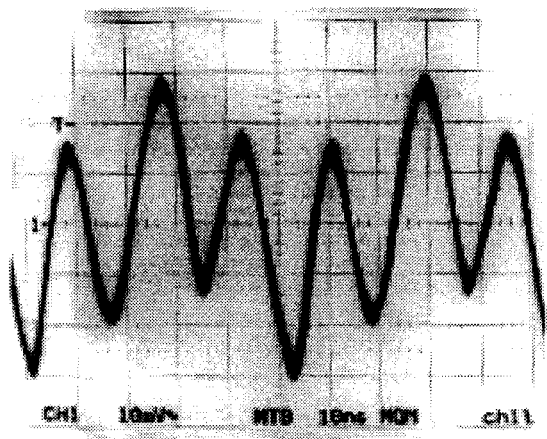


Figure IV.47: Tension aux bornes de G961217 mesurée à l'oscilloscope. La diode de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ est polarisée à $U = 1,35 \text{ V}$ ($T=80 \text{ K}$).

IV.47).

Ce régime d'oscillation quasi-sinusoidal a pu être obtenu car la valeur absolue de la RDN est assez faible au niveau de l'épaule pour cette structure³⁹. A une température de 80 à 150 K, des caractéristiques $I(V)$ présentant une RDN de faible valeur absolue et particulièrement linéaires sur une large plage de tension ont été observées. Ce type de caractéristique est particulièrement adaptée pour générer des oscillations sinusoïdales avec peu d'harmoniques et un faible bruit de phase et d'amplitude. Cette particularité est certainement due à la superposition des résonances LH et HH car les résonances "classiques" sont généralement fortement non-linéaires (voir la conclusion).

- ¹⁴ H. Yaguchi, X. Zhang, K. Ota, M. Nagahara, K. Onabe, Y. Shiraki, and R. Ito, *Photoreflectance study of GaAs/GaAsP strained-barrier quantum well structures*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 544 (1993).
- ¹⁵ W. Shan, S. J. Hwang, J. J. Song, H. Q. Hou, and C. W. Tu, *Valence band offset of GaAs / GaAs_{0.68}P_{0.32} multiple quantum wells* Appl. Phys. Lett. **62**, 2078 (1993).
- ¹⁶ W. Shan, S. J. Hwang, J. J. Song, H. Q. Hou, and C. W. Tu, *High-pressure photoluminescence study of GaAs / GaAs_{1-x}P_x strained multiple quantum wells*, Phys. Rev. B **47**, 3765 (1993).
- ¹⁷ G. Danan, B. Etienne, F. Molloy, R. Planel, A. M. Jean-Louis, F. Alexandre, B. Jusserand, G. Le Roux, J. Y. Marzin, H. Savary, and B. Sermage, *Optical evidence of the direct-to-indirect-gap transition in GaAs-AlAs short-period superlattices*, Phys. Rev. B **35**, 6207 (1987).
- ¹⁸ E. E. Mendez, W. I. Wang, B. Ricco, and L. Esaki, *Resonant tunneling of holes in AlAs-GaAs-AlAs heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **47**, 415 (1985).
- ¹⁹ D. C. Bertolet, J. K. Hsu, and K. M. Lau, *Tailoring of hole eigenenergies in strained GaAsP/AlGaAs single quantum wells grown by atmospheric pressure organometallic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **53**, 2501 (1988).
- ²⁰ E. S. Koteles, D. A. Owens, D. C. Bertolet, J. K. Hsu, and K. M. Lau, *Reversal of light- and heavy-hole valence bands in strained GaAsP/AlGaAs quantum wells*, Surf. Sci. **228**, 314 (1990).
- ²¹ B. N. Gomatam, N. G. Anderson, F. Agahi, C. F. Musante, and K. M. Lau, *Comparison of electroabsorption in tensile-strained and lattice-matched GaAs(P)/AlGaAs quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **63**, 3616 (1993).
- ²² U. Das, S. Davis, R. V. Ramaswamy, and F. A. Stevie, *Tailoring of electron and hole energies in strained GaAsP/AlGaAs quantum wells using fluorine-impurity-induced layer disordering*, Appl. Phys. Lett. **60**, 210 (1992).
- ²³ W. Pan, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, and Y. Shiraki, *Tensile-strained GaAsP/AlGaAs quantum wells grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy*, J. Appl. Phys. **78**, 3517 (1995).
- ²⁴ J. R. Arthur and J. J. LePore, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 545 (1969).
- ²⁵ B. W. Liang and C. W. Tu, *A kinetic model for As and P incorporation behaviors in GaAsP grown by gas-source molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **74**, 255 (1993).
- ²⁶ Cette valeur est une extrapolation obtenue grâce à la relation IV.4 et en appliquant les potentiels de déformation.
- ²⁷ *Indium phosphide and related materials: Processing, technology, and devices*, edited by A. Katz (Artech House, Boston, 1992).
- ²⁸ T. C. Shen, G. B. Gao, and H. Morkoç, *Recent developments in ohmic contacts for III-V compound semiconductors*, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2113 (1992).

