

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
U. F. R. INFORMATIQUE - ÉLECTRONIQUE - ÉLECTROTECHNIQUE - AUTOMATIQUE

N° attribué par la bibliothèque
/ / / / / / / / / / / / / / /

THÈSE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE**

Discipline : électronique

présentée et soutenue publiquement

par

Olivier SCHULER

le 17 novembre 1998

Titre :

**EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES A SOURCES GAZEUSES
DES MATERIAUX AlGaInP SUR SUBSTRAT GaAs POUR
APPLICATIONS HYPERFREQUENCES.**

Directeur de thèse : F. Mollot

JURY

G. Salmer

J. Massies

M. Van Rossum

L. T. Nuyen

J-P. Duchemin

A. Cappy

D. Théron

F. Mollot

Président

Rapporteur

Rapporteur

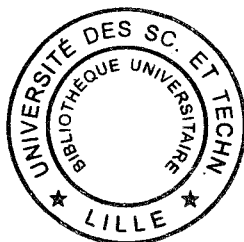
Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse



*à Delphine,
à mes parents.*

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique de Nord (IEMN) dirigé par Monsieur le Professeur G. SALMER, dans l'équipe Epitaxie par Jets Moléculaires dirigée par Monsieur le Professeur Y. DRUELLE. Je les remercie de m'avoir accueilli.

Monsieur le Professeur G. SALMER me fait l'honneur de présider la commission d'examen et je l'en remercie vivement.

J'exprime ma plus grande reconnaissance envers Monsieur F. MOLLOT, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir assuré la direction de ce travail. A tout moment, sa disponibilité, ses compétences scientifiques et sa ténacité m'ont été d'une aide précieuse.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur M. VAN ROSSUM de l'IMEC et Monsieur J. MASSIES, directeur de recherche au CNRS-CRHEA de Valbonne, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Monsieur L.T. NUYN de la société PICOGIGA et Monsieur J-P. DUCHEMIN du Laboratoire Centrale de Recherche de THOMSON-CSF me font l'honneur d'apporter leur jugement sur ce mémoire en tant qu'examineurs. Je leur présente mes plus sincères remerciements.

Ma reconnaissance va à Monsieur D. THERON, chargé de recherche au CNRS et à Monsieur A. CAPPY, professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui ont accepté de participer à ce jury.

Je voudrais témoigner ma sympathie à Messieurs Y. CORDIER, X. WALLART, J.L. LORRIAUX et J.L. CODRON de l'équipe Epitaxie pour leurs conseils, leurs aides et pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée. Je remercie tout spécialement Monsieur C. COINON pour sa gentillesse, ses compétences et l'intérêt qu'il a montré pour ce travail.

Je n'oublierais pas d'associer à mes remerciements mes collègues thésards : O. DEHEASE, J-F. LAMPIN, J. COLLET, F. DESSENNE, P. CHEVALIER, H. BOUTRY et F. BANSE avec qui j'ai passé de très bons moments.

Un grand merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire pour leur soutien et leur bonne humeur.

Je remercie également Monsieur J-P DEHORTER qui a réalisé la reproduction et la reliure de ce mémoire.

Introduction	9
---------------------------	----------

Chapitre I - Du composant au matériau

A Les composants à effet de champ sur GaAs	15
1 Introduction.....	15
2 Le HEMT.....	18
3 Le HIGFET.....	26
4 Conclusion	29
B La filière AlGaInP sur substrat GaAs	31
1 Propriétés des alliages massifs.....	32
2 Caractéristiques des hétérostructures	46
3 Les composants à base d'alliages phosphorés.....	50
C Conclusion	52
D Références Bibliographiques	53

Chapitre II – Outils théoriques et de simulation

A Effets des contraintes sur les bandes d'énergies	65
1 Epitaxie de matériaux contraints	65
2 Effet d'une contrainte sur la structure électronique	67
3 Estimation des discontinuités de bandes des hétérostructures contraintes.....	70
4 Application aux composés phosphorés (AlGa)InP	73
B Les outils de simulation	80
1 Calcul des niveaux d'énergie dans les puits quantiques	81
2 Calcul du transfert de charge dans les structures HEMTs.....	84
C Conclusion	89
D Références Bibliographiques	90

Chapitre III – Techniques expérimentales de croissance

A	Historique et principe de l'EJM	93
B	Le bâti d'EJM à sources gazeuses (Riber 32P)	97
1	Structure du bâti d'EJM-SG	97
2	Les cellules d'évaporation	98
3	La cellule craqueur	100
4	Le manipulateur porte-substrat	104
5	La croissance par EJM à sources gazeuses	105
C	La diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED)	108
1	Les diagrammes de diffraction	108
2	Les oscillations RHEED	111
D	Conclusion	113
E	Références Bibliographiques	116

Chapitre IV – Croissance des matériaux phosphorés par EJM à sources gazeuses

A	Croissance des matériaux en accord de maille	119
1	Paramètres de la croissance	119
2	Qualité des matériaux épitaxiés	122
3	Détermination de la transition Γ -X	126
4	Ordre ou désordre en GS-MBE ?	127
5	Le dopage des matériaux phosphorés	128
B	Etude de GaInP contraint sur GaAs	131
1	Rappels sur la croissance des systèmes contraints	131
2	Conditions expérimentales	134
3	GaInP en compression	135
4	GaInP en tension	142
5	En résumé	149
C	Conclusion	150
D	Références Bibliographiques	151

Chapitre V – Les interfaces arséniures-phosphures

A	Introduction.....	157
B	Mise en évidence des problèmes aux interfaces et premier modèle.....	160
1	Dans les puits quantiques.....	160
2	Observations au RHEED.....	164
3	Un premier modèle d'interface	167
4	Conclusion	170
C	Analyse de l'interface GaAs-GaInP par XPS	171
1	Mise en évidence de la présence d'arsenic dans GaInP.....	171
2	Profil de composition à l'interface GaAs-GaInP	173
3	Optimisation des commutations.....	175
4	Conclusion	179
D	Conclusion.....	181
E	Références Bibliographiques	182

Chapitre VI – Les alliages AlGaInP pour les composants électroniques

A	Qualité de l'interface et transfert électronique.....	187
1	La problématique	187
2	Une solution originale : l'habillage de l'interface	192
3	Conclusion	195
B	Optimisation de la croissance des structures HEMTs.....	196
1	Choix d'une structure	196
2	Performances des simples hétérostructures	199
3	Les premiers résultats sur les doubles hétérostructures	202
4	Conclusion	203
C	Performances des composants phosphorés.....	204
1	Les HEMTs.....	204
2	Les HIGFETs.....	211
D	Conclusion.....	214
E	Références Bibliographiques	215

Conclusion Générale	217
Annexe 1 : Facteurs de mérites statiques et hyperfréquences des HEMTs.....	223
Annexe 2 : La méthode des matrices de transfert	229
Annexe 3 : Les techniques de caractérisation.....	235

INTRODUCTION

Durant cette dernière décennie, les composants électroniques des filières III-V ont vu leurs applications prendre un formidable essor. Tout d'abord essentiellement orientées vers le domaine militaire, c'est maintenant vers le grand public que se tournent la recherche et la production. La demande de composants à base des matériaux III-V pour la fabrication de circuits intégrés sous forme hybride ou monolithique ne cesse d'augmenter que ce soit pour des applications en télécommunication (téléphones mobiles, satellites ...) ou pour le transport (radar anti-collision ...). Du fait de l'essor de ces domaines, les bandes de fréquences inférieures à 20 GHz se trouvent très largement occupées et il devient maintenant primordial de développer des systèmes fonctionnant à plus hautes fréquences afin de transmettre encore plus d'informations.

L'histoire des composants électroniques de type transistors a déjà subi plusieurs évolutions. Tout d'abord en 1966, où le remplacement des filières à base de silicium (MOSFET) par le GaAs (MESFET), possédant de meilleures caractéristiques de transport, a permis de faire un bond immense en fréquence. Dans un deuxième temps, suite aux limitations du MESFET, de nouveaux concepts de composants ont vu le jour grâce aux progrès des technologies de fabrication tel que l'épitanie par jets moléculaires. Les transistors à effet de champ à modulation de dopage de la filière AlGaAs/(In)GaAs/GaAs dont les performances en fréquence ont permis le développement de la téléphonie mobile, en sont le plus bel exemple. Aujourd'hui, un troisième bond en avant est nécessaire. Pour cela, comme lors de la première évolution, les recherches se sont tournées vers l'utilisation de nouveaux matériaux. Dès 1987, les développements des filières AlInAs/GaInAs sur substrats InP et des filières métamorphiques sur substrats GaAs ont montré leurs potentialités. Néanmoins, la croissance ou la technologie de ces filières sont plus complexes et difficiles à maîtriser. Toujours dans les matériaux III-V, une troisième solution reste à explorer : les matériaux phosphorés AlGaInP sur substrat GaAs.

Curieusement, ces matériaux sont restés longtemps oubliés pour la réalisation de composants à effet de champ. Pourtant les premières études de croissance de GaInP et AlInP remontent au début des années 1970. Ils ont surtout connu un essor indéniable pour la réalisation de composants optoélectroniques tels que des diodes électroluminescentes ou des lasers émettant dans le jaune, aujourd'hui commercialisés. Les premières tentatives d'utilisation des matériaux phosphorés dans les hétérostructures à modulation de dopage remontent aux années 1990, mais ne firent pas une percée fulgurante. Des problèmes d'apparition de domaines ordonnés et d'obtention d'interfaces As/P abruptes freinèrent beaucoup l'utilisation des alliages AlGaInP. Pourtant leurs atouts potentiels face à la

filère classique AlGaAs/InGaAs/GaAs sont attractifs aussi bien pour le composant lui-même que pour sa fabrication :

- Ce sont les matériaux de plus grandes bandes interdites pouvant être épitaxiés en accord de maille sur substrat GaAs. Ils peuvent aussi être épitaxiés contraints en tension ou en compression, donnant une nouvelle dimension à l'ingénierie de bandes.
- Ils sont moins réactifs à l'oxygène que l'AlGaAs et ne possèdent pas ou peu de centres profonds lorsqu'ils sont dopés.
- La sélectivité quasi-infinie entre phosphures et arséniures, des attaques chimiques permet une grande reproductibilité des opérations technologiques.
- Enfin, l'utilisation de barrières GaInP permet de réaliser des composants à effet de champ sans aluminium.

Une des raisons de la faible utilisation des alliages AlGaInP et que les systèmes de croissance possédant à la fois de l'aluminium et du phosphore sont très rares, et souvent utilisés uniquement pour des applications optoélectroniques et non pas des transistors. Le bâti d'épitaxie à sources gazeuses de l'IEMN et l'expérience du laboratoire dans la réalisation de transistors hyperfréquences ont donc motivé notre choix de développer l'étude des alliages phosphorés sur GaAs pour les applications micro-ondes.

Pour un soucis de clarté, ce mémoire ne suit pas l'ordre chronologique des événements. En effet, si la croissance des alliages massifs n'a pas posé beaucoup de problèmes, ceux-ci sont survenus lors de la réalisation d'interfaces arséniures-phosphures. Les mécanismes responsables de ces problèmes sont restés pendant longtemps aussi diffus que les interfaces elles-mêmes. Aussi, bien que nous ne comprenions pas ces phénomènes et pressés par les équipes "composants" avides de structures, nous avons abordé rapidement la croissance d'hétérostructures à modulation de dopage. Cela a d'ailleurs débouché sur l'utilisation d'une méthode originale pour supprimer les effets d'interfaces.

Le plan du mémoire s'articule alors ainsi : dans le premier chapitre, après un bref résumé du fonctionnement des composants électroniques à effet de champ, nous exposons leurs évolutions et leurs limitations en privilégiant la relation composant-matériau. Nous exposons ensuite les principales caractéristiques physiques, électriques et structurales des alliages AlGaInP, tirées de la littérature. De ces données, il ressort que certains paramètres, tels que les discontinuités de bandes, ne sont pas très

bien connus, notamment lorsque les alliages sont contraints. Dans le chapitre II, nous exposons le principe du calcul des effets de la contrainte sur les bandes d'énergies et les décalages de bandes. Nous avons appliqué ce modèle aux alliages phosphorés ; cela nous a permis de trouver les compositions en aluminium et en indium permettant d'obtenir un décalage de bandes de conduction maximum et donc les plus intéressantes pour la réalisation des composants. Dans la deuxième partie du chapitre II, nous présentons deux logiciels conviviaux de simulation que nous avons réalisés. Le premier permet de déterminer la position des niveaux d'énergie dans les structures quantiques ; le second consiste en la résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger et de Poisson. Tout au long du mémoire, nous y ferons souvent appel. Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses est ensuite présenté dans le chapitre III. Nous y mettons en avant ses principales caractéristiques et décrivons notre méthode de travail, principalement basée sur l'utilisation du RHEED. Pour ne pas alourdir la lecture du mémoire, les techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail sont décrites succinctement en annexe. Dans le chapitre IV, nous avons abordé la croissance des matériaux phosphorés GaInP, AlInP et AlGaInP. Les caractérisations électriques et physiques des couches réalisées montrent la bonne qualité des alliages obtenus. Nous présentons aussi une étude du comportement des alliages GaInP contraints en tension et en compression sur GaAs. Le chapitre V est consacré à l'étude des interfaces entre arséniures et phosphures. Nous mettons expérimentalement en évidence les problèmes rencontrés découlant des interfaces très diffuses. Pour notre compréhension, il est apparu nécessaire de déterminer un profil de composition aux interfaces. Il a été obtenu par spectroscopie de photo-électrons. De ce profil et des mesures de photoluminescence de puits quantiques asymétriques, nous dégagons les causes de la formation d'interfaces diffuses et proposons des remèdes. Dans le chapitre VI, nous montrons que ces problèmes d'interfaces sont critiques pour la réalisation de structures à modulation de dopage. Nous proposons alors une solution originale d'habillage de l'interface pour les contrer et assurer de bonnes caractéristiques de transfert. Le problème des interfaces étant réglé, nous présentons l'étude du transfert de charge dans les simples et doubles hétérostructures AlGaInP/(In)GaAs. Elle a débouché sur la réalisation de transistors à effet de champ pour l'amplification de puissance et la logique rapide. Les performances obtenues constituent l'état de l'art de cette filière et montrent que les alliages phosphorés sont de très bons candidats au remplacement de la filière classique AlGaAs/InGaAs/GaAs.

CHAPITRE I

DU COMPOSANT AU MATERIAU

Dans une première partie, nous passons en revue deux types de composants à effet de champ sur substrat GaAs, à savoir le transistor à modulation de dopage (HEMT-MODFET) et le transistor à hétérostructure à grille isolée (HIGFET). Après une description rapide du fonctionnement de ces composants et de leurs évolutions, nous dégagons leurs performances actuelles et leurs limitations. Certaines limitations peuvent être réduites par l'utilisation de nouveaux matériaux. Nous avons choisi d'utiliser la filière de matériaux à grand gap AlGaInP. La deuxième partie de ce chapitre expose les principales caractéristiques de ces matériaux.

Sommaire du Chapitre I

A	Les composants à effet de champ sur GaAs	15
1	Introduction	15
1.a)	Le MESFET.....	15
1.b)	Le TEC à hétérojonction	16
2	Le HEMT	18
2.a)	Principe de fonctionnement du HEMT	18
2.b)	Evolution et limitations des HEMTs AlGaAs/GaAs.	21
2.c)	Etat de l'art des HEMTs AlGaAs/InGaAs.....	25
3	Le HIGFET	26
3.a)	Présentation et fonctionnement du HIGFET	26
3.b)	Evolution et état de l'art.....	28
4	Conclusion.....	29
B	La filière AlGaInP sur substrat GaAs.....	31
1	Propriétés des alliages massifs	32
1.a)	Obtention des paramètres du quaternaire	32
1.b)	Structure cristalline.....	33
1.c)	Structure électronique.....	36
1.d)	Ordre et désordre	42
1.e)	Propriétés électriques et de transport.....	44
2	Caractéristiques des hétérostructures	46
3	Les composants à base d'alliages phosphorés.....	50
3.a)	Les transistors bipolaires à hétérojonctions	50
3.b)	Les transistors à effet de champ.....	51
C	Conclusion	52
D	Références Bibliographiques	53

A Les composants à effet de champ sur GaAs

1 Introduction

Le principe de fonctionnement du transistor à effet de champ (TEC) fut avancé pour la première fois en 1952 par W. Shockley [1]. Il proposait un nouveau type de composant semi-conducteur ayant la particularité d'être unipolaire. Le principe était basé sur l'existence d'un canal conducteur dont la conductance pouvait être modulée par application d'un champ électrique perpendiculaire à la direction du courant. Si le composant présenté par Shockley comportait une jonction p-n pour l'électrode de grille, celle-ci a été rapidement remplacée par une barrière Schottky (métal – semi-conducteur), plus facile à réaliser avec précision. Sur ce principe, se sont d'abord développées toutes les familles de TEC sur silicium tel que le MOSFET (**M**etal **O**xide **S**emiconductor **F**ield **E**ffect **T**ransistor) en composants discrets ou sous forme de circuit intégré. Le TEC de par sa technologie plane, a permis le développement des logiques complémentaires (CMOS) avec une densité d'intégration très élevée. Cependant, une des qualités essentielles requises par les applications de pointe de la micro-électronique est la rapidité de fonctionnement, c'est à dire la montée en fréquence. Les systèmes de télécommunications actuels nécessitent de fabriquer des circuits intégrés traitant des signaux analogiques et numériques à des fréquences supérieures au gigahertz. Cette exigence a conditionné l'évolution des composants à effet de champ vers la miniaturisation des dimensions et l'utilisation de nouveaux matériaux semi-conducteurs. Pour ce dernier point, un effort soutenu a été consacré à l'arséniure de gallium (GaAs), car celui-ci offre de meilleures propriétés de transport que le silicium, et notamment une mobilité à champ faible cinq fois plus élevée.

1.a) Le MESFET

Du concept de W. Shockley et du passage aux matériaux semi-conducteurs III-V est né, en 1966, le premier transistor à effet de champ sur GaAs appelé MESFET (**M**etal **S**emiconductor **F**ield **E**ffect **T**ransistor) [2]. Son principe repose sur un contrôle du flux des électrons libres dans un canal dopé, par une grille Schottky (Figure I- 1).

Les limitations du MESFET sont rapidement apparues lorsque les applications hyperfréquences telles que l'amplification de puissance et l'amplification de faible bruit ont nécessité une montée en fréquence au delà de 30 GHz¹. En effet, le temps de transit des porteurs dans la structure conditionne directement les performances en fréquence du composant ; plus il est faible, plus la fréquence de travail sera élevée. La réduction des dimensions de grille en deçà du micron permet d'augmenter les vitesses électroniques (phénomène de survitesse). Cependant dans le cas du MESFET, le transport s'effectue dans un canal de matériau dopé. Les vitesses sont alors dégradées par les interactions des porteurs avec les donneurs ionisés et le bruit est important. L'utilisation des structures MESFET est donc limitée à des fréquences de l'ordre de 35 GHz pour des longueurs de grille de 0,2-0,3 μm avec des performances pour l'amplification de puissance de 700 mW/mm [3]. K. Onodera [4] a rapporté les performances faible-bruit d'un MESFET avec un facteur de bruit de 0,81 dB à 18 GHz.

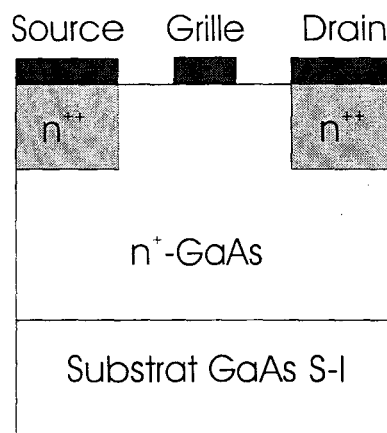


Figure I- 1 : Structure schématique d'un transistor MESFET.

1.b) Le TEC à hétérojonction

En 1978, R. Dingle [5] proposa le principe de l'hétérojonction à modulation de dopage (Figure I- 2). Il observa dans des super-réseaux AlGaAs dopé-GaAs, un transfert des électrons libres du matériau à grand gap (la barrière : AlGaAs) vers le matériau à petit gap (le puits : GaAs). Lorsqu'on réalise une hétérojonction entre un matériau semi-conducteur à grand gap et un matériau à petit gap, apparaît une discontinuité de la bande de conduction ΔE_c . Les électrons libres de la couche à grand gap dopée "voient" un état de plus basse énergie constitué par le matériau à petit gap. Il y a formation d'une zone d'accumulation par transfert des électrons libres de la barrière vers le puits. Dingle a montré que

¹ Le lecteur trouvera en annexe, un glossaire reprenant les divers paramètres utilisés pour décrire les performances des composants.

les électrons dans la zone d'accumulation ont un comportement quasi-bidimensionnel, c'est à dire que leur mouvement ne peut avoir lieu que parallèlement au plan de l'hétérojonction à cause de la quantification de leur énergie cinétique dans la direction perpendiculaire aux couches. Dans une hétérojonction à modulation de dopage, il y a donc séparation spatiale des donneurs ionisés et des électrons libres, ces derniers pouvant alors bénéficier totalement des propriétés de transport du matériau à petit gap. Malheureusement pour lui, Dingle ne fit pas la relation directe entre son observation et la possibilité de moduler la densité de porteurs par un champ électrique, ce qui compliqua sérieusement ses rapports avec ses employeurs du laboratoire Bell.

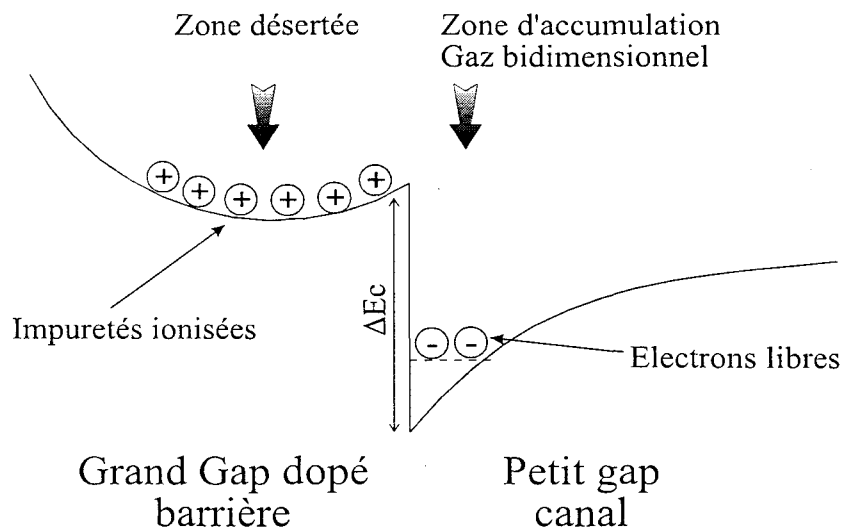


Figure I- 2 : Principe de l'hétérojonction à modulation de dopage.

Ce n'est qu'en 1980 que fit son apparition le premier TEC à hétérojonction à modulation de dopage de la filière AlGaAs/GaAs, simultanément dans les laboratoires de la Thomson [6] et de Fujitsu [7] sous le nom de HEMT² (High Electron Mobility Transistor). A partir des années 80, le HEMT a connu un développement rapide et ses performances se sont révélées largement supérieures à celles du MESFET, notamment pour les applications faible-bruit. Le développement de la technique d'épitaxie par jets moléculaires et des technologies de réalisation des composants semi-conducteurs a fortement influencé celui des transistors à effet de champ de la filière AlGaAs/GaAs. Deux voies principales se sont dégagées : le HEMT pour les applications de puissance et faible-bruit, et le HIGFET (Heterostructure Isolated Gate FET) destiné au remplacement des TECs silicium dans le domaine de la logique complémentaire.

² On peut trouver d'autres acronymes du TEC à modulation de dopage tels que MODFET (Modulation Doped FET), TEGFET (Two-Dimensional Electron Gas FET) ou encore SDHT (Selectively Doped Heterojunction Transistor). Par souci de clarté et d'homogénéité, nous conserverons la dénomination HEMT tout au long de ce mémoire.

2 Le HEMT

Notre but, ici, n'est pas de faire un long discours sur le fonctionnement des transistors à effet de champ. Nous exposons succinctement les principales caractéristiques des HEMTs en privilégiant la relation entre le composant et le matériau. Nous décrivons l'évolution et les performances actuelles des HEMTs de la filière AlGaAs/GaAs.

2.a) Principe de fonctionnement du HEMT

Le principe de fonctionnement est basé sur la commande du gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface entre le matériau à large bande interdite et le matériau à faible bande interdite. La structure d'un HEMT est schématisée sur la Figure I- 3. Elle est constituée d'une couche de surface très fortement dopée permettant la réalisation des contacts ohmiques de source et de drain, d'une couche de matériau à grand gap dopé (AlGaAs) appelée couche donneuse puis du canal, matériau à petit gap non intentionnellement dopé (GaAs), qui est le siège du gaz bidimensionnel et de la conduction. La grille est déposée sur la couche donneuse après réalisation d'un fossé de grille (recess) par attaque chimique ou plasma. Enfin, pour diminuer encore les interactions coulombiennes entre les porteurs libres et les donneurs ionisés, une couche de matériau à grand gap non intentionnellement dopé peut être insérée entre le canal et la couche donneuse (couche espaceur ou spacer en anglais).

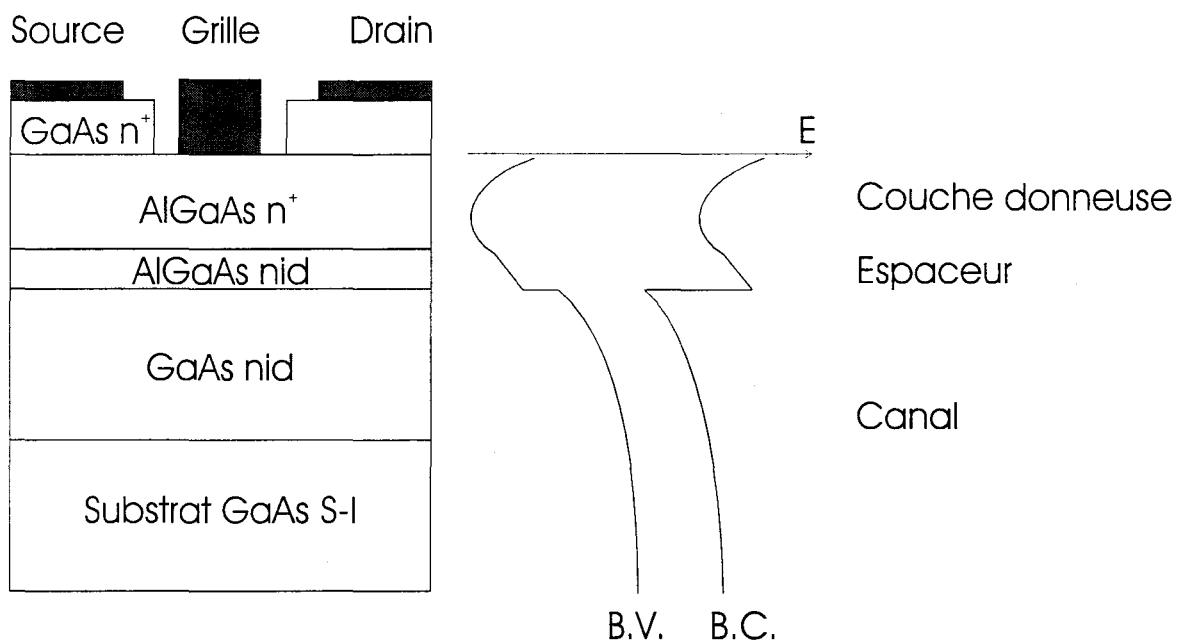


Figure I- 3 : Représentation schématique du HEMT et de sa structure de bande.

De nombreux modèles analytiques ont été proposés pour décrire le fonctionnement du HEMT dans le système AlGaAs/GaAs. Delagebeaudeuf et Linh [8] ont développé un modèle permettant le calcul de la répartition des charges dans l'hétérostructure et le contrôle de celles-ci par la tension de grille. Nous allons nous baser sur ce modèle pour extraire les paramètres importants du HEMT.

La statistique de Fermi-Dirac permet de calculer la concentration d'électrons confinés dans le gaz bidimensionnel. En supposant uniquement deux niveaux d'énergie dans le puits, on obtient :

$$n_s = \frac{m_w^*}{\pi \hbar^2} kT \text{Ln} \left[\left(1 + e^{(E_F - E_0)/kT} \right) \left(1 + e^{(E_F - E_1)/kT} \right) \right] \quad (I-1)$$

où E_F est la position du niveau de Fermi dans la structure et E_0 , E_1 les niveaux d'énergie des électrons dans le puits ; m_w^* est la masse effective des électrons dans le canal dans l'hypothèse de bandes paraboliques.

Par ailleurs, dans l'hétérostructure à l'équilibre et en égalant la densité de charges déplétées de la barrière avec la densité de charges accumulées dans le puits (Figure I- 4), Delagebeaudeuf et Linh ont montré que la quantité de porteurs n_s confinés dans le canal est donnée par :

$$qn_s \approx \sqrt{2q\epsilon_2 N_2 v_{20} + q^2 N_2^2 e_{sp}^2} - qN_2 e_{sp} \quad \text{avec} \quad v_{20} = \Delta E_c - \delta_2 - E_F \quad (I-2)$$

où N_2 est le dopage volumique de la barrière,

ϵ_2 est la permittivité diélectrique de la barrière,

e_{sp} est l'épaisseur de la couche espaceur.

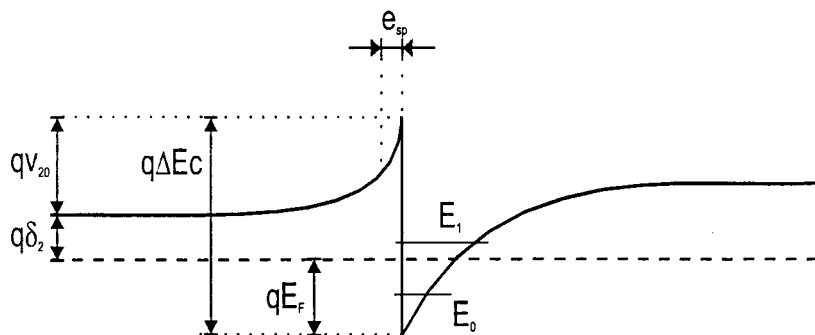


Figure I- 4 : Evolution de la bande de conduction de l'hétérostructure à l'équilibre [8].

La résolution analytique des équations (I- 1) et (I- 2) permet la détermination de la position du niveau de Fermi et de la concentration d'électrons dans le gaz bidimensionnel.

Dans le cas du composant, le contrôle de charge dans le canal est obtenu en réalisant un contact Schottky sur la barrière dopée. Il apparaît une seconde zone déplétée dans la barrière sous l'influence du contact redresseur Schottky. L'extension de cette seconde zone dépend des caractéristiques du contact métal - semi-conducteur et en particulier de la barrière de potentiel ϕ_m entre la bande de conduction du métal et la bande de conduction du semi-conducteur ainsi que de la polarisation de la grille V_G . L'équation du contrôle de charge par la tension de grille s'écrit :

$$n_s = \frac{\epsilon_2}{qd_2} (V_G - V_{\text{off}}) \quad \text{avec} \quad V_{\text{off}} = \phi_m + E_F - \Delta Ec - \frac{N_2}{2\epsilon_2} (d_2 - e_{sp})^2 \quad (I-3)$$

où d_2 est l'épaisseur totale de la barrière.

V_{off} est la tension de pincement.

Lorsque le transistor est polarisé avec une tension de grille V_{GS} et une tension de drain V_{DS} , ses principales propriétés électriques sont déduites de la caractéristique du courant drain $I_{DS}=f(V_{DS},V_{GS})$ (Figure I- 5). On en extrait la tension de pincement qui correspond à la tension de grille pour laquelle le courant drain est nul. Moins directement, on définit la transconductance g_m , qui traduit l'efficacité du contrôle du courant par la grille ($g_m=dI_{DS}/dV_{GS}$).

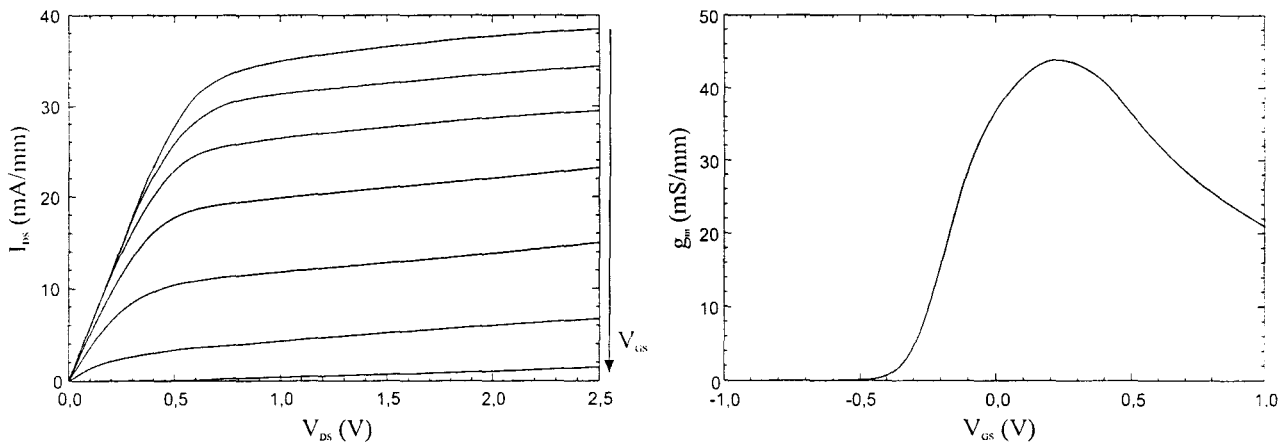


Figure I- 5 : Caractéristique $I_{DS}=f(V_{DS})$ et $g_m=f(V_{GS})$ d'un transistor à effet de champ.

Enfin, pour évaluer les caractéristiques hyperfréquences des transistors à effet de champ, nous nous baserons sur la fréquence de coupure intrinsèque $f_c=g_m/2\pi C_{GS}$, la fréquence de coupure extrinsèque du gain en courant f_T et la fréquence maximale d'oscillation f_{MAX} (voir annexe 1).

À la vue des équations (I- 2) et (I- 3) et à structure fixée (i.e. N_2 , d_2 et e_{sp} constants), nous pouvons constater que la densité de charges accumulées n_s est directement liée à la discontinuité de

bandes de conduction ΔE_c . Ce paramètre conditionne alors :

- D'une part, la densité de porteurs dans le canal, c'est à dire le courant drain I_{DS} mais aussi, la transconductance g_m et la fréquence de coupure f_c du composant [9].
- D'autre part, la diffusion des porteurs chauds dans la barrière [10], c'est à dire la tenue en tension du transistor.

2.b) Evolution et limitations des HEMTs AlGaAs/GaAs.

Durant ces dix dernières années les performances des HEMTs sur GaAs ont remarquablement été améliorées par l'introduction de nouvelles combinaisons de matériaux permettant d'augmenter la densité du gaz bidimensionnel d'électrons. Ces progrès n'ont pu être réalisés que par le développement des techniques de croissance cristalline telle que l'épithaxie par jets moléculaires.

Les travaux se sont tout d'abord portés sur le gain d'offset de conduction apporté par l'augmentation de la teneur en aluminium de la barrière. La Figure I- 6 représente l'évolution des discontinuités des bandes de conduction et de valence en fonction du pourcentage d'aluminium de l'hétérojonction AlGaAs/GaAs. Le maximum d'offset de conduction est obtenu aux alentours de 45% d'aluminium c'est à dire au passage du gap direct Γ à un gap indirect X de l'AlGaAs.

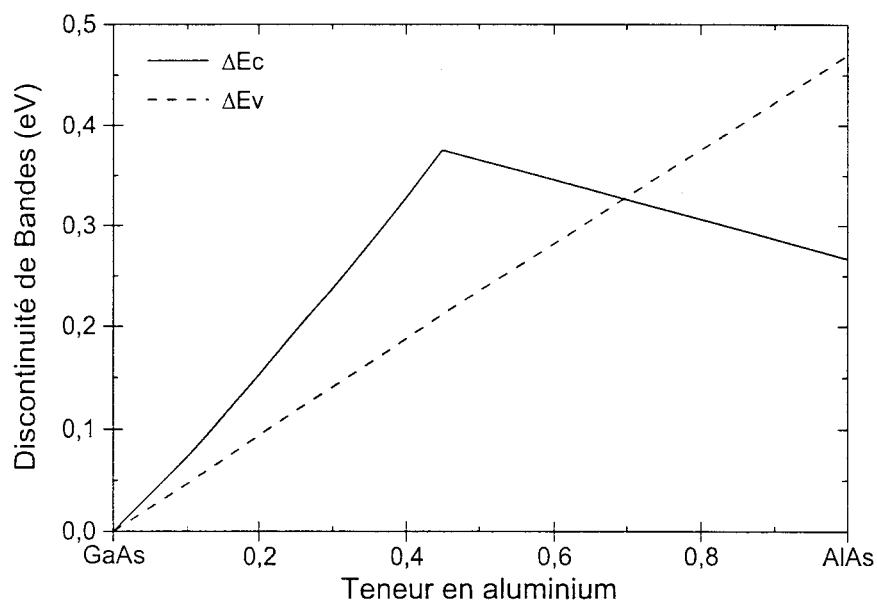


Figure I- 6 : Evolution des discontinuités de bandes de l'hétérojonction AlGaAs/GaAs.

Cependant, des problèmes liés à l'apparition de centres profonds (appelés centres DX) lorsqu'il est dopé au silicium, autour d'une concentration en aluminium de 25%, ont limité l'utilisation des

barrières AlGaAs riches aluminium. Ce problème peut néanmoins être réduit par l'utilisation d'un dopage au tellure [24] à la place du silicium.

La première génération de HEMT à canal GaAs fut alors rapidement remplacée par le HEMT pseudomorphique à canal InGaAs contraint. Introduit pour la première fois en 1983 par T.E. Zipperian [11] puis par J.J. Rosenberg [12] sur des hétérostructures à barrières GaAs, c'est en 1985 que les HEMTs AlGaAs/InGaAs firent leur apparition. A. Ketterson [13] a montré l'intérêt du puits pseudomorphique en terme de discontinuité de bandes de conduction et donc de densité du gaz bidimensionnel. Le tableau de Figure I- 7 met en évidence l'apport du canal pseudomorphique sur les caractéristiques de l'hétérostructure.

Type de canal	GaAs	In _{0,20} Ga _{0,80} As
n _s (×10 ¹² cm ⁻²)	0,8 – 1,0	1,5 – 2,5
μ _e à 300K (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	5000 – 6000	5000 – 6500
ΔEc/Al _{0,20} Ga _{0,80} As (eV)	0,16	0,30

Figure I- 7 : Intérêt du canal pseudomorphique pour les HEMTs.

Outre l'augmentation de la discontinuité de bandes de conduction ΔEc, l'utilisation d'un puits InGaAs permet d'améliorer le confinement des porteurs dans le canal par l'apport d'une hétérojonction arrière InGaAs/GaAs. Il s'ensuit un meilleur contrôle des charges et une nette diminution de l'injection des porteurs vers le substrat. Cependant la contrainte emmagasinée dans le canal limite le taux d'indium maximum utilisable et l'épaisseur de celui-ci. Typiquement les valeurs limites sont : 20 à 25% d'indium pour une épaisseur de 100 à 150 Å. De plus, J.L. Thobel [14] par des calculs Monte-Carlo, a montré que le gain espéré en mobilité et en vitesse par l'apport d'indium est fortement réduit par l'effet de la contrainte (Figure I- 8). En effet, alors que l'augmentation de la concentration d'indium favorise la diminution de la masse effective des électrons et donc de la mobilité, la contrainte tends à la faire augmenter. Ainsi, jusqu'à 25-30% d'indium, la mobilité et la vitesse pic de l'alliage sont sensiblement égales à celles de GaAs. Au delà de 30%, le gain de mobilité engendré par la composition finit par l'emporter sur l'effet de la contrainte.

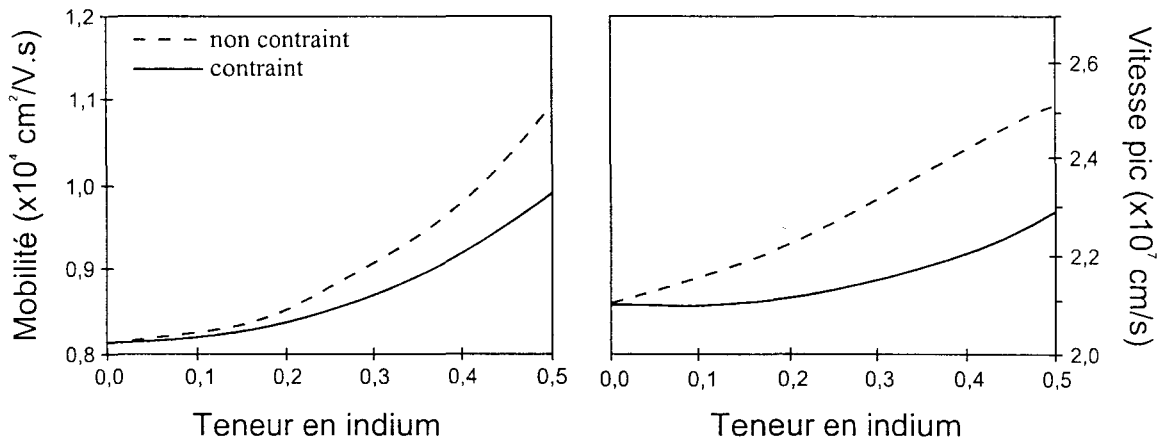


Figure I- 8 : Mobilité à champ faible et vitesse pic de InGaAs non contraint et contraint sur GaAs à température ambiante [14].