- ²⁹ J. F. Thiéry, *Etude et réalisation de transistors HIGFETs complémentaires en technologie auto-alignée pour circuits logiques rapides et à faible consommation*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1996).
- ³⁰ J. F. Thiéry, H. Fawaz, A. Leroy, and G. Salmer, *Extremely low resistance Au/Mn/Ni/Au ohmic contact to p-GaAs*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 2130 (1995).
- ³¹ R. K. Hayden, D. K. Maude, L. Eaves, E. C. Valadares, M. Henini, F. W. Sheard, O. H. Hughes, J. C. Portal, and L. Cury, *Probing the hole dispersion curves of a quantum well using resonant magnetotunneling spectroscopy* Phys. Rev. Lett. **66**, 1749 (1991).
- ³² R. K. Hayden, L. Eaves, M. Henini, D. K. Maude, J. C. Portal, and G. Hill, *Hole space-charge buildup and evidence for sequential tunneling in p-type double barrier resonant tunneling devices*, Appl. Phys. Lett. **60**, 1474 (1992).
- ³³ V. J. Goldman, D. C. Tsui, and J. E. Cunningham, Phys. Rev. B **36**, 7635 (1987).
- ³⁴ M. L. Leadbeater, E. S. Alves, L. Eaves, M. Henini, O. H. Hughes, A. Celeste, J. C. Portal, G. Hill, and M. A. Pate, *Magnetic field studies of elastic scattering and optic-phonon emission in resonant-tunneling devices*, Phys. Rev. B **39**, 3438 (1989).
- ³⁵ L. A. Cury, *Propriétés électroniques de structures semiconductrices III-V à effet tunnel résonnant sous pression hydrostatique et sous fort champ magnétique*, Thèse de doctorat en Physique et Structure des Solides, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (1992).
- ³⁶ O. Dehaese, *Contribution à l'étude d'interfaces de semi-conducteurs III-V par spectroscopies de photoélectrons : cas de l'interface GaAs-GaInP*, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).
- ³⁷ O. Dehaese, X. Wallart, O. Schuler, and F. Mollot, *As surface segregation during the growth of GaInP on GaAs*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, (1997).
- ³⁸ A. Zaslavsky, V. J. Goldman, D. C. Tsui, and J. E. Cunningham, *Resonant tunneling and intrinsic bistability in asymmetric double-barrier heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1408 (1988).
- ³⁹ R. Bouregba, *Etudes théorique et expérimentale des diodes à effet tunnel résonnant utilisation en oscillation et en multiplication*, Thèse de doctorat en Electronique, Université des Sciences et Technologies de Lille (1991).

Conclusion

La contrainte biaxiale extensive, peu exploitée, permet d'obtenir l'inversion LH1-HH1 dans les puits quantiques. La recherche du système de matériaux le mieux adapté nous a poussé à "redécouvrir" le GaAsP grâce à l'EJMH. Ce matériau associé à l'AlAs ou au GaAlAs est prometteur pour la réalisation de composants quantiques basés sur les trous (discontinuité de bande de valence élevée, trous légers fondamentaux). D'autre part, c'est un matériau phosphoré que l'on dépose sur GaAs ce qui est intéressant d'un point de vue technologique. Il a une bande interdite directe plus grande que GaAs et plus petite qu'AlAs ce qui offre beaucoup de possibilités dans la conception de diverses structures.