Durant la même période, le développement de nouvelles techniques de dopage, en remplacement du dopage volumique de la barrière, a permis d'améliorer encore les performances des HEMTs. En 1984, M. Hueschen [15] a proposé le concept de "pulse doped" qui consiste à doper fortement la barrière sur quelques dizaines d'angström. En 1985, E.F. Schubert [16-17] introduit la technique du plan de dopage. Celui-ci est réalisé par le dépôt, croissance arrêtée, d'un plan d'atomes de silicium pouvant atteindre des densités de 10^{13} cm^{-2} . L'efficacité du transfert de porteurs dans le puits est améliorée car tous les dopants se trouvent confinés à la même distance du canal. De plus, la barrière n'étant alors plus dopée, la tenue en tension de la grille est fortement améliorée. Enfin, toujours dans la même optique, la réalisation de doubles hétérostructures AlGaAs/InGaAs/AlGaAs à doubles plans de dopage [18] a permis d'atteindre des densités de porteurs dans le canal de $3 \text{ à } 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

L'évolution des performances en terme de densité du gaz 2D des HEMTs AlGaAs/InGaAs, publiées dans la littérature est représentée sur la Figure I- 9 en fonction de la teneur en indium du canal, du type de dopage (volumique ou plan) et des structures (simple ou double). La référence ainsi que la teneur en aluminium de la barrière sont indiquées en indice à côté de chaque point. L'épaisseur de la couche espaceur est indiquée par deux lignes en pointillés.

Des densités électroniques de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sont accessibles pour des structures à simple plan de dopage à canal riche indium (28%) et à couche espaceur réduite (20 Å). On notera que la teneur en aluminium de la barrière n'a pas une grande influence sur la densité électronique obtenue. Des concentrations supérieures à 25% permettent d'obtenir des décalages de bandes de conduction élevés, cependant la présence de centres DX nuit à l'efficacité du dopage, ce qui entraîne une réduction du transfert de charge dans le gaz bidimensionnel. Les doubles hétérojonctions, quant à elles, permettent d'atteindre des densités avoisinant les $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

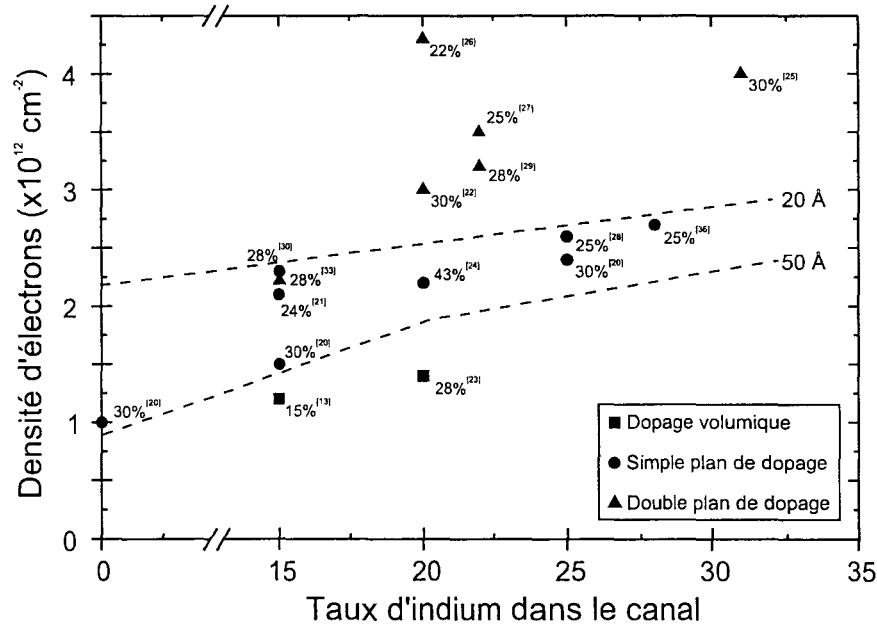


Figure I-9 : Evolution de la densité d'électrons en fonction de la teneur en indium du canal pour des structures HEMTs AlGaAs/InGaAs.

Au niveau de la qualité des structures, ces données sont à prendre avec précaution car négligeant une caractéristique essentielle du gaz bidimensionnel d'électrons : sa mobilité et notamment celle à basse température. Sur la Figure I- 10, nous avons reporté la densité en fonction de la mobilité à 77K de quelques références. Si la qualité des simples hétérojonctions n'est plus à démontrer, avec des mobilités de l'ordre de 15000 à 25000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, celle des doubles hétérostructures révèle la difficulté de réalisation de telles structures.

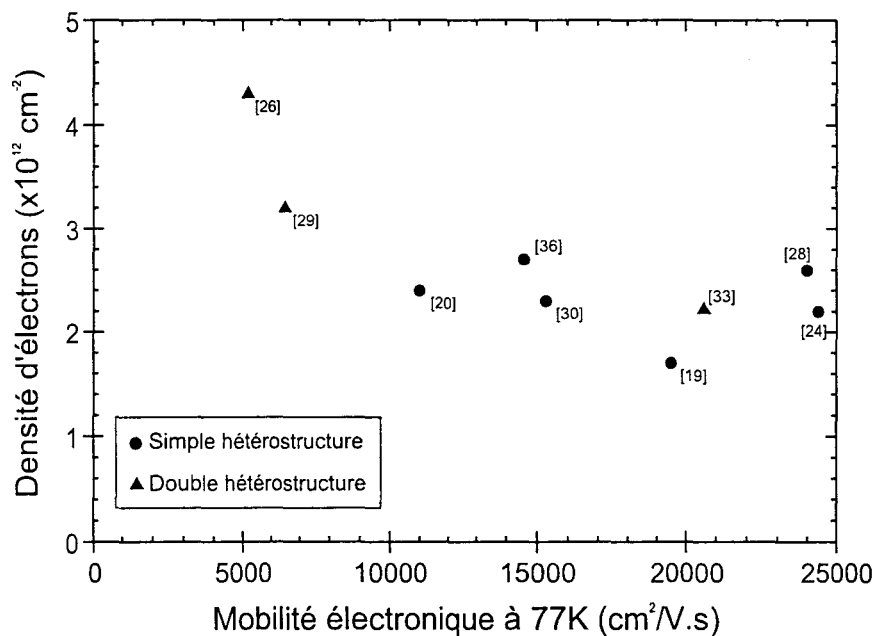


Figure I- 10 : Densité d'électrons en fonction de la mobilité à 77K pour des simples et doubles hétérostructures AlGaAs/InGaAs.

Celle-ci est liée à la ségrégation du silicium dans le canal, lors de la croissance de l'interface arrière, induisant une forte densité (des dopants sont dans le canal) mais réduisant fortement la mobilité car les porteurs libres ne sont alors plus spatialement séparés des donneurs ionisés.

Outre les limitations liées aux matériaux, il y a celle liée à la structure. En effet, augmenter la fréquence de travail nécessite de diminuer la longueur de grille. Mis à part les difficultés technologiques, il existe une limite due aux effets de canal court. Ils sont liés à la difficulté de pincer le transistor et de saturer le courant de drain. De plus, afin de conserver le rapport d'aspect longueur de grille sur distance grille-gaz2D, il faut réduire également l'épaisseur de la barrière ce qui peut conduire à l'accroissement d'un courant de trous vers la grille, par effet tunnel. Ce phénomène est conditionné par la discontinuité des bandes de valence, qui est faible sur le système AlGaAs/InGaAs ($\Delta E_v=0,2$ eV pour 20% In et 20% Al).

2.c) Etat de l'art des HEMTs AlGaAs/InGaAs

Les performances de l'état de l'art des transistors à effet de champ de la filière AlGaAs/InGaAs en terme de montée en fréquence sont résumées dans le tableau de la Figure I- 11. Des fréquences de coupure extrinsèques du gain en courant f_T supérieures à 100 GHz pour des longueurs de grille de 0,1 μm font du HEMT le candidat idéal pour les applications hyperfréquences de demain, reléguant le MESFET au second plan. Il en est de même pour les performances faible-bruit (Figure I- 12) à 60 et 94 GHz, cependant les HEMTs de la filière GaAs y sont fortement concurrencés par la filière InP.

Lg (nm)	G_m (mS/mm)	F_T (GHz)	F_{max} (GHz)	Réf.
200	550	100	200	[31]
100	1070	120	220	[32]
100	700	120	290	[33]
80	740 – 920	?	270	[34]

Figure I- 11 : Transconductance et fréquences de coupure des HEMTs AlGaAs/InGaAs.

Lg (nm)	G_m (mS/mm)	F (GHz)	NF (dB)	Gaas (dB)	Réf.
150	?	60	1,5	6,1	[35]
100	700	94	2,1	6,3	[33]
80	740	60	1,9	13,0	[34]

Figure I- 12 : Performances faible-bruit des HEMTs AlGaAs/InGaAs.

En ce qui concerne les performances en puissance, le HEMT pseudomorphique AlGaAs/InGaAs à double plan de dopage jouit d'une supériorité pour l'instant inégalée par les autres filières de TECs. Ces structures permettent d'obtenir des courants de 1 A/mm et des puissances de sortie de 960 mW/mm à 60 GHz pour des longueurs de grille de 0,15 μm [36].

Enfin nous citerons la réalisation de structures "*exotiques*" à mi-chemin entre le MESFET et le HEMT, tels que les HEMTs à canal dopé [37] permettant d'atteindre des densités de courant importantes mais dont les performances en fréquence restent limitées, ou les HEMTs à canaux multiples [38] mais dont le fonctionnement est perturbé par une tension de pincement moins "franche" et par la nécessité de garder une grille longue pour commander correctement le canal.

3 Le HIGFET

Les potentialités des matériaux III-V ont conditionné aussi le développement des TECs sur GaAs pour les applications de logique complémentaire en vue de concurrencer les MOS. Les premières filières logiques développées ont été basées sur l'utilisation du MESFET telles que les technologies DCFL [39] et SCFL (Source Coupled FET Logic). Cependant le niveau de maturité de cette technologie est moins élevé que celui du silicium, et d'autre part, les structures logiques à base de MESFETs ne sont pas complémentaires ce qui induit une consommation beaucoup trop importante pour la conception de circuits à haut niveau d'intégration. D'un autre côté, malgré des performances très élevées en fréquence et en gain, les structures analogiques MMIC à base de HEMTs sont fortement limitées en densité d'intégration par la taille des composants, la présence de composants passifs mais aussi par les problèmes liés à la technologie du fossé de grille (complexité, non-planéité et difficile à maîtriser de façon reproductible). Enfin, les diverses tentatives de transposition directe du transistor MOS sur GaAs ont donné des résultats nettement insuffisants, en raison de la difficulté de faire croître un oxyde de qualité sur GaAs. Tous ces éléments ont conduit à développer la filière HIGFET (Heterostructure Insulated-Gate Field Effect Transistor, appelé aussi MISFET pour Metal Isolant Semiconductor FET) que nous décrivons dans ce paragraphe.

3.a) Présentation et fonctionnement du HIGFET

Ce n'est qu'au début des années 1980 qu'est venue l'idée d'utiliser un matériau semi-conducteur non intentionnellement dopé et de grand gap en guise d'isolant de grille. La structure d'un HIGFET se

différencie donc de celle du HEMT par l'absence de dopage dans la structure et par la planéité de sa technologie. Un schéma du transistor HIGFET de type n et p est donné sur la Figure I- 13. La structure épitaxiale est constituée d'une couche tampon de GaAs, suivie d'une couche d'AlGaAs de 200 à 300 Å, puis d'une couche de GaAs de 100 Å qui sert à prévenir de toute oxydation de la couche AlGaAs et à faciliter la réalisation des contacts ohmiques. Après formation de la grille, les caissons n et p sont réalisés de manière auto-alignée par implantation ionique localisée de silicium (type n) et de béryllium (type p), suivie d'une activation de ces espèces par un recuit thermique. L'isolation des composants est réalisée par implantation ionique de bore afin de préserver la planéité de la surface.

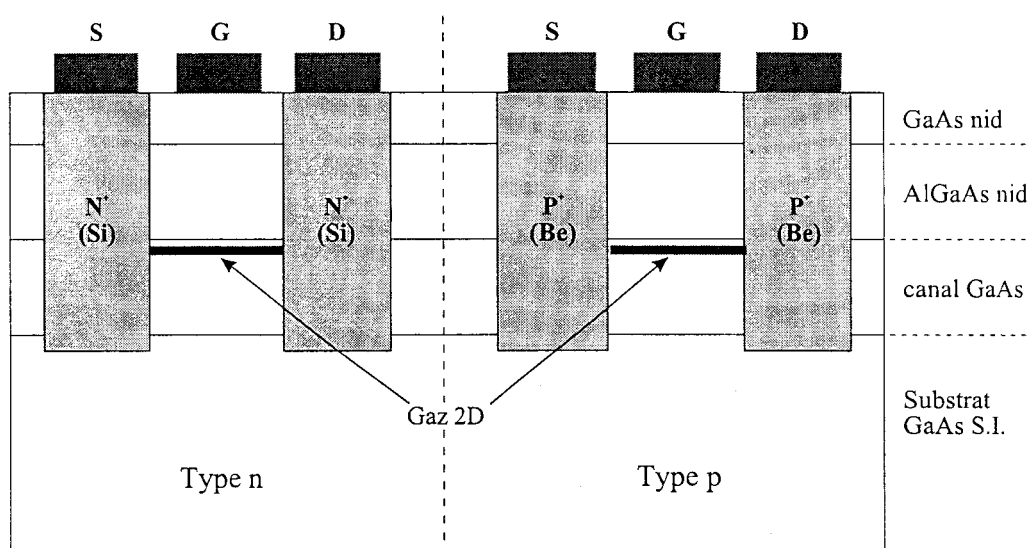


Figure I- 13 : Structure schématique de HIGFETs de type n et p.

L'intérêt d'une telle technologie est que l'interface AlGaAs/GaAs sert à la fois de canal à électrons et de canal à trous et offre ainsi la possibilité de réaliser des circuits en logique complémentaire.

Le fonctionnement du transistor HIGFET de type n (respectivement de type p), peut alors être schématisé de la façon suivante (Figure I- 14). Lorsqu'on applique une tension V_G sur la grille de hauteur de barrière Φ_B suffisamment positive (resp. négative), il y a inclinaison des bandes dans la couche AlGaAs. Pour avoir présence d'électrons (resp. de trous) dans le canal, il faut que la tension appliquée V_G soit supérieure à la tension de seuil V_T définie par :

$$V_T = \Phi_B - \Delta E_c \quad (\text{resp. } V_T = -\Phi_B + \Delta E_v) \quad (I- 4)$$

Comme dans le cas d'une structure HEMT, la loi de contrôle de charge dans le canal s'écrit :

$$n_s \approx \frac{\epsilon}{qd} (V_G - V_T) \quad (\text{resp. } p_s \approx \frac{\epsilon}{qd} (-V_G + V_T)) \quad (I- 5)$$

où ϵ est la permittivité de la barrière AlGaAs et d son épaisseur.

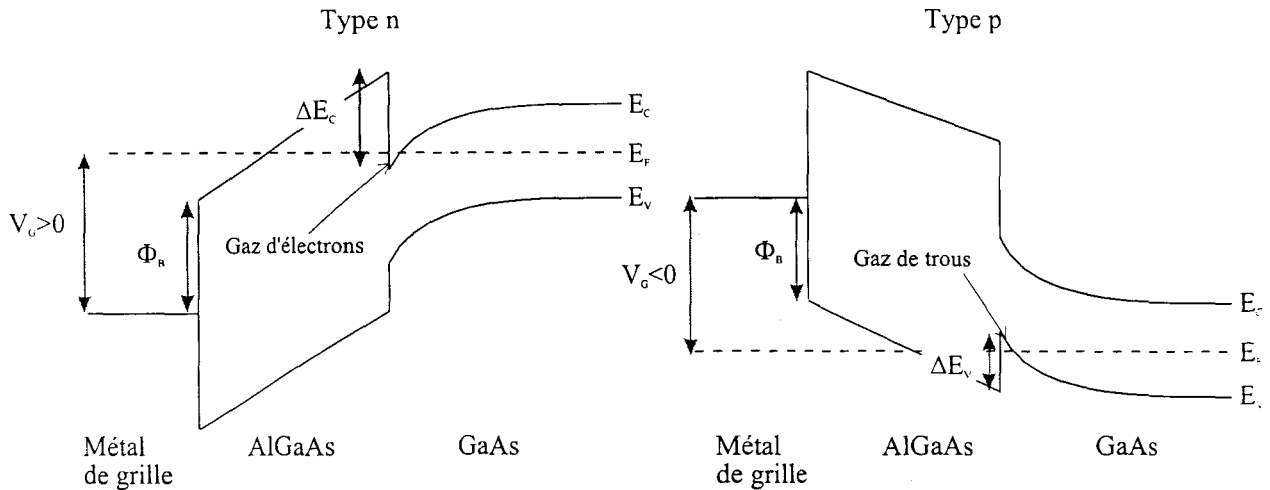


Figure I- 14 : Diagramme de bandes d'un HIGFET type n et p.

La tension de seuil est ici insensible au dopage et a donc une dispersion beaucoup plus faible que les tensions de pincement des HEMTs. La tension de seuil optimale se situe entre 0,4 et 0,5 V, ce qui permet un fonctionnement à basse tension d'alimentation. Malheureusement, la barrière AlGaAs n'est pas un isolant parfait et il subsiste un courant de grille parasite. H. Fawaz [40] a montré que ce courant d'électrons (resp. de trous) est relié à la discontinuité des bandes et varie comme $\exp(-(\Delta E_c)^{3/2})$ (resp. $\exp(-(\Delta E_v)^{3/2})$). Un autre paramètre à prendre en compte est le courant de drain parasite sous le seuil I_{off} (ou courant de stand-by) qui caractérise l'efficacité du pincement. S'il est trop grand, ce courant induit une consommation statique importante qui limitera la densité d'intégration. Les propriétés de la structure épitaxiée jouent donc un rôle crucial pour limiter ce courant à quelques nanoampères.

Comme dans le cas du HEMT, nous montrons ici que les performances du HIGFET sont conditionnées par la différence d'énergie des bandes de conduction ou de valence à l'interface canal-barrière. Pour la logique complémentaire, on cherchera donc à avoir des discontinuités de bandes de valence et de conduction les plus élevées possibles pour réduire le courant de grille et de valeurs sensiblement égales afin d'obtenir des tensions de seuil symétriques.

3.b) Evolution et état de l'art

L'évolution des composants HIGFETs a suivi celle des HEMTs avec notamment le passage au canal InGaAs contraint. K. Maezawa et al. [41] ont réalisé en 1987, le premier HIGFET pseudomorphique de type n. L'absence de dopage dans la couche AlGaAs a permis l'utilisation d'alliage riche aluminium. Ainsi, A.I. Akinwande et al.[42] ont montré que le taux d'aluminium optimal de la barrière est de 75% pour la réalisation de structures complémentaires. Pour ce taux d'aluminium, les

discontinuités de bandes de conduction et de valence valent respectivement 0,45 et 0,55 eV. Des transconductances de 310 mS/mm pour les transistors de type n et de 76 mS/mm pour les type p ont été obtenues, cependant ces composants souffraient de tension de seuil fortement dissymétriques (respectivement 0,72 et -0,35 pour le transistors n et p). Par ailleurs, les chercheurs de Motorola [43] ont montré que l'ajout d'un plan de dopage de type n (silicium) dans la couche tampon de GaAs permet d'obtenir des tensions de seuils symétriques.

Enfin, nous citerons les travaux réalisés au laboratoire par H. Fawaz et J-F. Thierry [44] sur des structures HIGFETs $Al_{0,75}Ga_{0,15}As/In_{0,20}Ga_{0,80}As$ en technologie auto-alignée de longueur de grille 1 μm . Ces résultats tels que la fréquence de coupure pour le transistor type p et le courant de stand-by pour le type n, constituent l'état de l'art de la filière HIGFET 1 μm .

Paramètres	Type n	Type p
V_T (V)	0,55	-0,40
g_m (mS/mm)	380	65
I_{off} (nA/ μm)	0,03	60
F_T (GHz)	25	5

Figure I- 15 : Performances de HIGFET n et p en technologie 1 μm .

4 Conclusion

Les progrès de l'élaboration des semi-conducteurs et de la technologie des composants sur substrat GaAs, réalisés au cours des années 1980-95 restent actuellement figés étant donné les difficultés technologiques rencontrées pour pousser plus loin les limitations des composants, c'est à dire pour réduire leurs dimensions. Pour monter plus haut en fréquence, d'autres filières de matériaux ont été développées. Les travaux ont porté sur l'augmentation de la teneur en indium du canal GaInAs, induisant l'augmentation de l'offset de conduction et améliorant les caractéristiques de transport. Comme la contrainte limite le taux maximum d'indium à 20-25% sur GaAs, c'est tout naturellement que la technologie sur substrat de phosphure d'indium (InP) a été développée car il permet la croissance en accord de maille d'un canal à 53% d'indium. Dès 1987, les développements de la filière en accord de maille AlInAs/GaInAs sur substrat InP [45-46] ont montré leurs potentialités pour monter en fréquence et pour l'amplification faible-bruit. L'utilisation d'un canal pseudomorphique à 80% d'indium

a permis la réalisation de composants ayant des fréquences de coupure f_T de 350 GHz [47]. Cependant la technologie sur substrat InP reste difficile et les applications industrielles onéreuses à cause du coût élevé des substrats d'InP et de leur petite taille (maximum 4"). Une alternative au substrat d'InP a été développée, par le biais de la croissance de structures AlInAs/GaInAs métamorphiques sur substrat GaAs. L'idée repose sur le passage "*en douceur*" du paramètre de maille du substrat (GaAs) à celui de l'InP par relaxation des contraintes dans une couche tampon épaisse (quelques microns) en AlInAs ou GaInAs, où le taux d'indium varie de 0 à 53% [48]. Cependant la croissance de telles structures est difficile à maîtriser.

Outre le canal, il existe une autre manière d'augmenter les performances des composants à effet de champ. Nous avons vu dans ce chapitre, que les discontinuités de bandes de conduction et de valence jouent un rôle important sur les performances des HEMTs et des HIGFETs. C'est donc tout naturellement que nous nous sommes portés sur l'amélioration des caractéristiques de la barrière. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un nouveau matériau en remplacement de l'AlGaAs. Le nouveau bâti d'épitaxie permettant la croissance de matériaux phosphorés, a guidé notre choix vers la filière des alliages AlGaInP sur substrat GaAs. C'est cette filière que nous présentons dans la partie suivante.

B La filière AlGaInP sur substrat GaAs

Les alliages quaternaires phosphorés AlGaInP représentent une riche famille de matériaux permettant d'obtenir des bandes interdites à température ambiante comprises entre 1,351 eV (InP) et 2,405 eV (AlP). La Figure I- 16 présente cette famille (domaine grisé) parmi les semi-conducteurs usuels. Nous voyons ici, tout l'intérêt de son utilisation pour les applications de la micro-électronique III-V sur substrat GaAs. En effet, pour certaines compositions en aluminium, gallium et indium que nous précisons, l'AlGaInP représente le matériau de plus grand gap pouvant être épitaxié en accord de maille sur substrat GaAs. De plus ces matériaux peuvent être épitaxiés contraints en tension ou en compression sur le substrat, apportant un degré de liberté supplémentaire pour l'ingénierie de bandes, en comparaison avec la filière classique à base d'AlGaAs.

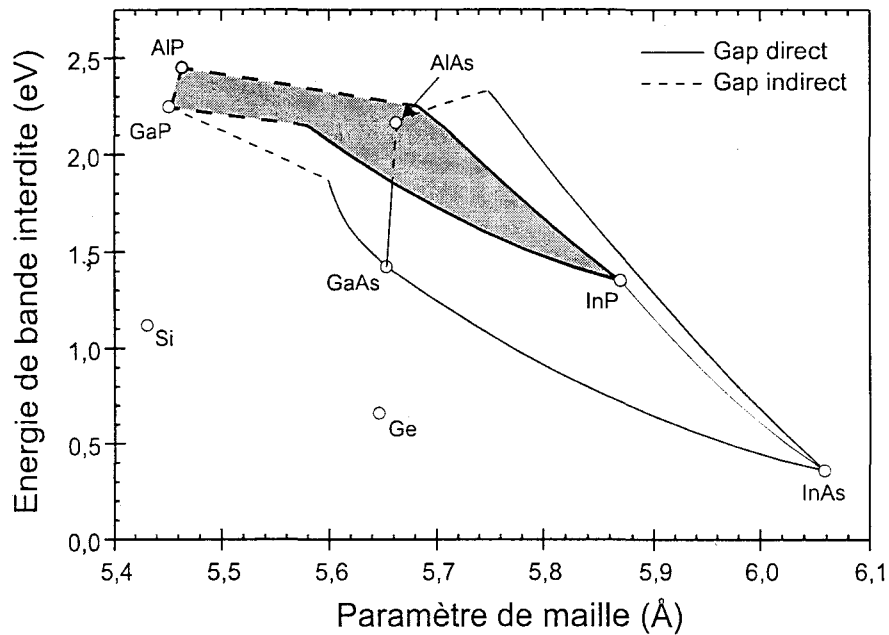


Figure I- 16 : Localisation de la filière AlGaInP parmi quelques matériaux semi-conducteurs.

Les travaux de recherche en micro-électronique se sont surtout développés autour de GaInP pour des applications telles que les transistors bipolaires à hétérojonctions (TBH) ou les diodes lasers. Le ternaire AlInP et les quaternaires AlGaInP sont relativement moins bien connus. Ceci provient du fait que la cohabitation d'aluminium et de phosphore dans les systèmes de croissance épitaxiale est rare. Dans cette partie, nous passons en revue les paramètres physiques et les propriétés de ces alliages. Enfin, nous effectuons un tour d'horizon des applications éventuelles ou déjà réalisées à base d'AlGaInP.

1 Propriétés des alliages massifs

Les alliages quaternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ sont constitués à partir d'une solution solide des composés binaires GaP, AlP et InP, où x correspond à la teneur en AlP et y à celle de GaP. Cependant, ils peuvent aussi être considérés comme formés à partir des deux ternaires GaInP et AlInP. Dans la suite de ce travail, nous préférons donc utiliser la notation $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ défini comme suit :

$$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P} \leftrightarrow \mathbf{X} \times \text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P} + (\mathbf{1} - \mathbf{X}) \times \text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P} \quad (\text{I- 6})$$

Le passage d'une notation à l'autre se faisant simplement par les relations :

$$\mathbf{x} = \mathbf{X} \times \mathbf{Y} \quad \text{et} \quad \mathbf{y} = (\mathbf{1} - \mathbf{X}) \times \mathbf{Y} \quad (\text{I- 7})$$

1.a) Obtention des paramètres du quaternaire

La "loi" de Vegard nous permet de déterminer approximativement les paramètres des ternaires GaInP et AlInP en fonction de leur composition et des paramètres des binaires. Pour des propriétés telles que le paramètre de maille ou les constantes élastiques, une simple loi linéaire suffit ; par exemple dans le cas de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, une propriété \mathbf{P} est obtenue en fonction de la teneur x en gallium par :

$$\mathbf{P}_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = \mathbf{x} \times \mathbf{P}_{\text{GaP}} + (\mathbf{1} - \mathbf{x}) \times \mathbf{P}_{\text{InP}} \quad (\text{I- 8})$$

où \mathbf{P}_{GaP} et \mathbf{P}_{InP} correspondent aux valeurs du paramètre respectivement des binaires GaP et InP.

Cependant d'autres paramètres comme l'énergie de bande interdite, présentent une forte non-linéarité et il est alors indispensable d'utiliser une loi quadratique en introduisant un coefficient de courbure \mathbf{C} appelé "*bowing parameter*" qui rend compte des effets de type désordre d'alliage. L'équation (I- 8) s'écrit alors :

$$\mathbf{P}_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = \mathbf{x} \times \mathbf{P}_{\text{GaP}} + (\mathbf{1} - \mathbf{x}) \times \mathbf{P}_{\text{InP}} + \mathbf{x}(\mathbf{1} - \mathbf{x}) \times \mathbf{C}_{\text{GaInP}} \quad (\text{I- 9})$$

D'une manière générale, les paramètres de l'alliage quaternaire $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ seront obtenus par la relation :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}} = & \mathbf{xy} \times \mathbf{P}_{\text{AlP}} + (\mathbf{1} - \mathbf{x})\mathbf{y} \times \mathbf{P}_{\text{GaP}} + (\mathbf{1} - \mathbf{y}) \times \mathbf{P}_{\text{InP}} \\ & + \mathbf{y}(\mathbf{1} - \mathbf{y}) \times [\mathbf{x} \times \mathbf{C}_{\text{AlInP}} + (\mathbf{1} - \mathbf{x}) \times \mathbf{C}_{\text{GaInP}}] \end{aligned} \quad (\text{I- 10})$$

1.b) Structure cristalline

L'AlGaInP comme la plupart des semi-conducteurs III-V a une structure cristalline du type zinc blende (Figure I- 17) où a est le paramètre de maille. Un cristal d'AlGaInP se compose de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées identiques qui s'interpénètrent. L'un des réseaux contient les atomes de type III (Ga, Al ou In), l'autre les atomes de phosphore (type V). Le décalage entre les deux réseaux est d'un quart de la grande diagonale du cube.

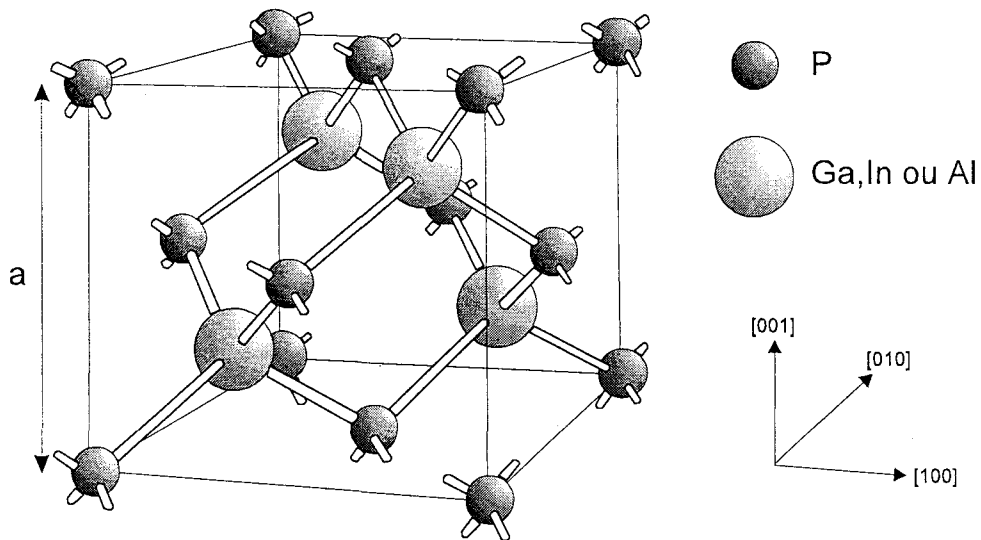


Figure I- 17 : Représentation de la maille cristalline d'AlGaInP.

Sur la Figure I- 17, nous pouvons remarquer que suivant la direction $[001]$, qui est l'axe de croissance de l'épitaxie, on rencontre alternativement des plans d'éléments III et des plans de phosphore. Si les atomes d'éléments III se répartissent aléatoirement sur leurs sites, on parle d'un alliage désordonné. Cependant, plusieurs études ont montré qu'une phase ordonnée du type CuPt peut apparaître dans les alliages (AlGa)InP. Dans ce cas, les atomes d'éléments III se répartissent par famille dans les plans perpendiculaires à la direction $[111]$ (grande diagonale du cube). Nous discuterons plus en détail de l'ordre dans ces alliages dans le paragraphe 1.d).

Du point de vue de l'épitaxieur, nous parlerons souvent dans ce travail, de la notion de "monocouche". La monocouche (mc) est la plus petite épaisseur accessible dans les conditions normales de croissance par épitaxie par jets moléculaires. Elle est composée d'un plan atomique d'éléments III et d'un plan d'éléments V, soit une demi-maille cristalline ($1 \text{ mc} = 2,83 \text{ \AA}$ sur GaAs).

Le tableau de la Figure I- 18 récapitule les caractéristiques de la structure cristalline des binaires GaAs, GaP, AlP et InP, ainsi que les interpolations utilisées pour l'obtention des paramètres des quaternaires $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$.

	GaAs	GaP	AlP	InP	$(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$
a (Å)	5,6533	5,4512	5,4635	5,8687	$5,8687-0,4052y-0,0123xy$
ρ (g/cm ³)	5,307	4,130	2,401	4,787	$4,787-2,386y+1,729xy$
ϵ_s	13,10	11,11	9,80	12,35	$12,35-2,55y+1,31xy$
ϵ_∞	11,10	9,11	7,54	9,55	$9,55-2,01y+1,57xy$
C_{11} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)	11,88	14,05	13,20	10,22	$10,22+2,98y+0,85xy$
C_{12} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)	5,38	6,20	6,30	5,76	$5,76+0,54y-0,1xy$

a : paramètre de maille, ρ : densité cristalline.

ϵ_s et ϵ_∞ : constantes diélectriques relatives à température ambiante.

C_{11} et C_{12} : constantes élastiques

Figure I- 18 : Paramètres des alliages (AlGa)InP [49-50].

Le paramètre de maille conditionne directement la croissance de l'alliage sur le substrat. Un désaccord de maille entre le substrat et l'alliage épitaxié, induit des contraintes qui limitent l'épaisseur utilisable sans risque de dégradation de la qualité du matériau (apparition de dislocations). On définit le désaccord de maille de l'alliage par rapport au substrat par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{al} - a_{sub}}{a_{sub}} \quad (I- 11)$$

où a_{al} est le paramètre de maille de l'alliage et a_{sub} celui du substrat.

La Figure I- 19 présente l'évolution du désaccord de maille, exprimé en pourcentage, des alliages $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ sur substrat GaAs. Une valeur positive (resp. négative) de $\Delta a/a$ correspond à un alliage contraint en compression (resp. en tension) sur le substrat.

On remarquera que c'est la composition en indium de l'alliage qui fixe, au premier ordre, le désaccord de maille d' $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ sur le substrat GaAs. Ceci provient du fait que les binaires GaP et AlP ont des paramètres de maille voisins (resp. 5,4512 et 5,4635 Å).

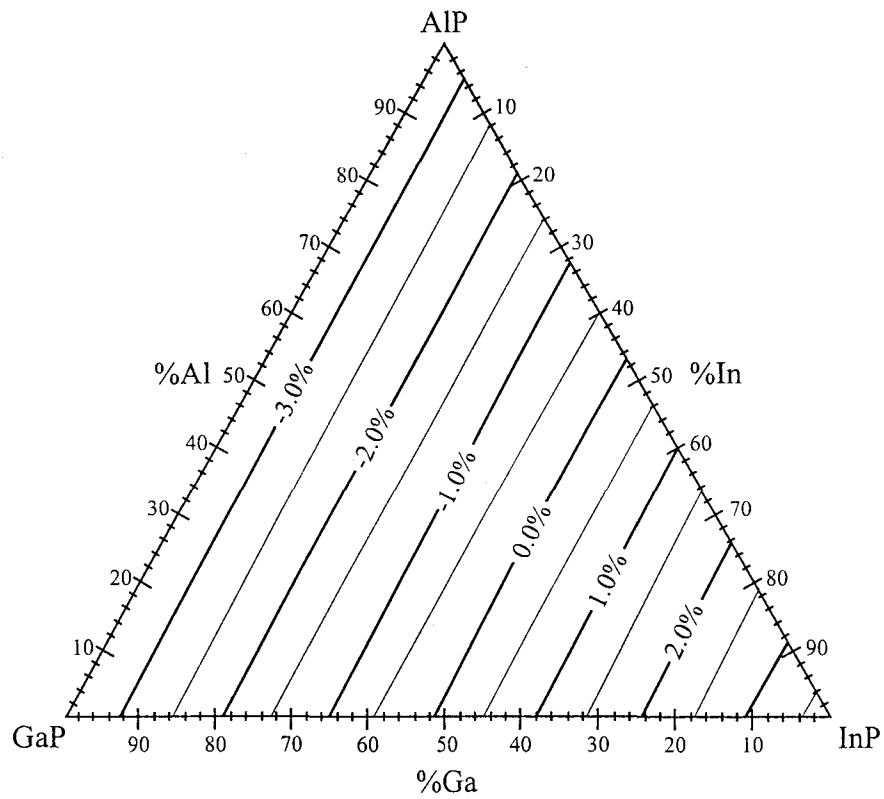


Figure I- 19 : Désaccord de maille des alliages AlGaInP sur substrat GaAs.

La Figure I- 20 représente le désaccord de maille des alliages ternaires $Ga_{1-x}In_xP$ et $Al_{1-y}In_yP$. L'accord de maille est obtenu respectivement pour $x=0,48$ et $y=0,47$ d'indium.

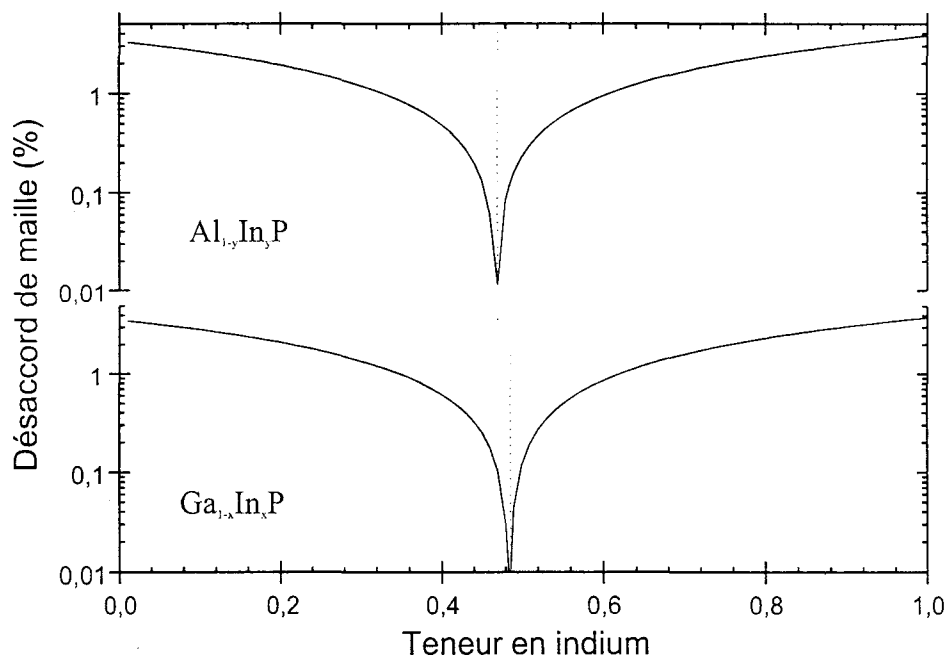


Figure I- 20 : Désaccord de maille de GaInP et AlInP sur substrat GaAs.

1.c) Structure électronique

Il existe différentes méthodes de calcul de la structure électronique d'un semi-conducteur. Citons par exemple, la méthode des pseudo-potentiels et la méthode des liaisons fortes. La Figure I- 21 représente les structures de bandes de InP (a) et de GaP (b) calculées par la méthode des pseudo-potentiels [50]. Γ , X et L correspondent aux points de symétrie de la première zone de Brillouin (Figure I- 21 c). Γ est le centre de zone, X le bord de zone suivant la direction [100] et L suivant la direction [111] et les directions équivalentes. Le maximum des bandes de valence est toujours située en Γ . En revanche, la bande de conduction possède trois minima relatifs aux trois directions énoncées plus haut, appelés respectivement vallées Γ , X et L. La position du minimum absolu de la bande de conduction, qui définit la hauteur de bande interdite, dépend du matériau considéré.

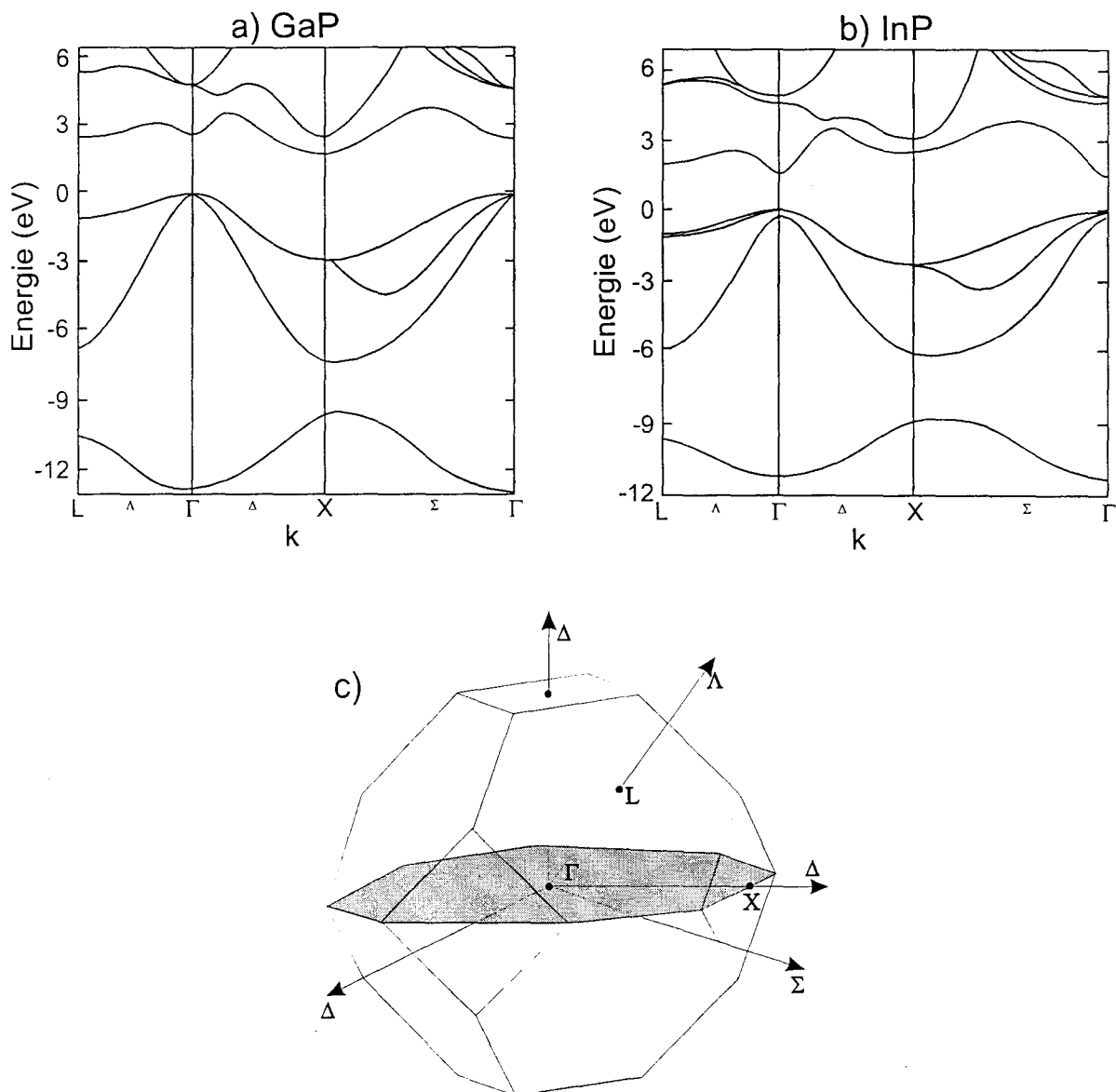


Figure I- 21 : Structures de bandes de GaP (a) et InP (b) calculées par la méthode des pseudo-potentiels [50] et représentation de la première zone de Brillouin (c).