Des structures double barrière à puits contraint en extension ont permis de montrer l'amélioration attendue du transport consécutive au caractère "léger" du niveau fondamental. Des densités de courant proches de l'état de l'art (environ 10 kA/cm²) ont été obtenues pour ce type de structures. La structure à niveaux dégénérés est la plus prometteuse à ce jour : pour la première fois pour une diode type *p*, nous avons obtenu une résistance différentielle négative à température ambiante et le meilleur rapport J_p/J_v à basse température (4,5:1 à 15 K). La valeur de la densité de courant au pic de cette structure (0,12 kA/cm²), encore faible comparée aux diodes de type *n*, peut sans doute être améliorée dans de grandes proportions en réduisant l'épaisseur des barrières (le courant pic mentionné a été obtenu pour des barrières de 40 Å). L'utilisation d'une procédure de croissance particulière permet de s'affranchir du "puits parasite" de GaAs¹. Elle permettrait d'obtenir des caractéristiques $I(V)$ plus symétriques. Au contraire l'adjonction intentionnelle de monocouches de GaAs permettrait de "dissymétriser" celle-ci à volonté.

Cependant la contribution des deux types de trous au transport dans ce type de structure n'est pas encore totalement élucidée. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

¹O. Schuler, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (à paraître).

la densité de courant au pic de la résonance du niveau LH1 est augmentée ($\times 3$) lorsque celui-ci est fondamental (bloquage des relaxations). La densité de courant au pic de la résonance HH1 est aussi considérablement augmentée quand l'écart LH1-HH1 est réduit, au point d'être du même ordre de grandeur que celle de la résonance LH1. Ce fait apparemment paradoxal est dû au fort mélange des deux niveaux induit par leur résonance en énergie. Des calculs de transmission de la double barrière permettraient de mieux comprendre cet effet. Cependant le lien avec une mesure de courant est délicat et le calcul complet du courant est un problème rendu très complexe par les deux populations à prendre en compte. La situation "niveaux dégénérés" est certainement la plus intéressante, mais là encore, des calculs permettraient de comprendre et d'optimiser le transport. Une autre voie est d'augmenter la contrainte (le désaccord de maille peut atteindre 3,6 % avec GaP), la faible discontinuité de bande de trous légers entre $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et GaAs étant un atout. Les résonances HH n sont alors repoussées à des tensions élevées ce qui ne peut qu'améliorer le contraste de la résonance LH1. Une étude plus poussée de la croissance du matériau permettrait sans doute d'améliorer l'épaisseur critique pour éviter l'apparition d'une dégradation du transport consécutive à une grande densité de dislocations ou à une croissance 3D. La hauteur de barrière peut aussi être améliorée grâce à l'utilisation d'AlP ($\Delta E_v \simeq 800$ meV) ce qui permet d'envisager des caractéristiques meilleures à température ambiante. Ici encore, des procédures particulières de croissance sont nécessaires pour ne pas obtenir un alliage AlAsP. Il existe encore d'autres possibilités que nous n'avons pas évoquées car elles compliqueraient la structure : l'insertion d'un prépuits contraint permettrait d'améliorer l'injection 2D de trous légers. Toutes ces propositions nécessitent la réalisation de couches très proches de l'épaisseur critique d'où l'importance des études de croissance.

Une particularité des diodes de type p est qu'elles permettent d'obtenir deux RDN à des tensions proches. Ce type de caractéristique $I(V)$ peut donner lieu à deux cycles limites d'oscillation ayant une branche commune. Nous avons observé un comportement "pseudo-chaotique" (possibilité de bifurcation). Ce type de diode peut constituer un système d'étude intéressant des oscillateurs fortement non-linéaires.

Du point de vue des applications, on peut rappeler la grande linéarité et la valeur absolue élevée de la RDN obtenue pour la diode à niveaux dégénérés. Celle-ci est favorable à la réalisation d'oscillateurs harmoniques à faible bruit (figure 1). Au contraire, d'autres échantillons ont montré une non-linéarité très importante. On peut signaler en particulier qu'une "vallée parabolique" de forte courbure peut être obtenue entre les deux pics LH1