On distingue alors deux grandes familles de semi-conducteurs. Les semi-conducteurs à gap direct présentent le maximum de bande de valence et le minimum de bande conduction en vallée Γ ; c'est le cas d'InP et de GaAs. Les semi-conducteurs à gap indirect, quant à eux, présentent le minimum de bande de conduction suivant la direction X ou L. AlP, GaP sont des semi-conducteurs III-V à gap indirect en X.

Les alliages (AlGa)InP (composés des binaires InP, GaP et AlP) présenteront donc suivant leurs compositions, un caractère soit direct soit indirect. Nous passons ici en revue les propriétés de la structure de bande des ternaires GaInP et AlInP tout d'abord, puis des quaternaires (AlGa)InP. Les paramètres tels que les gaps directs (E_{Γ}) et indirects (E_X et E_L), l'énergie de la bande de valence split-off (Δ_0) et les masses effectives des électrons pour chaque vallée et des trous lourds, légers et de split-off sont évalués en fonction de la composition du matériau à partir des données publiées dans la littérature. Ces paramètres sont indispensables pour la réalisation de calculs numériques tels que ceux qui seront présentés dans le Chapitre II.

i GaInP

Dès les années 1970, les alliages ternaires GaInP ont fait l'objet d'une attention toute particulière car des transitions directes de photons d'énergie aussi importante que 2,14 eV y étaient possibles. Les potentialités de ces alliages pour la réalisation de sources électroluminescentes dans le domaine du visible ont donc motivé les travaux sur cette famille. Les premiers travaux ont été réalisés sur des échantillons massifs polycristallins de GaInP obtenus à partir d'un bain fondu de phosphure de gallium et d'indium [51]. Ainsi un grand nombre d'expériences ont fourni des données sur la structure de bande avec une dispersion notable due sans doute à la sensibilité médiocre de certaines techniques et à la mauvaise qualité cristalline. Ceci a conduit à des désaccords parfois considérables sur la composition x_c du point de croisement (*cross-over*) pour lequel l'énergie des minima Γ et X de la bande de conduction devient égale. Le tableau de la Figure I- 22 résume les différentes valeurs de x_c à température ambiante, relevées dans la littérature pour des alliages $Ga_{1-x}In_xP$ massifs (et non contraints) ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Il semble maintenant admis que la transition Γ -X dans les alliages $Ga_{1-x}In_xP$ ait lieu à température ambiante pour une composition critique $x_c=0,35\pm 0,02$ et corresponde à une énergie de $E_c=2,14\pm 0,01$ eV. A basse température (10K), $x_c=0,31\pm 0,02$ et $E_c=2,32\pm 0,01$ eV [52]. La Figure I- 23 représente l'évolution des gaps Γ , X et L avec la composition.

x_c	E_c (eV)	Techniques	Réf.
0,37	2,14	Electroréfectance	[51]
0,20	2,28	Diode p-n	[53]
0,26	2,26	Cathodoluminescence	[54]
0,27	2,32	Photoluminescence	[55]
0,37	2,17	Diode p-n + pression	[56]

Figure I- 22 : Transitions Γ -X à 300K des alliages $Ga_{1-x}In_xP$ massifs relevées dans la littérature.

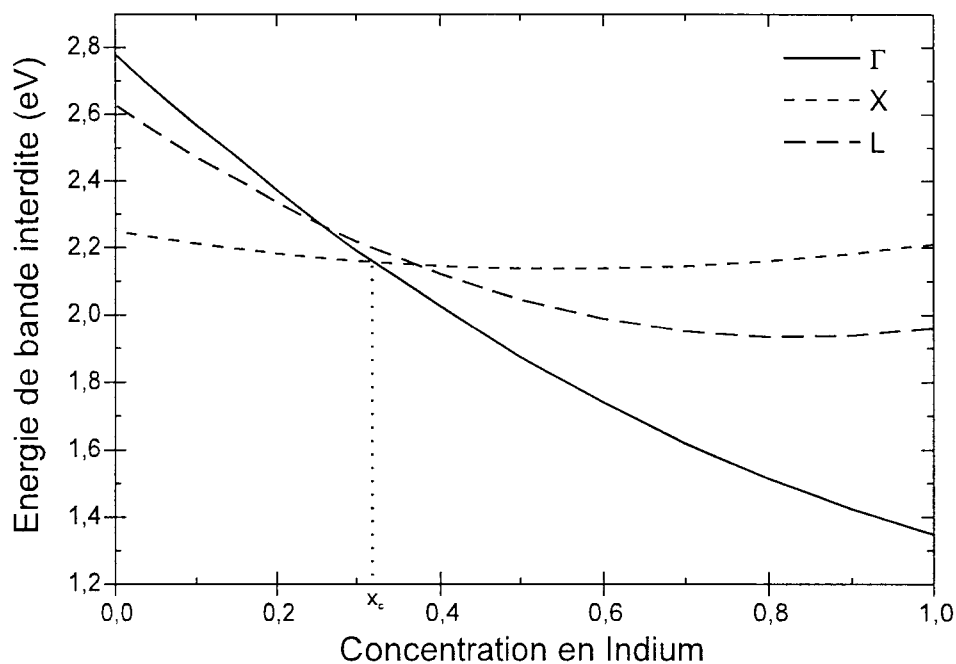


Figure I- 23 : Evolution des gaps Γ , X et L de $Ga_{1-x}In_xP$ à température ambiante.

Les différents paramètres de la structure électronique de GaInP ainsi que des binaires le constituant sont résumés dans le tableau de la Figure I- 24.

ii AllnP

Contrairement à GaInP, la structure électronique des alliages ternaires AllnP est beaucoup plus floue. Ceci vient du fait que le binaire AlP est relativement peu connu. Comme AlP est un matériau indirect, la valeur du gap direct est très mal connue et varie selon les auteurs de 3,56 [57] à 4,4 eV [58]. Il en est de même pour l'expression de la variation du gap direct d'AllnP avec la composition en indium ; le paramètre de courbure (*bowing parameter*) variant de 0,00 [50] à 0,38 [59]. Pour rendre compte de l'évolution des paramètres de la structure électronique d'AllnP, nous avons donc choisi d'utiliser une

interpolation linéaire, en nous basant sur les valeurs expérimentales publiées sur AlInP en accord de maille sur GaAs.

Paramètres	GaP	InP	$Ga_{1-x}In_xP$
E_{Γ} (eV)	2,78	1,35	$2,78-2,01x+0,758x^2$
E_X (eV)	2,25	2,21	$2,25-0,412x+0,372x^2$
E_L (eV)	2,63	1,96	$2,63-1,67x+x^2$
Δ_0 (eV)	0,08	0,11	$0,08+0,03x$
m^*e_{Γ}	0,17	0,082	$0,17-0,172x+0,084x^2$
m^*e_X	0,34	0,462	$0,34+0,958x-0,836x^2$
m^*e_L	0,30	0,353	$0,3-0,285x+0,337x^2$
m^*_{HH}	0,67	0,85	$0,67+0,18x$
m^*_{LH}	0,14	0,089	$0,17-0,051x$
m^*_{SO}	0,47	0,17	$0,47-0,30x$

Figure I- 24 : Paramètres de la structure électronique de GaInP à 300K [49-50-60].

Remarque : Ces paramètres correspondent à un alliage massif, non contraint et totalement désordonné.

Paramètres	AlP	InP	$Al_{1-x}In_xP$
E_{Γ} (eV)	3,67	1,35	$3,67-2,32x$
E_X (eV)	2,48	2,21	$2,48-0,27x$
E_L (eV)	3,30	1,96	$3,30-1,34x$
Δ_0 (eV)	0,54	0,11	$0,54-0,43x$
m^*e_{Γ}	0,17	0,082	$0,17-0,088x$
m^*e_X	0,30	0,462	$0,30+0,162x$
m^*e_L	0,55	0,353	$0,55-0,015x$
m^*_{HH}	0,51	0,85	$0,51+0,34x$
m^*_{LH}	0,21	0,089	$0,21-0,121x$
m^*_{SO}	0,29	0,17	$0,29-0,12x$

Figure I- 25 : Paramètres de la structure électronique d'AlInP à 300K.

Les variations des gaps Γ , L et X sont représentées sur la Figure I- 26. La transition Γ -X est obtenue pour une concentration en indium de $x_c=0,58$ en bon accord avec les valeurs expérimentales publiées [59-61] s'échantillonnant entre 0,56 et 0,60.

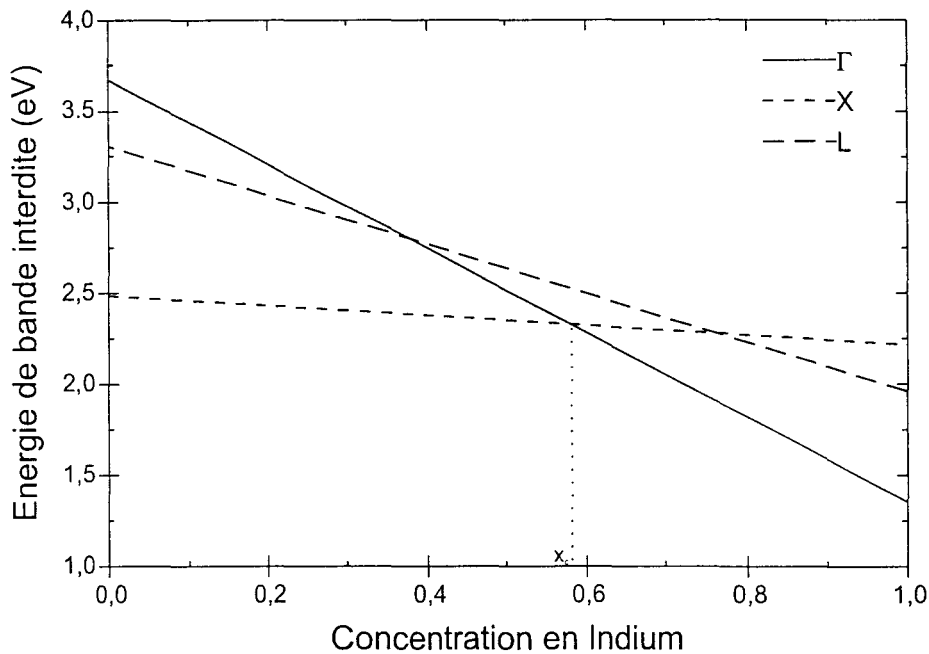


Figure I- 26 : Evolution des gaps Γ , X et L de $Al_{1-x}In_xP$ à température ambiante.

iii (AlGa)InP

De nombreux travaux ont été menés sur les alliages quaternaires (AlGa)InP, surtout pour la réalisation de lasers émettant dans le visible entre 555 et 700 nm. Mais la plupart de ces études ont été restreintes à des alliages en accord de maille sur le substrat ($In \approx 50\%$) et donc les paramètres physiques des alliages ainsi que leur évolution avec les concentrations d'indium et de gallium, restent très mal connus. Ces paramètres ont donc été déterminés à l'aide d'une loi quadratique définie par l'équation (I-10) à partir des données obtenues dans les paragraphes précédents sur les ternaires AlInP et GaInP. Ils sont rassemblés dans le tableau de la Figure I- 27 pour toute la famille des alliages $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ainsi que pour les alliages à 50% d'indium. Pour ces derniers, nous obtenons une loi linéaire en fonction de la teneur en aluminium de l'alliage. Ces relations linéaires sont cohérentes avec les mesures expérimentales par électroréflectance de S. Adachi et al. [62] et justifient les approximations que nous avons dû faire pour interpoler les paramètres des alliages. La Figure I- 28 représente l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction des concentrations d'indium, de gallium et d'aluminium. La transition gap direct-gap indirect (*cross-over*) pour les composés à 50% d'indium est obtenue pour une teneur en aluminium de $x_c=0,60$. Cette valeur est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par S. Ozaki [63] et D. J. Mowbray [64] ($x_c=0,63$ à température ambiante et $x_c=0,50$ à 10K).

Paramètres	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{In}_y\text{P}$	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$
E_Γ (eV)	$1,35+0,672y+1,648xy+0,758(1-x)y^2$	$1,876+0,634x$
E_x (eV)	$2,21-0,332y+0,602xy+0,372(1-x)y^2$	$2,137+0,208x$
E_L (eV)	$1,96-0,33y+1,67xy+(1-x)y^2$	$2,045+0,585x$
Δ_o (eV)	$0,11-0,03y+0,48xy$	$0,095+0,24x$
$m^*e \Gamma$	$0,082+0,004y+0,084xy+0,084(1-x)y^2$	$0,105+0,021x$
$m^*e X$	$0,462+0,714y-0,876xy-0,836(1-x)y^2$	$0,61-0,229x$
$m^*e L$	$0,353-0,39y+0,587xy+0,337(1-x)y^2$	$0,242+0,209x$
m^*_{HH}	$0,85-0,18y-0,6xy$	$0,76-0,3x$
m^*_{LH}	$0,089+0,051y+0,07xy$	$0,114+0,035x$
m^*_{so}	$0,17+0,3y-0,18xy$	$0,32-0,09x$

Figure I- 27 : Paramètres de la structure électronique d'(AlGa)InP à 300K.

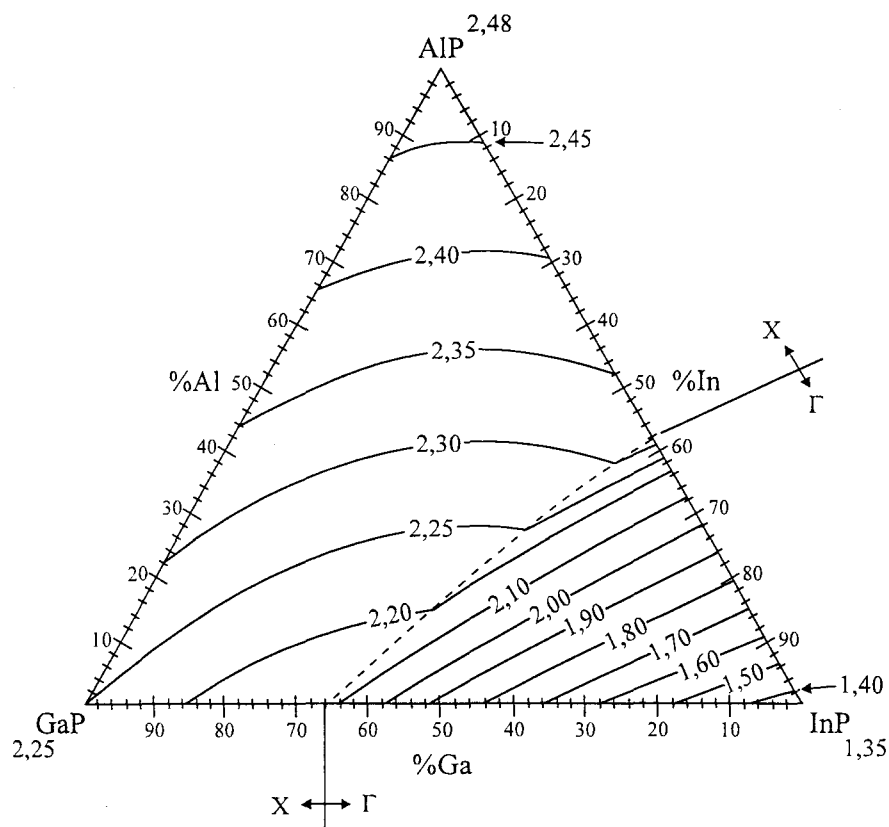


Figure I- 28 : Evolution de l'énergie de bande interdite des alliages (AlGa)InP à 300K.

1.d) Ordre et désordre

Il est généralement admis que les atomes d'éléments III dans les composés semi-conducteurs III-III-V par exemple, se répartissent de façon aléatoire dans la maille cristalline. On parle alors d'alliages désordonnés. Cependant, plusieurs auteurs ont montré que dans certaines conditions de croissance, les alliages AlInAs [65], GaInP, AlInP [66] et (AlGa)InP [67] pouvaient présenter spontanément des domaines ordonnés. Dans la structure ordonnée, les éléments tels que Ga et In pour GaInP, occupent alternativement les plans (111) du sous-réseau d'éléments III de la structure Zinc-Blende, formant un super-réseau naturel ... GaPInPGaPInP... dans les directions $\langle 111 \rangle$ (Figure I- 29). Cette structure particulière, appelée "CuPt" a une périodicité double de celle de l'alliage désordonné.

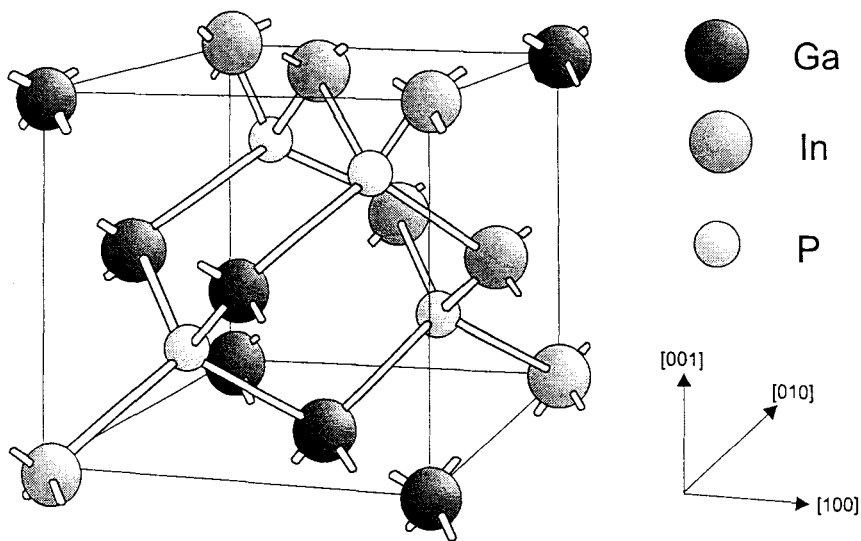


Figure I- 29 : Structure CuPt du GaInP ordonné.

L'ordre dans les alliages n'est pas parfait mais consiste en des domaines ordonnés et des régions désordonnées. Des études par diffraction électronique en transmission ont montré que l'ordre apparaît généralement suivant deux des quatre plans $\{111\}$, indiquant deux variantes ordonnées suivant $(\bar{1}11)$ et $(1\bar{1}1)$. Ces variantes sont constituées par des plateaux de quelques nanomètres d'épaisseur et s'étendant sur plusieurs centaines de nanomètres en longueur et largeur [68].

La microstructure spécifique des zones ordonnées est responsable de propriétés particulières telles que l'apparition de taches supplémentaires sur les spectres de diffraction obtenus par microscopie électronique en transmission et de pics multiples sur les spectres de photoluminescence [69]. L'apparition de zones ordonnées dans les alliages phosphorés rompt la symétrie du cristal, induisant des effets importants sur les caractéristiques de l'alliage.

On citera, par exemple, une réduction de l'énergie de bande interdite pouvant atteindre 100 meV [67-70] dans le cas de GaInP³, une levée de la dégénérescence des bandes de valence [71-72] ainsi qu'une anisotropie de la masse effective [73]. Ses effets sur la structure électronique de l'alliage sont similaires à ceux d'une contrainte. Les transitions optiques observées en PL ou PLE sont fortement anisotropes et sont toujours plus énergétiques selon la direction $[1\bar{1}0]$ que dans la direction $[110]$ [74]. Enfin, Zeman et al. ont montré que les hétérostructures GaInP ordonné/GaAs sont de type II [75-76] alors que l'alliage GaInP totalement désordonné présente une hétérostructure de type I avec GaAs. Ces phénomènes d'ordre dans les alliages phosphorés ont surtout été observés lors de croissance par MOCVD. La transition ordre-désordre n'est pas abrupte et les échantillons présentent donc un certain degré d'ordre dépendant des conditions de croissance. Des études en microscopie électronique en transmission ont montré que le degré d'ordre est fonction des conditions de croissance telles que la température et le rapport V/III. Ainsi, le degré d'ordre est maximal pour des températures de croissance de 670-680°C [67-68]. Cet effet est directement visible sur l'évolution de l'énergie de photoluminescence en fonction de la température de croissance (Figure I- 30). De même une augmentation du rapport des éléments V/III augmente le degré d'ordre [77]. La vitesse de croissance par contre a peu d'influence et agit uniquement sur l'espacement entre les domaines ordonnés [78]. Ainsi ces domaines sont plus proches les uns des autres quand la vitesse de croissance augmente.