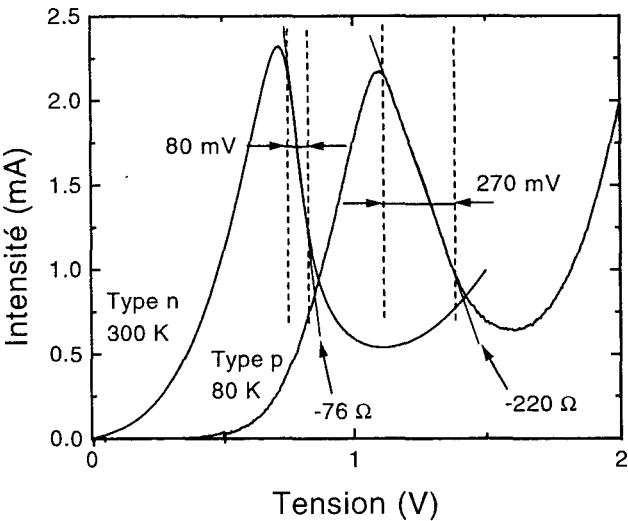


Figure 1: Comparaison de la valeur de la RDN et de la largeur de la plage de linéarité pour une diode de type n de $9 \mu\text{m}^2$ de section à 300 K et pour G961217 à 80 K ($50 \mu\text{m}^2$).

et HH1 (figure 2). En polarisant ce type de diode au minimum local de courant (ce qui peut être fait sans trop de problèmes d’instabilité), on peut imaginer détecter des signaux hyperfréquences très faibles, réaliser des doubleurs de fréquence à haut rendement et des mélangeurs équilibrés à une seule diode. D’autre part ce type de caractéristique $I(V)$ permet d’envisager une logique multi-états qui ne peut être réalisée avec des diodes de type n qu’au prix d’une complication de la structure (plusieurs puits, ou plusieurs doubles barrières) ce qui pose des problèmes d’accumulations de charges qui ralentissent les temps de commutation. Toutefois ces applications potentielles sont encore limitées par la basse température nécessaire au fonctionnement dans de bonnes conditions des diodes de type p . Des progrès ont néanmoins été accomplis, et de nombreuses possibilités sont à exploiter. Les diodes de type p atteignent aujourd’hui les performances des diodes de type n du début des années 1980, les progrès accomplis depuis sur ce type de diode permettent d’être optimiste quant à l’avenir de l’effet tunnel résonnant de trous.

Au-delà de la structure double barrière, on peut envisager d’appliquer la contrainte extensive à d’autres types de structures. L’épitaxie des matériaux désaccordés en maille génère toujours une déformation uniaxiale parallèle à l’axe de croissance. La croissance extensive est donc adaptée au transport *vertical* de trous légers (chapitre I). Il est difficile de l’appliquer aux transistors à haute mobilité où le transport est horizontal. Deux autres types de composants sont à transport vertical de trous : les superréseaux de type p et

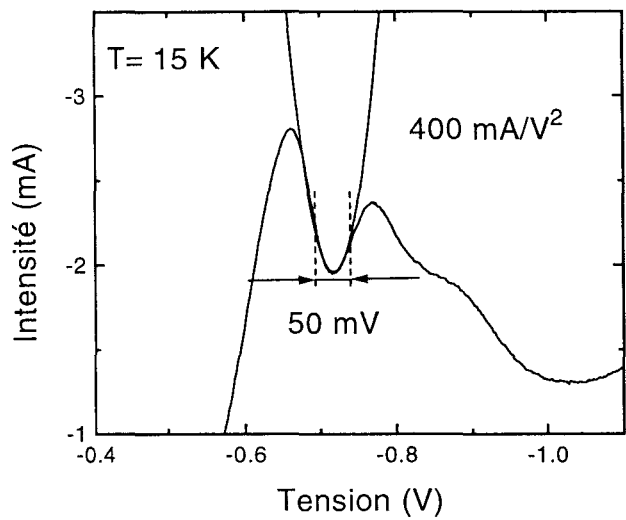


Figure 2: Parabole ajustée à la vallée située entre les pics LH1 et HH1 de G961025 ($V < 0$). La courbure est de 400 mA/V^2 sur une plage de 50 mV.

les transistors bipolaires à hétérojonction *pnp*. Dans le premier cas la principale difficulté est l'épaisseur critique. Il faut réussir à rendre la contrainte moyenne nulle (ou faible) tout en conservant une minibande de trous légers fondamentale. Dans le deuxième cas, l'injection des trous dans une base en GaAsP, à une énergie inférieure à la bande des trous lourds mais supérieure à l'énergie de la bande de trous légers permettrait théoriquement d'augmenter leur coefficient de diffusion. Dans les deux cas, des études sont nécessaires.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir complètement élucidé le transport des trous ni exploré toutes les voies possibles pour améliorer leur transport, mais il est clair que la physique des hétérostructures III-V recèle (encore) de nombreux phénomènes intéressants pour les applications ou pour constituer, au moins, un "laboratoire de Physique excellent"².