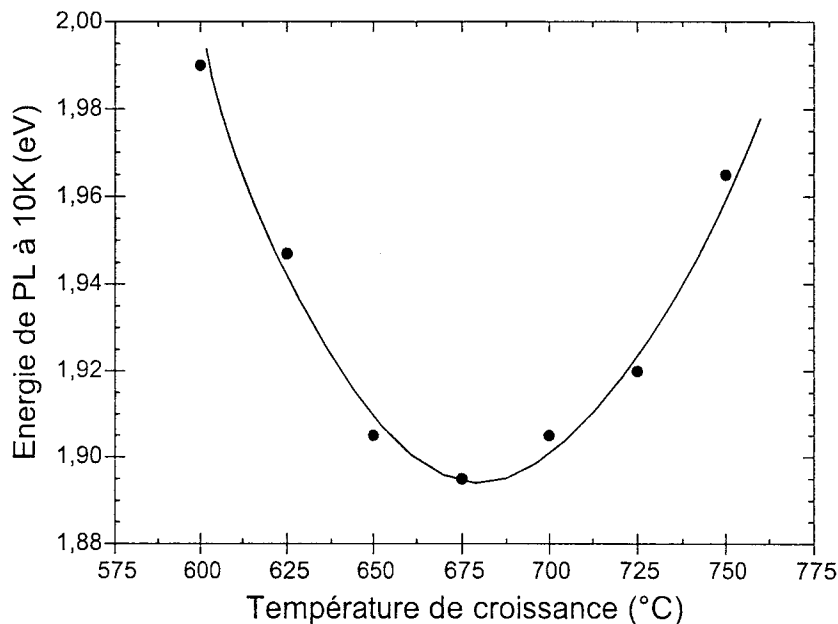


Figure I- 30 : Energie de photoluminescence à 10K en fonction de la température de croissance en MOCVD de $Ga_{0,52}In_{0,48}P$ massif (d'après [68]).

³ Curieusement, la diminution du gap des matériaux ordonnés n'est pas générale. Ainsi, il n'a été relevé aucune différence entre l'énergie de bande interdite Γ des deux phases dans les alliages AlInP [70].

L'orientation du substrat influence aussi l'apparition d'ordre dans la famille (AlGa)InP. Les matériaux élaborés sur des surfaces (001) de GaAs montrent des effets d'ordre importants. En revanche, une désorientation du substrat de quelques degrés suivant la direction (111) [68-79] ou (110) [80] réduit la tendance à l'ordre. Enfin, les domaines ordonnés ne sont pas observés sur des échantillons élaborés par MOCVD sur des substrats où la direction de croissance correspond à (311)B, (111)B ou (110) [81]. Les structures ordonnées d'AlGaInP peuvent être rendues intentionnellement désordonnées par différentes techniques. On citera par exemple un dopage important de type p [82] pendant la croissance et la diffusion [83] ou l'implantation [84] d'impuretés après croissance.

Il semble maintenant admis que l'apparition d'ordre est reliée à la concentration de dimères de phosphore le long de la direction $[\bar{1}10]$ qui sont caractéristiques d'une reconstruction (2×4) . Ainsi, le fait que le degré d'ordre diminue quand la température augmente au-dessus de 670°C pour un rapport V/III constant, correspond directement à une diminution de la concentration des dimères à la surface de l'échantillon. En dessous de 670°C , le degré d'ordre diminue parce que la migration des atomes en surface est plus lente, la formation des domaines ordonnés est alors bloquée cinétiquement. La corrélation directe entre la concentration de dimères de phosphore en surface et le degré d'ordre avec la température et le rapport V/III suggère qu'une reconstruction (2×4) est nécessaire pour former une structure CuPt dans les alliages phosphorés [85-86].

Les températures de croissance utilisées en épitaxie par jets moléculaires (typiquement $500-520^\circ\text{C}$) sont largement inférieures à celles de la MOCVD, c'est pourquoi l'apparition de domaines ordonnés dans les phosphures n'y a jamais été clairement mise en évidence.

1.e) Propriétés électriques et de transport

i Pièges et centres profonds

L'intérêt des alliages phosphorés pour le remplacement de l'AlGaAs dans les composants électroniques a motivé de nombreuses études de comparaison des propriétés électriques de ces matériaux afin notamment de savoir si des pièges ou des centres profonds existent dans les alliages quaternaires AlGaInP. Il est maintenant bien connu que les alliages AlGaAs, pour une teneur en aluminium supérieure à 20%, exhibent de tels pièges dont les célèbres centres DX [87] qui sont

apparentés à une impureté donneuse (D) et à quelque chose d'autre (X). L'apparition de ces centres profonds est liée à la proximité des bandes de conduction X et L. Donc tout porte à croire que les alliages AlGaInP présentent ce type de pièges pour des compositions proches du "cross-over".

Des études par DLTS (Deep-level transient spectroscopy) ont montré que l'alliage ternaire GaInP ne possède pas ce genre de centres profonds. Un seul piège y a été trouvé avec une énergie d'activation variant selon la méthode de croissance de 200 à 800 meV [88] et une concentration inférieure à 10^{15} cm⁻² pour des matériaux non dopés, dopés Si ou Se. Cette concentration est indépendante du niveau de dopage [89-90]. Au contraire, les alliages quaternaires $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$ dopés silicium possèdent des pièges profonds pour des concentrations en aluminium x supérieures à 25% [91-92], pièges dont les caractéristiques ressemblent fortement aux centres DX (photoconductivité persistante à basse température). Najda et al. [93] ont révélé par des mesures d'effet Hall et de C-V que si la concentration d'impureté dans l'alliage $(Al_{0,7}Ga_{0,3})_{0,5}In_{0,5}P$ dopé silicium peut atteindre 8×10^{18} cm⁻³, la concentration d'électrons libres sature à 5×10^{17} cm⁻³ à cause du "blocage" du niveau de Fermi sur le niveau DX (*Fermi-level pinning*).

ii Propriétés de transport dans AlGaInP

Peu de données expérimentales sont disponibles sur les propriétés de transport des matériaux phosphorés, nous nous baserons donc sur des simulations par la méthode de Monte Carlo réalisées au laboratoire par O. Houzeaux [60] et D. Provo [94], ainsi que sur les travaux de Brennan et al. [95]. La Figure I- 31 représente l'évolution de la vitesse électronique en fonction du champ électrique des matériaux massifs GaInP et AlInP en accord de maille sur GaAs et non intentionnellement dopés.

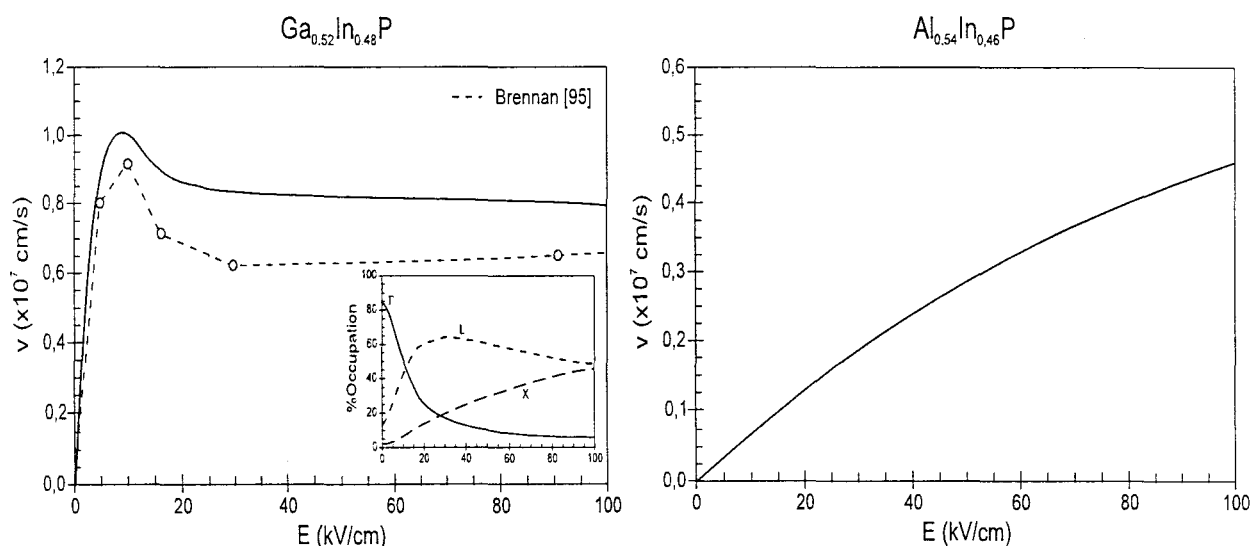


Figure I- 31 : Vitesse des électrons dans GaInP et AlInP non intentionnellement dopés, à température ambiante en fonction du champ électrique.

La vitesse électronique de GaInP croît linéairement à faible champ, pour atteindre une vitesse pic de 1×10^7 cm/s pour un champ de seuil de 10 kV/cm. Pour des champs plus élevés, le remplissage des vallées satellites X et L (encart dans la figure), réduit la vitesse et on observe une mobilité différentielle négative. Le comportement d'AlInP est tout à fait différent, puisqu'on n'observe pas de vitesse pic, le transport ayant lieu uniquement en vallées X quel que soit le champ électrique.

La Figure I- 32 représente l'évolution de la mobilité électronique calculée en fonction du dopage dans GaInP et AlInP en accord de maille sur GaAs. La mobilité des électrons dans GaInP est médiocre, ne dépassant pas 2500 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à température ambiante et 10500 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 77K pour un matériau non intentionnellement dopé ($N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). A fort dopage, la mobilité à 300K atteint seulement 800 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. La mobilité électronique dans AlInP est très faible, atteignant péniblement 100 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à température ambiante et 500 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 77K.

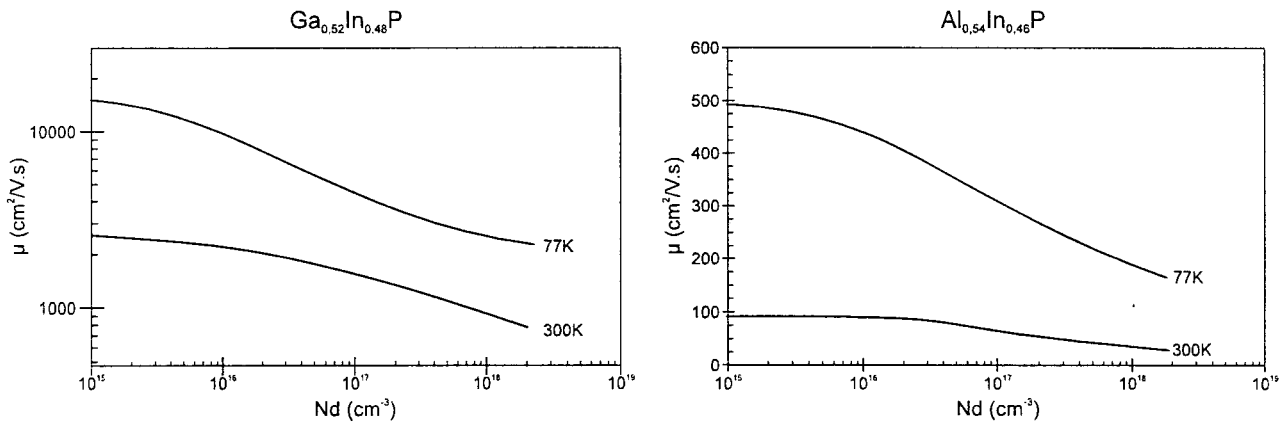


Figure I- 32 : Mobilité électronique calculée à 300K et 77K de GaInP et AlInP en fonction du niveau de dopage n .

2 Caractéristiques des hétérostructures

Un paramètre important pour la réalisation de composants à base d'alliages phosphorés est la discontinuité de bande de conduction (ou de valence) avec GaAs. Dans le cas de la filière classique AlGaAs/GaAs, le rapport de la discontinuité de bande de conduction ΔE_c et de la bande de valence ΔE_v est bien établi : $\Delta E_c/\Delta E_v \approx 2$. La situation est beaucoup moins claire dans le cas de l'hétérostructure GaInP/GaAs. Un calcul par la méthode des liaisons fortes de l'alignement des bandes de cette hétérostructure a été réalisé par Foulon et al. [96]. Ce calcul a donné pour la discontinuité de bande de conduction une valeur variant de 60 à 130 meV, en fonction de la structure atomique à l'interface. Ce calcul a confirmé que pour des hétérostructures où les deux semi-conducteurs mis en présence n'ont ni anion, ni cation en commun (contrairement à AlGaAs/GaAs), l'alignement des bandes dépend fortement du dipôle créé à l'interface et donc des espèces chimiques présentes.

Si la différence de gap entre $Ga_{0,5}In_{0,5}P$ désordonné et GaAs est aujourd'hui bien admise comme étant de l'ordre de $\Delta E_g=0,45$ eV à température ambiante, il n'en est pas de même pour les discontinuités de bandes. Les valeurs rapportées par la bibliographie sur le rapport des offsets du système GaInP/GaAs sont très controversées et s'étendent sur une large gamme de 7/93 à 48/52. Nous avons reporté dans le tableau de la Figure I- 33, les valeurs de la discontinuité de bande de conduction ΔE_c et de valence ΔE_v publiées dans la littérature, ainsi que les méthodes de croissance et de caractérisation utilisées.

ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	Type de mesure	Méthode de croissance	Référence
0,030	0,420	TBH	MOCVD	[97]
0,060	0,390	Photoluminescence	EJM-SG	[98]
0,095	0,355	C-V	MBE	[99]
0,108	0,342	Diode p-i-n	EJM-SG	[100]
0,130	0,320	Photoluminescence	EJC	[101]
0,170	0,280	TBH	EJC	[102]
0,198	0,252	C-V	MOCVD	[103]
0,210	0,240	C-V	EJM	[104]
0,490	-0.040	C-V	Phase liquide	[105]

Figure I- 33 : Discontinuité de bande de conduction du système $Ga_{0,5}In_{0,5}P/GaAs$.

Un tel désaccord sur les valeurs de la discontinuité de bande de conduction souligne les difficultés rencontrées lors de la croissance de l'hétérostructure GaInP-GaAs. Deux phénomènes sont à prendre en compte :

- Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que l'apparition de zones ordonnées dans les phosphorés est responsable de la rupture de symétrie du cristal et induit des effets sur la structure de bande de l'alliage. Liu et al. [106] ont montré sur des échantillons obtenus par MOCVD, que la discontinuité de bande de conduction dépend fortement de la température de croissance et donc du degré d'ordre dans GaInP. Pour des températures de croissance comprises entre 650 et 670°C, pour lesquelles le degré d'ordre est maximum, l'hétérostructure GaInP/GaAs exhibe un alignement de bande de type II. Un alignement de type I n'est obtenu que pour des températures de croissance inférieures à 550°C, où les zones ordonnées n'apparaissent plus. Froyen et al. [107] par des calculs basés sur la méthode des pseudopotentiels, sont arrivés aux mêmes conclusions. La Figure I- 34 représente l'alignement des bandes de conduction et de valence de l'hétérostructure GaInP/GaAs dans le cas d'un alliage désordonné et du GaInP totalement ordonné.

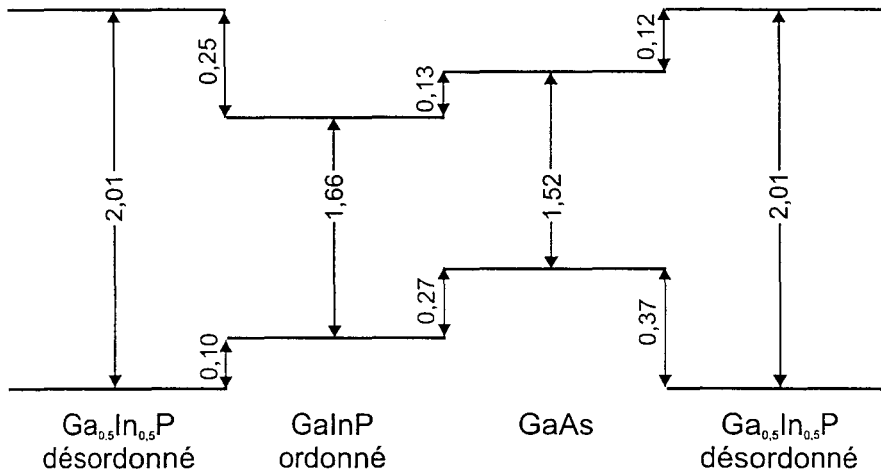


Figure I- 34 : Représentation schématique de l'alignement des bandes de conduction et de valence à 10K entre GaAs, GaInP désordonné et GaInP totalement ordonné (d'après [107]).

• Le deuxième point à prendre en compte est la difficulté de réaliser des interfaces abruptes phosphures-arséniures. Nous discuterons en détail de ces problèmes dans le Chapitre V, cependant cette difficulté peut être soulignée par l'étendue des valeurs d'énergies obtenues par photoluminescence sur des puits quantiques GaInP/GaAs. La Figure I- 35 représente l'énergie de photoluminescence à 10K en fonction de l'épaisseur du puits de GaAs rapporté par la littérature [108-111]. On peut noter, par exemple, une variation de 100 meV sur les valeurs de l'énergie de luminescence d'un puits de 30 Å d'épaisseur. Après avoir pris en compte les différents problèmes cités ci-dessus, la valeur du rapport $\Delta E_c/\Delta E_v$ du système $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}/\text{GaAs}$ communément admise aujourd'hui est : $\Delta E_c/\Delta E_v=0,40$ [101].

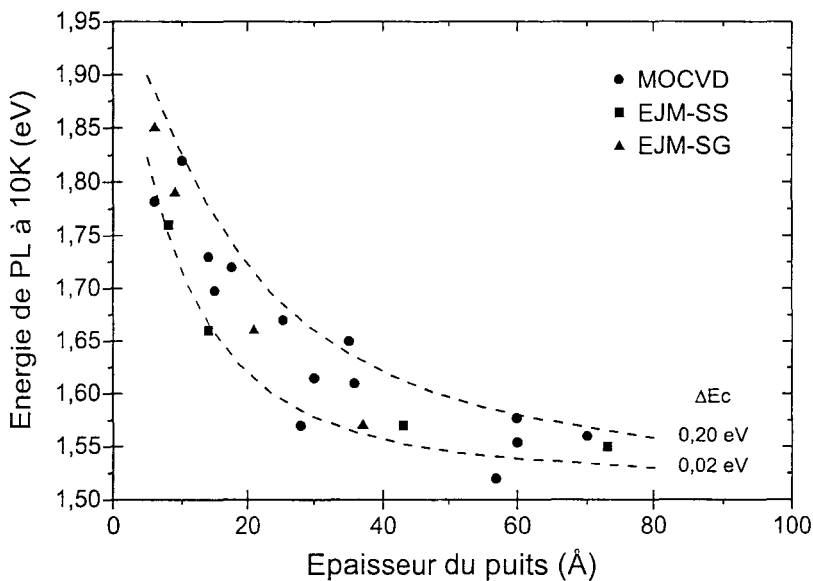


Figure I- 35 : Energies de luminescence à 10K de puits quantiques GaInP/GaAs/GaInP.

La situation est beaucoup plus simple en ce qui concerne les hétérostructures entre matériaux phosphorés, où les problèmes d'interfaces sont plus simples à résoudre (pas de commutation As/P). Ainsi, l'intérêt des hétérostructures en accord de maille $Ga_{0,5}In_{0,5}P/(Al_xGa_{1-x})_{0,5}In_{0,5}P$ pour la réalisation de composants optoélectroniques, a permis de déterminer précisément les décalages de bande du système [112-113]. Nous avons représenté sur la Figure I- 36, l'évolution de la discontinuité des bandes de conduction et de valence en fonction de la concentration en aluminium [114]. La discontinuité de bande de valence augmente avec la teneur en aluminium ; le maximum d'offset de valence est obtenu pour $Al_{0,5}In_{0,5}P$ ($x=1$) et vaut $\Delta E_v=0,30$ eV. La discontinuité de bande conduction augmente aussi avec x et atteint son maximum à la transition direct-indirect ($x\approx 0,60$) : $\Delta E_c=0,17$ eV. Au delà de cette valeur, le passage indirect de AlGaInP provoque une diminution de l'offset de conduction GaInP(Γ)-AlGaInP(X) pour atteindre $\Delta E_c=0,14$ eV dans le cas d'AlInP.

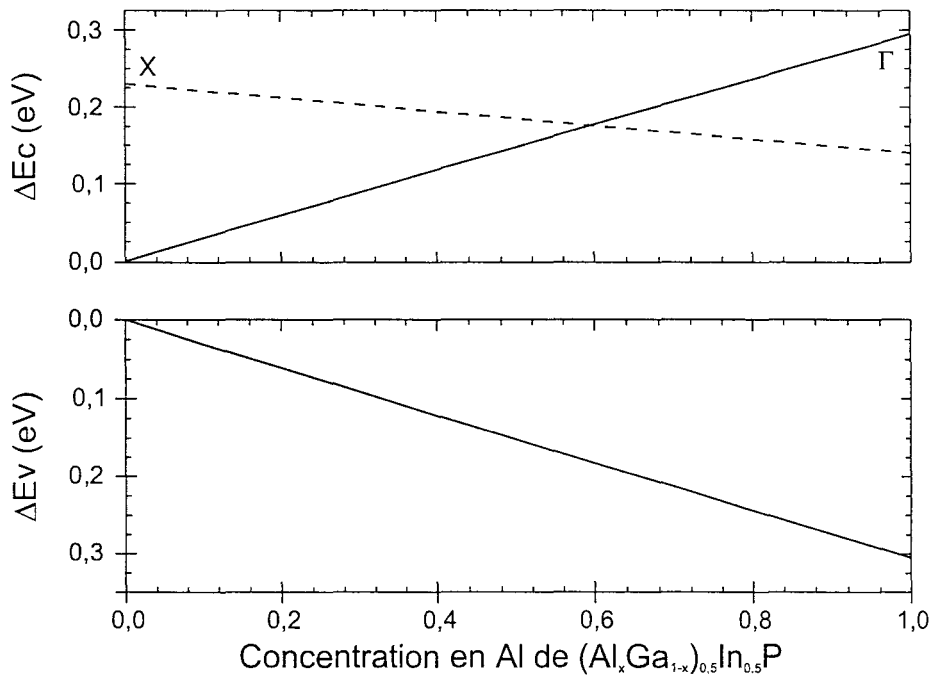


Figure I- 36 : Discontinuités de bandes à 300K de l'hétérostructure $Ga_{0,5}In_{0,5}P/(Al_xGa_{1-x})_{0,5}In_{0,5}P$.

Le maximum d'offset de conduction entre GaAs et $(AlGa)_{0,5}In_{0,5}P$ sera donc atteint à la transition Γ -X de l'alliage quaternaire : $\Delta E_c\approx 0,30$ eV. Pour comparaison, le système AlGaAs/GaAs obtient la même valeur de discontinuité de bandes de conduction pour un alliage à 37% d'aluminium. Ce maximum d'offset ne concerne que les alliages en accord de maille sur le substrat, et il est fort à parier que pour une composition en aluminium et en indium qu'il reste à préciser, l'offset de conduction peut être augmenté en réalisant un alliage contraint en tension (%In<50%). Ceci, fera l'objet d'un paragraphe du Chapitre II.

3 Les composants à base d'alliages phosphorés

Historiquement, les matériaux phosphorés de la famille AlGaInP ont tout d'abord suscité un grand intérêt pour la réalisation de diodes électroluminescentes et de lasers à semi-conducteurs émettant dans la gamme des 600-700 nm. Des diodes de faible puissance à base d'AlGaInP émettant dans le jaune sont actuellement commercialisées, et les travaux se tournent vers la réalisation de structures lasers émettant par la surface [115] (VCSEL : Vertical Cavity Surface Emitting Lasers). Plus récemment, l'intérêt des hétérostructures GaInP/GaAs et AlInP/GaInP a été démontré pour la réalisation de cellules solaires [116]. L'objet de ce travail se tournant plus spécifiquement sur les transistors à effet de champ, nous ne nous étendrons pas sur les performances des composants optoélectroniques. Le lecteur pourra trouver un résumé des potentialités des matériaux AlGaInP pour ces composants dans l'article de D.P. Bour [117].

3.a) Les transistors bipolaires à hétérojonctions

A partir des années 1990, les phosphorés ont surtout été utilisés pour la réalisation de transistors bipolaires à hétérojonctions npn (TBH) [118]. Ces travaux ont été motivés par certains avantages que présentent les matériaux phosphorés sur la filière classique AlGaAs/(In)GaAs :

- Absence ou faible concentration de pièges profonds surtout pour GaInP.
- Faible réactivité avec l'oxygène pour les alliages sans aluminium.
- Forte discontinuité de bandes de valence, réduisant l'injection de trous vers l'émetteur.
- Sélectivité quasi-infinie entre les phosphorés et les arséniés lors des attaques chimiques, facilitant la technologie et améliorant la reproductibilité.

L'utilisation de GaInP a été réalisée, dans un premier temps, par l'insertion de fines couches de GaInP au niveau de l'émetteur dans les TBH AlGaAs/GaAs [119-121]. Enfin des structures entièrement réalisées avec GaInP se sont développées, en utilisant une simple hétérojonction [122] puis une double [123]. De très bonnes performances ont été rapportées aussi bien en fréquence ($f_T=66$ GHz, $f_{MAX}=109$ GHz pour un composant de $3 \times 10 \mu\text{m}^2$ [124]), en bruit ($F_{MIN}=1,12$ dB, $G_{AAS}=11$ dB à 4 GHz [124]) et en puissance ($P_{OUT}=4,42$ W/mm à 10 GHz [121]). Plus récemment, l'utilisation des alliages (AlGa)InP dans les TBHs notamment pour les applications hautes températures a été démontrée avec succès [125].

3.b) Les transistors à effet de champ

Curieusement les premières utilisations des matériaux de la filière (AlGa)InP dans les transistors à effet de champ, n'ont pas eu lieu sur substrat GaAs mais sur des structures épitaxiées sur substrat InP. Les matériaux $\text{Ga}_{0,18}\text{In}_{0,82}\text{P}$ [126] ou $\text{Al}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{P}$ [127-128] contraints sur InP, se sont révélés être de très bons candidats pour améliorer la barrière Schottky et la tenue en inverse des grilles des HEMTs de la filière AlInAs/GaInAs/InP.

Le développement des structures à effet de champ sur GaAs à base de (AlGa)InP a tout d'abord eu lieu sur des MESFETs [129] ou sur des HEMTs AlGaAs/InGaAs où le matériau phosphoré n'était utilisé que pour faciliter l'attaque chimique du fossé de grille (technique du double recess) [130]. C'est seulement depuis quelques années, que les matériaux phosphorés tendent à remplacer entièrement l'AlGaAs dans les structures composants. Les premières hétérostructures $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{InGaAs}$ [131-132] et $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{InGaAs}$ [133-134] souffraient d'une faible densité de courant en comparaison avec les composants AlGaAs/InGaAs. La raison invoquée fut la faible discontinuité de bande de conduction du système GaInP/GaAs, mais est-ce bien la seule ? Pour palier à cet inconvénient, trois voies ont été explorées :

- Les structures $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ à canal dopé, qui ont permis d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 500 mA/mm [135] et des fréquences de coupures $f_T=68$ GHz pour des composants de longueur de grille $L_g=0,2$ μm [136].
- L'utilisation des matériaux $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$, où l'augmentation de la concentration en aluminium permet d'augmenter l'offset de conduction. Typiquement les concentrations en aluminium utilisées s'échelonnent entre 0,30 et 0,70. Les densités électroniques obtenues sont comprises entre 3×10^{12} cm^{-2} pour de simples hétérostructures à 6×10^{12} cm^{-2} pour les doubles [137]. Cependant la densité de courant reste faible de 320 mA/mm [138] à 550 mA/mm avec des transconductances de seulement 300 mS/mm.
- La dernière approche possible pour augmenter l'offset est d'utiliser du $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ contraint en tension sur le substrat ($x < 0,50$). Des courants de 600 mA/mm et des fréquences de coupures de $f_T=100$ GHz ont été rapportés sur des composants à longueur de grille de $L_g=0,1$ μm [139-140].

C Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit rapidement le fonctionnement des transistors à effet de champ sur substrat GaAs et nous avons mis en évidence les problèmes et les limitations de la filière classique AlGaAs/InGaAs/GaAs. Dans le but d'améliorer les performances de ces composants, nous nous sommes tournés vers une nouvelle filière de matériau : les matériaux phosphorés (AlGa)InP.

Les propriétés de ces alliages sont intéressantes car ils permettent d'obtenir des décalages de bandes plus importants et possèdent des atouts pour faciliter la technologie du composant (forte sélectivité, faible réaction d'oxydation). Cependant la croissance de ces alliages est difficile, avec par exemple les effets néfastes de tendance spontanée à l'ordre ou les problèmes de réalisation d'interfaces abruptes entre les arséniés et les phosphures. Les résultats récents de composants obtenus sur les structures en accord de maille restent médiocres et sous-entendent les problèmes de croissance ou de technologie (résistances de contact élevées). L'utilisation de GaInP contraint semble plus prometteuse, cependant la croissance de ces structures est délicate.

Notre travail se situe donc dans un cadre très jeune où peu de travaux ont été effectués. En vue de réaliser des composants à effet de champ avec les matériaux phosphorés, il semble qu'un travail important d'étude des phénomènes physiques se déroulant lors de la croissance des matériaux phosphorés est à faire. Avant de commencer la croissance proprement dite, il nous est apparu nécessaire⁴ de développer des outils théoriques de simulations que nous présentons dans le chapitre suivant.

⁴ Il faut dire que nous avons été un petit peu forcés de nous tourner vers la simulation, suite à l'explosion de la pompe turbo-moléculaire du bâti d'épitaxie qui a entraîné l'arrêt des croissances pendant une période de six mois.

D Références Bibliographiques

- [1] W. Shockley, 'A unipolar field effect transistor', Proceeding I.R.E vol.40, p. 1365 (1952).
- [2] C.A. Mead, 'Schottky barrier gate field-effect transistor', Proceeding I.E.E.E., vol. 54, p. 307 (1966).
- [3] B. Kim, 'GaAs power MESFET with 41% power efficiency at 35 GHz', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett. vol. 9 n°2, (1988).
- [4] K. Onodera, K. Nishimura, S. Sugitani, K. Asai, 'High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFET's with Au/WSiN-shaped gate', I.E.E.E. Trans. Elect. Devices, vol. 40 n°1, p. 18 (1993).
- [5] R. Dingle, H.L. Störmer, A. Gossard, W. Wiegmann, 'Electron mobility in modulation doped semiconductor heterojunction superlattices', Appl. Phys. Lett. Vol. 33 n°7, p. 665 (1978).
- [6] D. Delagebeaudeuf, P. Delescluse, P. Etienne, M. Laviron, J. Chaplart, N.T. Linh, 'Two-dimensionnal electron gas MESFET structure', Elect. Lett., vol. 16 n°7, p. 667 (1980).
- [7] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, K. Nambu, 'A new field-effect transistor with selectively doped GaAs/n-AlGaAs heterojunction', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19 n°5, p. L225 (1980).
- [8] D. Delagebeaudeuf, N.T. Linh, 'Metal-(n) AlGaAs-GaAs two dimensional electron gas FET', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 29 n°6, p. 955 (1982).
- [9] A. Cappy, 'Propriétés physiques et performances potentielles des composants submicroniques à effets de champ : structures conventionnelles et à gaz d'électrons bidimensionnel', Thèse d'Electronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1986).
- [10] V. Drouot, 'Elaboration par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation d'hétérostructures pseudomorphiques GaInAs/AlInAs sur InP pour transistors à haute mobilité d'électron (HEMT)', Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (1993).
- [11] T.E. Zipperian, L.R. Dawson, G. Osbourn, I.J. Fritz, 'An InGaAs/GaAs modulation doped, strained layer superlattice field effect transistor', I.E.D.M. Tech. Dig., p. 696 (1983).
- [12] J.J. Rosenberg, M. Benlamri, P.D. Kirchner, J.M. Woodal, G.D. Pettit, 'Pseudomorphic InGaAs/GaAs single quantum well high electron mobility transistor', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 6 n°10, p. 491 (1985).
- [13] A. Ketterson, M. Moloney, W.T. Masselink, .K. Peng, J. Klem, 'High transconductance InGaAs/AlGaAs pseudomorphic modulation doped field effect transistor', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 6 n°12, p. 628 (1985).
- [14] J.L. Thobel, L. Baudry, A. Cappy, P. Bourel, R. Fauquembergue, 'Electron transport properties of strained InGaAs', Appl. Phys. Lett., vol. 56 n°4, p. 346 (1990).

- [15] M. Hueschen, N. Moll, E. Gowen, J. Miller, 'Pulse doped MODFET's, Proceeding of the International Electron Device Meeting, p. 348 (1984).
- [16] E.F. Schubert, K. Ploog, 'The delta-doped field-effect transistor', Jap. J. Applied Phys., vol. 27 n°8, p. L608 (1985).
- [17] E.F. Schubert, A. Fisher, K. Ploog, 'The delta-doped field-effect transistor', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 33 n°5, p. 625 (1986).
- [18] H.M. Shieh, W.C. Hsu, C.L. Wu, 'Improved GaAs/InGaAs/GaAs pseudomorphic heterostructure by growing double δ -doping GaAs layers on both sides of the channel', Solid-State Elect., vol. 36, n°9, p. 1235 (1993).
- [19] L.D. Nguyen, D.C. Radulescu, M.C. Foisy, P.J. Tasker, L.F. Eastman, 'Influence of quantum well width on device performance of AlGaAs/InGaAs MODFET's', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 36 n°5, p. 833 (1989).
- [20] L.D. Nguyen, D.C. Radulescu, P.J. Tasker, W.J. Schaff, L.F. Eastman, '0.2 μm gate length atomic planar doped pseudomorphic AlGaAs/InGaAs MODFET's with f_t over 120 GHz', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 9 n°8, p. 374 (1988).
- [21] J.H. Lee, H.S. Yoon, C.S. Park, H.M. Park, 'Ultra low noise characteristics of AlGaAs/InGaAs/GaAs pseudomorphic HEMT's with wide head T-shaped gate', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 16 n°6, p. 271 (1995).
- [22] C.S. Wu, F. Ren, S.J. Pearton, M. Hu, C.K. Pao, R.F. Wang, 'High efficiency microwave power AlGaAs/InGaAs PHEMT's fabricated by dry etch single gate recess', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 42 n°8, p. 1419 (1995).
- [23] T. Kikkawa, T. Otori, E. Mitani, M. Suzuki, H. Tanaka, J. Komeno, 'AlGaAs/GaAs and AlGaAs/InGaAs/GaAs high electron mobility transistors grown by metalorganic vapor phase epitaxy using tertiarybutylarsine', Jap. J. Appl. Phys., vol. 30 n°10, p. L1718 (1991).
- [24] W.N. Jiang, N.X. Nguyen, R.G. Wilson, 'Tellurium doped AlGaAs/InGaAs modulation doped heterostructures by MBE', Appl. Phys. Lett., vol. 66 n°7, p. 845 (1995).
- [25] W.E. Hoke, P.S. Lyman, J.J. Mosca, R.A. McTaggart, P.J. Lemonias, R.M. Beaudoin, A. Torabi, 'AlGaAs/InGaAs/AlGaAs double pulse doped pseudomorphic high electron mobility transistor structures on InGaAs substrates', J. Appl. Phys., vol. 82 n°7, p. 3576 (1997).
- [26] C. Gaquière, D. Théron, B. Bonte, Y. Crosnier, '1W/mm power pseudomorphic HFET with optimised recess technology', Elect. Lett., vol. 30 n°11, p. 904 (1994).
- [27] R. Lai, M. Wojtowicz, C.H. Chen, M. Biedenbender, H.C. Yen, D.C. Streit, K.L. Tan, P.H. Liu, 'High-power 0.15 μm V-band pseudomorphic InGaAs/AlGaAs/GaAs HEMT', I.E.E.E. Mic. Guid. Wave Lett., vol. 3 n°10, p. 363 (1993).

- [28] H.M. Shieh, W.C. Hsu, R.T. Hsu, C.L. Wu, T.S. Wu, '*A high performance δ -doped GaAs/InGaAs pseudomorphic high electron mobility transistor utilizing a graded InGaAs channel*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 14 n°12, p. 581 (1993).
- [29] K.L. Tan, D.C. Streit, R.M. Dia, S.K. Wang, A.C. Han, P.M.D. Chow, T.Q. Trinh, P.H. Liu, J.R. Velebir, H.C. Yen, '*High power V-band pseudomorphic InGaAs HEMT*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 12 n°5, p. 213 (1991).
- [30] K.L. Tan, R.M. Dia, D.C. Streit, A.C. Han, T.Q. Trinh, J.R. Velebir, P.H. Liu, T. Lin, H.C. Yen, M. Sholley, L. Shaw, '*Ultralow-noise W-band pseudomorphic InGaAs HEMT's*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 11 n°7, p. 303 (1990).
- [31] L.D. Nguyen, D.C. Radulescu, M.C. Foisy, P.J. Tasker, L.F. Eastman, '*Influence of quantum well width on device performance of AlGaAs/InGaAs (on GaAs) MODFET's*', I.E.E.E. Trans Elect. Dev., vol. 36 n°5, p.833 (1989).
- [32] F. Diette, D. Langres, J.L. Codron, E. Delos, D. Theron, G. Salmer, '*1510 mS/mm 0,1 μ m gate length pseudomorphic HEMTs with intrinsic current cut-off frequency of 220 GHz*', Elect. Lett., vol. 32 n°9, p. 848 (1996).
- [33] K.L. Tan, R.M. Dia, D.C. Streit, T. Lin, T.Q. Trinh, A. Han, P.H. Liu, P.M.D. Chow, H.C. Yen, '*94 GHz 0.1 μ m T-gate low-noise pseudomorphic InGaAs HEMT's*', I.E.E.E. Elec. Dev. Lett., vol. 11 n°12, p. 585 (1990).
- [34] P.C. Chao, M.S. Shur, R.C. Tiberio, K.H.G. Duh, P.M. Smith, J.M. Balligal, P. Ho, A.A. Jabra, '*DC & microwave characteristics of sub 0.1 μ m gate-length planar-doped pseudomorphic HEMT's*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 36 n°3, p. 461 (1989).
- [35] K.L. Tan, R.M. Dia, D.C. Streit, L.K. Shaw, A.C. Han, M.D. Sholley, P.H. Liu, T.Q. Tinh, T. Lin, H.C. Yen, '*60 GHz pseudomorphic AlGaAs/InGaAs low-noise HEMT's*', I.E.E.E. Elec. Dev. Lett., vol. 12 n°1, p. 23 (1991).
- [36] M.Y. Kao, P.M. Smith, P. Ho, P.C. Chao, K.H.G. Duh, A.A. Jabra, J.M. Ballingal, '*Very high power added efficiency and low noise 0.15 μ m gate length pseudomorphic HEMT's*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 10 n°12, p. 580 (1989).
- [37] Y.J. Chan, M.T. Yang, '*AlGaAs/InGaAs doped-channel field effect transistors (DCFETs)*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 42 n°9, p. 1745 (1995).
- [38] N.H. Sheng, C.P. Lee, R.T. Chen, D.L. Miller, S.J. Lee, '*Multiple-channel GaAs/AlGaAs high electron mobility transistors*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 6 n°6, p. 307 (1985).
- [39] H. Ishikawa, H. Kusakawa, K. Suyama, M. Fukuta, '*Normally-off type GaAs MESFET for low-power high-speed logic circuits*', ISSCC Dig. Of Tech. Papers, p. 200 (1977).

- [40] H. Fawaz, J. Gest, J. Zimmerman, '*A novel model of the gate current in heterojunction FET*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 40 n°5, p. 846 (1993).
- [41] K. Maezawa, H. Ito, T. Mizutani, '*An AlGaAs/InGaAs/GaAs strained channel MISFET*', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 26 n°1, p. 74 (1987).
- [42] A.I. Akinwande, P.P. Ruden, D.E. Grider, J.C. Nohava, T.E. Nohava, P.D. Joslyn, J.E. Breezley, '*Complementary III-V heterostructure FETs for low power integrated circuits*', I.E.D.M. Tech. Dig., (1990).
- [43] E. Martinez, F. Schiermeyer, M. Shur, C. Cerny, '*Factors determining the gate leakage current in different Heterostructure Field Effect Transistor technologies*', I.S.D.R.S. Tech. Dig., p. 799 (1993).
- [44] J-F. Thiery, '*Etude et réalisation de transistors HIGFETs complémentaires en technologie auto-alignée pour circuits logiques rapides et à faible consommation*', Thèse en électronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1996).
- [45] C.K. Peng, M.I. Aksum, A.A. Vetterson, H. Morçok, K.R. Gleason, '*Microwave performance of AlInAs/GaInAs/InP MODFETs*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 8 n°1, p. 24 (1987).
- [46] L.F. Palmateer, P.J. Tasker, T. Itoh, A.S. Brown, G.W. Wicks, L.F. Eastman, '*Microwave characterisation of 1 μm gate length AlInAs/GaInAs/InP MODFETs*', Elect. Lett., vol. 23 n°1, p. 53 (1987).
- [47] L.D. Nguyen, A.S. Brown, M.A. Thompson, L.M. Jelloian, '*50 nm self aligned gate pseudomorphic AlInAs/GaInAs high mobility transistors*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev. Vol. 39 n°9, p. 2007 (1992).
- [48] J.C. Harmand, T. Matsuno, K. Inoue, '*Lattice mismatched growth and transport properties of InAlAs/InGaAs heterostructures on GaAs substrates*', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 26 n°7, p. L1101 (1989).
- [49] S. Adachi, '*Material parameters of InGaAsP and related binaries*', J. Appl. Phys. Vol. 53 n°12, p. 8775 (1982).
- [50] O. Madelung, '*Semiconductors group IV elements and III-V compounds*', Data in Science and Technologie – Springer-Verlag (1991).
- [51] C. Alibert, G. Bordure, A. Laugier, J. Chevallier, '*Electroreflectance and band structure of GaInP alloys*', Phys. Rev. B., vol. 6 n°4, p. 1301 (1972).
- [52] A.M. Joullie, C. Alibert, '*On the Γ - Γ and Γ -X transitions of the GaInP alloys*', J. Appl. Phys., vol. 45 n°12, p. 5472 (1974).
- [53] M.R. Lorenz, W. Reuter, W.P. Dumke, R.J. Chicotka, G.D. Petit, J.M. Woodall, Appl. Phys. Lett., vol. 13, p. 42 (1968).
- [54] A. Onton, M.R. Lorenz, W. Reuter, '*Electronic structure and luminescence processes in InGaP alloys*', J. Appl. Phys., vol. 42 n°9, p. 3420 (1971).
- [55] R.J. Nelson, N. Holonyak, '*Exciton absorption, photoluminescence and band structure of n-free and n-doped InGaP*', J. Phys. Chem. Solids, vol. 37, p. 629 (1976).