²D. Thomas, *Etude par des méthodes magnétiques et optiques de l'effet tunnel résonnant dans les hétérostructures d'arséniure de gallium / arséniure de gallium et aluminium*, Thèse de doctorat en Physique des Solides, Université de Paris XIII (1989).

Annexe I

Relations entre les paramètres de Kane et de Luttinger

Dans le cadre de la théorie $\mathbf{k.p}$ à l'ordre 2, trois paramètres L, M, N ou A, B, C suffisent à décrire la bande de valence (chapitre I). Ces derniers sont souvent utilisés dans la littérature. Expérimentalement, ils peuvent être déterminés par résonance cyclotron. Cependant les paramètres $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ qui ont été introduits par Luttinger¹ sont de plus en plus répandus. Ils sont tous les trois positifs. Voici les formules de correspondance :

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= -\frac{2m_0}{\hbar^2} A \\ \gamma_2 &= -\frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{B}{2} \\ \gamma_3 &= \frac{2m_0}{\hbar^2} \sqrt{\frac{B^2}{4} + \frac{C^2}{12}}\end{aligned}\tag{I.1}$$

et :

$$\begin{aligned}A &= -\gamma_1 \frac{\hbar^2}{2m_0} \\ B &= -2\gamma_2 \frac{\hbar^2}{2m_0} \\ C^2 &= 12(\gamma_3^2 - \gamma_2^2) \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2\end{aligned}\tag{I.2}$$

On voit donc que l'hypothèse isotrope se traduit par $\gamma_2 = \gamma_3$. L'équation I.21 devient :

$$E = \frac{\Delta}{3} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(-\frac{1}{2}\gamma_1 k^2 \pm \sqrt{\gamma_2^2 k^4 + 3(\gamma_3^2 - \gamma_2^2)(k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)} \right)\tag{I.3}$$

¹J. M. Luttinger and W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).

Les masses effectives suivant $\langle 100 \rangle$ sont :

$$\begin{aligned}\frac{m_{HH}}{m_0} &= \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_2} \\ \frac{m_{LH}}{m_0} &= \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_2} \\ \frac{m_{SO}}{m_0} &= \frac{1}{\gamma_1}\end{aligned}\tag{I.4}$$

Les masses effectives suivant $\langle 111 \rangle$ sont :

$$\begin{aligned}\frac{m_{HH}}{m_0} &= \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_3} \\ \frac{m_{LH}}{m_0} &= \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_3} \\ \frac{m_{SO}}{m_0} &= \frac{1}{\gamma_1}\end{aligned}\tag{I.5}$$



Annexe II

Oscillations de relaxation

L'étude des oscillations dans les dipôles à résistance différentielle négative remonte aux années 1960. Les études portaient essentiellement sur la diode "Gunn" (1963) et sur la diode tunnel "Esaki" développée en 1958. Le comportement électrique des diodes Esaki présente un grand nombre de points communs avec celui des diodes à effet tunnel résonnant bien que les principes physiques de fonctionnement soient assez différents. Lorsque l'on polarise ce genre de diodes dans la plage de RDN et qu'aucune précaution particulière n'est prise, il se produit des oscillations dans le circuit. Pour obtenir des oscillations harmoniques (sinusoïdales), il faut généralement ajouter dans le circuit un résonnateur à facteur de qualité élevé qui va fixer la fréquence d'oscillation (quartz, ligne accordée, cavité...). Si on laisse la diode "libre", il se développe généralement des oscillations de relaxation. Comme leur nom l'indique, ces oscillations sont produites par une série de brusques libérations d'énergie accumulée. Elles sont assez classiques dans les circuits comportant un élément fortement non-linéaire (tube à gaz, thyristor, diode tunnel...). Elles prennent généralement l'allure de signaux riches en harmoniques : dents de scie, signaux carrés, impulsions...

Détaillons l'apparition des oscillations de relaxation dans un circuit simple contenant une diode tunnel (figure II.1)¹. Dans le circuit, on a schématisé une source de tension E , sa résistance interne R_s et une inductance série L_s qui peut être simplement l'inductance des câbles. Le schéma équivalent simplifié de la diode se compose essentiellement d'une conductance non-linéaire $g_d(V_d)$ en parallèle avec une capacité C_d qui est due à la présence

¹W. F. Chow, *Principles of tunnel diode circuits* (Wiley, New York, 1964).

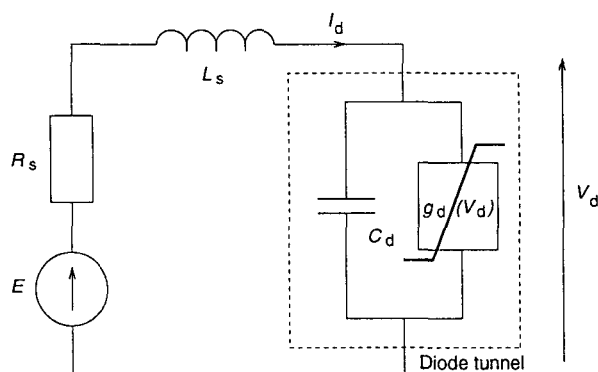


Figure II.1: Circuit équivalent représentant une diode tunnel connectée à un générateur.

de deux zones fortement dopées séparées par une zone non dopée (chapitre I). Qualitativement on peut décrire l'apparition des oscillations de la façon suivante (voir figure II.2) : lorsque la source de tension est mise en route, le courant augmente à partir de 0. Comme elle impose une tension située dans la zone de RDN (résistance différentielle négative), la tension dépasse V_p , le courant augmente jusqu'à I_p . Lorsque le point de fonctionnement dépasse le pic et atteint la zone de RDN, la diode draine brutalement moins de courant. Mais comme le courant ne peut pas varier brutalement dans l'inductance, le courant "excédentaire" charge la capacité C_d . Comme ce courant est important et la capacité faible, la tension aux bornes de la diode V_d augmente très rapidement dépasse E et le système

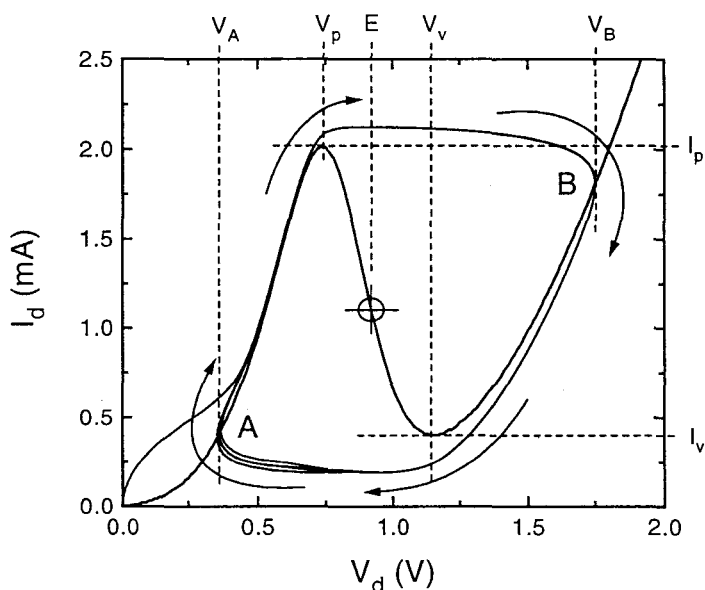


Figure II.2: Exemple de courbe décrite par $I_d(V_d)$ lors de l'établissement d'une oscillation de relaxation. On a également représenté la caractéristique $I(V)$ de la diode tunnel et sur celle-ci le point de polarisation qui serait imposé par l'alimentation si il n'y avait pas d'oscillations.

atteint le point B qui est dans une zone de RDP (résistance différentielle positive). La diode consomme à nouveau le courant disponible, l'énergie restant dans l'inductance est dissipée dans la RDP.

La source E est incapable de maintenir ce point de polarisation, le courant et la tension diminuent. V_d devient alors inférieure à V_v , on atteint à nouveau la zone de RDN. La capacité C_d se décharge alors fournissant le courant demandé par la région de RDN. La tension V_d diminue par la décharge de C_d et le système atteint le point A, où on a de nouveau une RDP. Le courant dans l'inductance, lui reste quasiment constant pendant cette phase très rapide. Le reste de l'énergie stockée dans C_d est dissipé. La source E force alors à nouveau la tension V_d à augmenter et le cycle se répète. Il a été montré que les oscillations de relaxation atteignent leur état stationnaire après environ un cycle d'oscillation². Le calcul de ces oscillations demande la résolution de l'équation différentielle non-linéaire suivante (on néglige R_s) :

$$L_s C_d \frac{\partial^2 V_d}{\partial t^2} + L_s g_d(V_d) \frac{\partial V_d}{\partial t} + V_d - E = 0 \quad (\text{II.1})$$

Elle peut être résolue numériquement grâce à des méthodes du type Runge-Kutta³. On obtient des oscillations du type de celle représentée sur la figure II.3. La fréquence

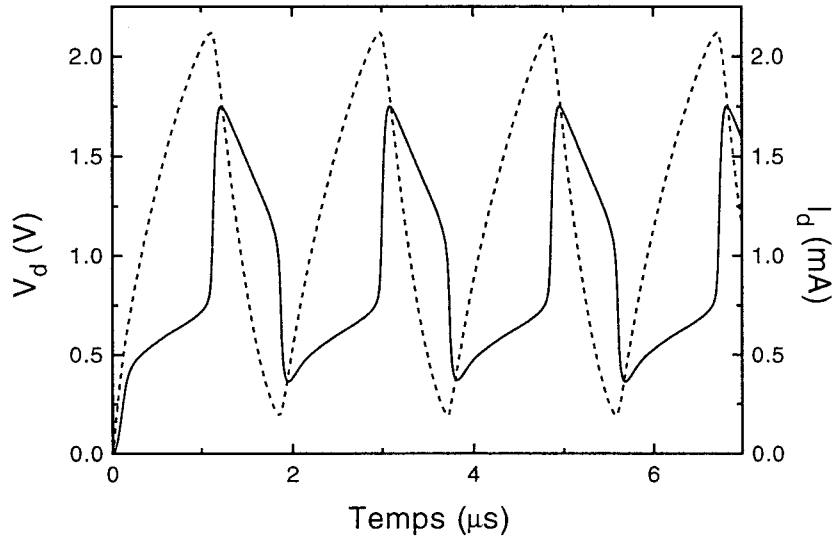
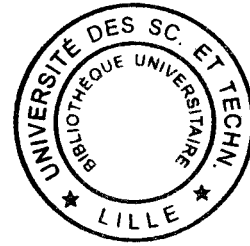


Figure II.3: Evolution de la tension V_d (courbe continue) et du courant I_d (courbe en tirets) en fonction du temps.

²B. Van der Pol, *The non-linear theory of electrical oscillation*, IRE Proc. **22**, 1051 (1934).

³M. Schuller and W. W. Gärtner, *Larger-signal circuit theory for negative-resistance diodes, in particular tunnel diodes*, IRE Proc. **49**, 1268 (1961).

d'oscillation dépend bien sûr de L_s et C_d mais aussi de la caractéristique $I(V)$ de la diode et de la tension de polarisation E . Le rapport cyclique varie également avec E : il est faible lorsque E est proche de V_p (impulsions positives), il est d'environ 50 % au "milieu" de la RDN (signal carré), et devient important lorsque E est proche de V_v (impulsions négatives). La valeur moyenne de V_d au cours du temps reste égale à E . L'évolution de la valeur moyenne du courant I_d en fonction de E explique l'allure de la caractéristique $I(V)$ mesurée lorsque le circuit est instable.



Communications

J.-F. Lampin, X. Wallart, J. P. Gouy, and F. Mollot, *Light-hole resonant tunneling through tensile-strained GaInAs quantum wells*, Ninth International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices, Liège (1996). To be published in Superlatt. Microstruct.

J.-F. Lampin, X. Wallart, J. P. Gouy et F. Mollot, *Effet tunnel résonnant de trous légers dans des puits quantiques contraints en extension*, 5^{èmes} Journées de la matière Condensée, Orléans (1996).

J.-F. Lampin, X. Wallart et F. Mollot, *Détermination du décalage de bande entre GaP et GaAs via l'étude de l'hétérostructure contrainte GaAs_{1-y}P_y / Ga_{1-x}Al_xAs*, 6^{èmes} Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique III-V, Chantilly (1997).

F. Mollot, J.-F. Lampin, and O. Schuler, *Some potentialities of gas-source molecular beam epitaxy with aluminium and phosphorus*, to be published in Journal de Physique IV.

J.-F. Lampin and F. Mollot, *First resonant tunneling via a light-hole ground state*, Eighth annual Conference on Modulated Semiconductor Structures, Santa Barbara (1997). To be published in Physica B.

J.-F. Lampin and F. Mollot, *Light-hole resonant tunneling through a tensile-strained GaAsP quantum well*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1080 (1997).