- [56] B.W. Hakki, A. Jayaraman, C.K. Kim, 'Band structure of InGaP from pressure experiments', J. Appl. Phys., vol. 41 n°13, p. 5291 (1970).
- [57] B. Monemar, Phys. Rev. B, vol. 8, p. 5711 (1973).
- [58] C.Y. Yeh, S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B, vol. 50, p. 2715 (1994).
- [59] D.P. Bour, J.R. Shealy, G.W. Wicks, W.J. Schaff, 'Optical properties of AlInP grown by organometallic vapor phase epitaxy', Appl. Phys. Lett., vol. 50 n°10, p. 615 (1987).
- [60] O. Houzeaux, 'Etude du transport des électrons dans GaInP', Rapport de stage de l'université d'Artois – Pôle scientifique de Lens (1995).
- [61] A. Onto, R.J. Chicotka, J. Appl. Phys., vol. 41, p. 4205 (1970).
- [62] S. Adachi, S. Ozaki, M. Sato, K. Ohtsuka, 'Electroreflectance study of $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ alloys', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35 n°2, p. 537 (1996).
- [63] S. Ozaki, S. Adachi, M. Sato, K. Ohtsuka, 'Ellipsometric and thermoreflectance spectra of $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ alloys', J. Appl. Phys., vol. 79 n°1, p. 439 (1996).
- [64] D.J. Mowbray, O.P. Kowalski, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, J.P.R. David, 'Electronic band structure of AlGaInP grown by solid-source molecular-beam epitaxy', Appl. Phys. Lett., vol. 65 n°2, p. 213 (1994).
- [65] A. Gomyo, K. Makita, I. Hino, T. Suzuki, 'Observation of a new ordered phase in AlInAs alloy and relation between ordering structure and surface reconstruction during molecular beam epitaxial growth', Phys. Rev. B, vol. 72 n°5, p. 673 (1994).
- [66] A. Gomyo, M. Sumino, I. Hino, T. Suzuki, 'Observation of a new ordered phase with orientation in the $[111]_A$ direction in AlInP alloy', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34 n°4, p. L649 (1995).
- [67] T. Suzuki, A. Gomyo, S. Iijima, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, T. Yuasa, 'Band-gap energy anomaly and sublattice ordering in GaInP and AlGaInP grown by metalorganic vapor phase epitaxy', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27 n°11, p. 2098 (1988).
- [68] D.M. Follstaedt, R.P. Schneider, E.D. Jones, 'Microstructures of InGaP alloys grown on GaAs by metalorganic vapor-phase epitaxy', J. Appl. Phys., vol. 77 n°7, p. 3077 (1995).
- [69] M.C. Delong, D.J. Mowbray, R.A. Hogg, M.S. Skolnick, M. Hopkinson, J.P.R. David, P.C. Taylor, S.R. Kurtz, J.M. Olson, 'Photoluminescence, photoluminescence excitation and resonant raman spectroscopy of disordered and ordered GaInP', J. Appl. Phys., vol. 73 n°10, p. 5163 (1993).
- [70] C. Nozaki, Y. Ohba, H. Sugawara, S. Yasuami, T. Nakinisi, J. Crystal Growth, vol. 93, p. 406 (1988).
- [71] T. Kanata, M. Nishimoto, H. Nakayama, T. Nishino, 'Electroreflectance polarization study of valence-band states in ordered GaInP', Appl. Phys. Lett., vol. 63 n°4, p. 512 (1993).
- [72] T. Kita, A. Fujiwara, H. Nakayama, T. Nishino, 'Photocurrent anisotropy in compositional modulated superlattice of long-range ordered GaInP', J. Elect. Materials, vol. 25 n°4, p. 661 (1996).

- [73] P. Ernst, Y. Zhang, F.A.J.M. Driessen, A. Mascarenhas, E.D. Jones, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer, *'Magnetoluminescence study on the effective mass anisotropy of CuPt-ordered GaInP alloys'*, J. Appl. Phys., vol. 81 n°6, p. 2814 (1997).
- [74] G.S. Horner, A. Mascarenhas, R.G. Alonso, S. Froyen, K.A. Bertness, J.M. Olson, *'Photoluminescence and excitation-photoluminescence study of spontaneous ordering in GaInP'*, Phys. Rev. B., vol. 49 n°3, p. 1727 (1994).
- [75] J. Zeman, G. Martinez, P.Y. Yu, K. Ushida, *'Band alignment and photoluminescence up-conversion at the GaAs/(ordered)GaInP heterojunction'*, Phys. Rev. B., vol. 55 n°20, p. 13423 (1997).
- [76] J-R. Dong, Z-G. Wang, X-L. Liu, D-C. Lu, D. Wang, X-H. Wang, *'Photoluminescence of ordered GaInP grown by metalorganic vapor phase epitaxy'*, Appl. Phys. Lett., vol. 67 n°11, p. 1573 (1995).
- [77] T-Y. Seong, J-H. Kim, Y.S. Chun, G.B. Stringfellow, *'Effects of V/III ratio on ordering and antiphase boundaries in GaInP layers'*, Appl. Phys. Lett., vol. 70 n°23, p. 3137 (1997).
- [78] Y.S. Chun, S.H. Lee, I.H. Ho, G.B. Stringfellow, *'Effect of growth rate on step structure and ordering in GaInP'*, J. Appl. Phys., vol. 81 n°2, p. 646 (1997).
- [79] S. Minagawa, M. Kondow, *'Dependence of photoluminescence peak energy of MOVPE grown AlGaInP on substrate orientation'*, Electron. Lett., vol. 25, p. 758 (1989).
- [80] A. Gomyo, S. Kawata, T. Suzuki, S. Ijima, I. Hino, *'Large (6 degrees) off angle effects on sublattice ordering and band-gap energy in GaInP grown on (001) GaAs substrates'*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, p. L1728 (1989).
- [81] A. Valster, C. Liedenbaum, M.N. Finke, A. Severens, M. Boersmans, D. Vandenhoudt, C. Bullelieuwma, J. Crystal Growth, vol. 107, p. 403 (1991).
- [82] Y. Nishikawa, M. Iishikawa, Y. Tsubarai, Y. Kokobun, *'Effects of Zn electrical activity on band gap energy in Zn-doped AlGaInP grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition'*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, p. L2092 (1989).
- [83] Y. Suzuki, H. Iwamura, T. Miyazama, O. Mikami, I.E.E.E. J. Quantum Electron., vol. 30, p. 1794 (1994).
- [84] U. Das, B. Pathangey, Z. Osman, T.J. Anderson, *'F induced layer disordering of GaAs/InGaP quantum wells'*, Appl. Phys. Lett., vol. 71 n°12, p. 1700 (1997).
- [85] H. Murata, I.H. Ho, T.C. Hsu, G.B. Stringfellow, *'Surface photoabsorption studies of the chemical structure of GaInP grown by organometallic vapor phase epitaxy'*, Appl. Phys. Lett., vol. 67 n°25, p. 3747 (1995).
- [86] H. Murata, I.H. Ho, L.C. Su, Y. Hosokwa, G.B. Stringfellow, *'Surface photoabsorption study of the effects of growth temperature and V/III ratio on ordering in GaInP'*, J. Appl. Phys., vol. 79 n°9, p. 6895 (1996).
- [87] D.V. Lang, R.A. Logan, M. Jaros, Phys. Rev. B., vol. 19, p. 1015 (1979).
- [88] A. Ginoudi, E.C. Paloura, N. Frangis, *'Performance of GaInP/GaAs heterojunctions grown by metal-organic molecular beam epitaxy and metal-organic vapor phase epitaxy'*, J. Appl. Phys., vol. 75 n°6, p. 2980 (1994).

- [89] H.S. Kim, M.J. Hafich, G.A. Patrizi, A. Nanda, T.J. Vogt, L.M. Woods, G.Y. Robinson, 'Electron traps in InGaP grown by gas source molecular beam epitaxy', J. Appl. Phys., vol. 74 n°2, p. 1431 (1993).
- [90] Z.C. Huang, B. Yang, H.K. Chen, J.C. Chen, 'Growth of very low deep impurity InGaP on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition', J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 13 n°5, p. 2049 (1995).
- [91] S. Nojima, H. Tanaka, H. Asahi, 'Deep electron trapping center in Si-doped InGaAlP grown by molecular beam epitaxy', J. Appl. Phys., vol. 59 n°10, p. 3489 (1986).
- [92] J. Mäkinen, T. Laine, J. Partanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, 'Donor levels and the microscopic structure of the DX center in n-type Si doped AlGaInP grown by molecular beam epitaxy', Phys. Rev. B, vol. 53 n°12, p. 7851 (1996).
- [93] S.P. Najda, A. Kean, G. Duggan, 'Electrical properties of silicon and beryllium doped (AlGa)InP', J. Appl. Phys., vol. 82 n°9, p. 4408 (1997).
- [94] D. Provo, 'Simulation par la méthode de Monte Carlo du transport des électrons dans le matériau AlInP', Rapport de stage de l'université d'Artois – Pôle scientifique de Lens (1995).
- [95] K.F. Brennan, P.K. Chiang, 'Calculated electron and hole steady state drift velocities in lattice matched GaInP and AlGaInP', J. Appl. Phys., vol. 71 n° 2, p. 1055 (1992).
- [96] Y. Foulon, C. Priester, G. Allan, J.C. Garcia, J.P. Landesman, 'How does the chemical nature of the interface modify the band offset?', J. Vac. Sci. Technol B., vol. 10 n°4, p. 1754 (1992).
- [97] T. Kobayashi, K. Taira, F. Nakamura, H. Kawain 'Band lineup for a GaInP/GaAs heterojunction measured by a high gain npn heterojunction bipolar transistor grown by metalorganic chemical vapor deposition', J. Appl. Phys., vol. 65 n°12, p. 4998 (1989).
- [98] J. Chen, J.R. Sites, I.L. Spain, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, 'Band offset of GaAs/InGaP measured under hydrostatic pressure', Appl. Phys. Lett., vol. 58 n°7, p. 744 (1991).
- [99] A. Lindell, M. Pessa, A. Salokatve, F. Bernardini, R.M. Nieminen, M. Paalanen, 'Band offsets at the GaInP/GaAs heterojunction', J. Appl. Phys., vol. 82 n°7, p. 3374 (1997).
- [100] M.A. Haase, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, 'Internal photoemission and energy-band offsets in GaAs-GaInP pin heterojunction photodiodes', Appl. Phys. Lett., vol. 58 n°6, p. 616 (1991).
- [101] M. Leroux, M.L. Fille, B. Gil, J.P. Landesman, J.C. Garcia, 'Band offsets of GaInP/GaAs single quantum wells from pressure induced type II transitions', Phys. Rev. B., vol. 47 n°11, p. 6465 (1993).
- [102] M.S. Faleh, J. Tasseli, J.P. Mailbe, A. Marty, 'Transistor based evaluation of conduction band offset in GaInP/GaAs heterojunction', Appl. Phys. Lett., vol. 69 n°9, p. 1288 (1996).
- [103] D. Biswas, N. Debbar, P. Bhattacharya, M. Razeghi, M. Defour, F. Omnes, 'Conduction and valence band offsets in GaAs/GaInP single quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition', Appl. Phys. Lett., vol. 56 n°9, p. 833 (1990).

- [104] T.W. Lee, P.A. Houston, R. Kumar, X.F. Yang, G. Hill, M. Hopkinson, P.A. Claxton, 'Conduction band discontinuity in InGaP/GaAs measured using both current-voltage and photoemission methods', Appl. Phys. Lett., vol. 60 n°4, p. 474 (1992).
- [105] J.B. Lee, K.S. Kim, B.D. Choe, 'Observation of staggered band lineup in InGaP/AlGaAs heterojunction grown by liquid phase epitaxy', Appl. Phys. Lett., vol. 62 n°21, p. 2688 (1993).
- [106] Q. Liu, S. Derksen, W. Prost, A. Lindner, F.J. Tegude, 'Growth temperature dependent band alignment at the GaInP to GaAs heterointerface', J. Appl. Phys., vol. 79 n°1, p. 305 (1996).
- [107] S. Froyen, A. Zunger, A. Mascarenhas, 'Polarization fields and band offsets in GaInP/GaAs and ordered/disordered GaInP superlattices', Appl. Phys. Lett., vol. 68 n°20, p. 2852 (1996).
- [108] X. He, M. Razeghi, 'Optical investigations of GaAs-GaInP quantum wells grown on the GaAs, InP and Si substrates', Appl. Phys. Lett., vol. 61 n°14, p. 1703 (1992).
- [109] M.J. Hafich, J.H. Quigley, R.E. Owens, G.Y. Robinson, 'High quality quantum wells of InGaP/GaAs grown by molecular beam epitaxy', Appl. Phys. Lett., vol. 54 n°26, p. 2686 (1989).
- [110] F. Omnes, M. Razeghi, 'Optical investigations of GaAs-GaInP quantum wells and superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition', Appl. Phys. Lett., vol. 59 n°9, p. 1034 (1991).
- [111] D.J. Mowbray, O.P. Kowalski, M.S. Skolnick, M.C. Delong, M. Hopkinson, J.P.R. David, A.G. Cullis, 'Solid-source molecular beam epitaxy growth of GaInP and GaInP-containing quantum wells', J. Appl. Phys., vol. 75 n°4, p. 2029 (1994).
- [112] O.P. Kowalski, J.W. Cockburn, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, R. Teissier, M. Hopkinson, 'GaInP-AlGaInP band offsets determined from hydrostatic pressure measurements', Appl. Phys. Lett., vol. 66 n°5, p. 619 (1995).
- [113] S.P. Najda, A.H. Kean, M.D. Dawson, G. Duggan, 'Optical measurements of electronic bandstructure in AlGaInP alloys grown by gas source molecular beam epitaxy', J. Appl. Phys., vol. 77 n° 7, p. 3412 (1995).
- [114] H.K. Yow, P.A. Houston, M. Hopkinson, 'Conduction band discontinuities in GaInP-AlGaInP heterojunctions measured by internal photoemission', Appl. Phys. Lett., vol. 66 n°21, p. 2852 (1995).
- [115] M.H. Crawford, K.D. Choquette, R.J. Hickman, K.M. Geib, 'InAlGaP vertical cavity surface emitting lasers : processing and performance', Proceeding I.P.R.M. '97, p. 32 (1997).
- [116] T. Takamoto, E. Ikeda, H. Kurita, M. Ohmori, 'Over 30% efficient InGaP/GaAs tandem solar cells', J. Appl. Phys., vol 70 n°3, p. 381 (1997).
- [117] D.P. Bour, 'AlGaInP quantum well lasers', in Quantum well lasers – Academic Press, Chapitre 9 , p. 415 (1993).
- [118] S. Delage, M.A. Di Forte-Poisson, H. Blanck, C. Brylinski, E. Chartier, P. Collot, 'First microwave characterisation of LP-MOCVD grown GaInP/GaAs in self-aligned HBT', I.E.E.E. Elect. Dev., vol. 27 , p. 253 (1991).

- [119] J. Hu, Q.M. Zhang, R.K. Surrage, J.M. Xu, D. Pavlidis, 'A new emitter design of InGaP/GaAs HBT's for high-frequency applications', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 14 n°12, p. 563 (1993).
- [120] F. Ren, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, J.R. Lothian, P.W. Wisk, T.R. Fullowan, Y-K. Chen, L.W. Wang, S.T. Fu, R.S. Brozovich, H.H. Lin, 'Self-aligned InGaP/GaAs heterojunction bipolar transistors for microwave power application', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 14 n°7, p. 332 (1993).
- [121] W.L. Chen, T.S. Kim, H.F. Chau, T. Henderson, 'High performance InGaP/GaAs with AlGaAs/InGaP emitter passivated ledges for reliable power applications', Proceeding I.P.R.M.'97, p. 361 (1997).
- [122] W.J. Ho, M.F. Chang, A. Sailer, P. Zampardi, D. Deakin, B. McDermott, R. Pierson, 'GaInP/GaAs HBT's for high-speed integrated circuit applications', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 14 n°12, p. 572 (1993).
- [123] J-I. Song, C. Caneau, K-B. Chough, W.P. Hong, 'GaInP/GaAs double heterojunction bipolar transistor with high f_t , f_{max} and breakdown voltage', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 15 n°1, p. 10 (1994).
- [124] M.T. Fresina, D.A. Ahmari, P.J. Mares, Q.J. Hartmann, G.E. Stillman, 'High-speed, low-noise InGaP/GaAs heterojunction bipolar transistors', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 16 n°12, p. 540 (1995).
- [125] H.K. Yow, P.A. Houston, C.M. Sidney, C. Button, J.S. Roberts, 'AlGaInP/GaAs heterojunction bipolar transistors grown by metal organic vapor phase epitaxy', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 43 n°1, p. 2 (1996).
- [126] S. Loualiche, A. Ginoudi, A. Le Corre, D. Lecrosnier, C. Vaudry, L. Henry, C. Guillemot, 'Low-temperature DC characteristics of pseudomorphic GaInP/InP/GaInAs HEMT', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 11 n°4, p. 153 (1990).
- [127] K.B. Chough, C. Caneau, W-P. Hong, J-I. Song, 'AlInP/AlInAs/GaInAs graded channel pseudomorphic HEMT's with high channel-breakdown voltage', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 15 n°1, p. 33 (1994).
- [128] J.J. Brown, M. Matloubian, T.K. Liu, L.M. Jelloian, A.E. Schmitz, R.G. Wilson, M. Lui, L.E. Larson, M.A. Melendes, M.A. Thompson, 'InP-based HEMTs with AlInP Schottky barrier layers grown by Gas-source MBE', Proceeding I.P.R.M.'94, p. 419 (1994).
- [129] Y-S. Lin, S-H. Lu, 'High breakdown voltage GaInP channel MESFET's grown by GSMBE', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 17 n°9, p. 452 (1996).
- [130] Y. Okamoto, K. Matsunga, M. Kuzuhara, 'Enhancement-mode buried gate InGaP/AlGaAs/InGaAs heterojunction FETs fabricated by selective wet etching', Elect. Lett., vol. 31 n°25, p. 2216 (1995).
- [131] M. Razeghi, F. Omnes, Ph. Maurel, Y.J. Chan, D. Pavlidis, 'GaInP/GaInAs lattice matched and strained two dimensional gas field effect transistor', Semicon. Sci. Technol., p. 103 (1991).
- [132] M. Takikawa, K. Joshin, 'Pseudomorphic n-InGaP/InGaAs/GaAs high electron mobility transistor for low-noise amplifiers', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 14 n°8, p. 406 (1993).

- [133] J.M. Kuo, Y.J. Chan, D. Pavlidis, '*Modulation doped AlInP/InGaAs field-effect transistors*', Appl. Phys. Lett., vol. 62, p. 1105 (1993).
- [134] Y. Ohba, M.O. Watanabe, H. Kawasaki, K. Kamei, T. Nakanisi, '*Modulation doped InAlP/GaAs field-effect transistors*', Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, p. L922 (1988).
- [135] Y-S. Lin, T-P. Sun, S-S. Lu, '*GaInP/InGaAs/GaAs pseudomorphic doped-channel FET with high current density and high breakdown voltage*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 18 n°4, p. 150 (1997).
- [136] D. Geiger, E. Mittermeier, J. Dickmann, C. Geng, R. Winterhof, F. Scholz, E. Kohn, '*InGaP/InGaAs HFET with high current density and high cut-off frequencies*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 16 n°6, p. 259 (1995).
- [137] Y.C. Wang, J.M. Kuo, F. Ren, J.R. Lothian, J.S. Weiner, J. Lin, W.E. Mayo, Y.K. Chen, '*Single and double heterojunction pseudomorphic InAlGaP/InGaAs high electron mobility transistors grown by gas source molecular beam epitaxy*', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 18 n°11, p. 550 (1997).
- [138] J. Dickmann, M. Berg, A. Geyer, H. Däembkes, F. Scholz, M. Moser, '*AlGaInP/InGaAs/GaAs heterostructure field effect transistors with very thin highly p-doped surface layer*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 42 n°1, p. 2 (1995).
- [139] B. Pereiaslavets, K.H. Bachem, J. Braunstein, L.F. Eastman, '*GaInP/InGaAs/GaAs graded barrier MODFET grown by OMVPE: design, fabrication and device results*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 43 n°10, p. 1659 (1996).
- [140] B. Pereiaslavets, G.H. Martin, L.F. Eastman, R.W. Yanka, J.M. Ballingall, J. Braunstein, K.H. Bachem, B.K. Ridley, '*Narrow-channel GaInP/InGaAs/GaAs MODFET's for high frequency and power applications*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 44 n°9, p. 1341 (1997).

CHAPITRE II

OUTILS THEORIQUES ET DE CALCUL NUMERIQUE

Dans une première partie, nous exposons le principe du calcul des effets de la contrainte sur les bandes d'énergie d'un semi-conducteur. Ceci a débouché sur le développement d'un modèle analytique de détermination des discontinuités de bandes dans les hétérostructures. Ce modèle nous a permis de déterminer les propriétés des alliages AlGaInP contraints sur substrat GaAs et de trouver les compositions en aluminium et indium permettant d'obtenir un décalage de bandes de conduction maximum. Dans une deuxième partie, nous présentons deux logiciels conviviaux de simulation : le premier permet de déterminer la position des niveaux d'énergie dans les structures à puits quantiques par résolution de l'équation de Schrödinger via la méthode des matrices de transfert. Le second permet le calcul du profil de potentiel et du transfert de charges dans les hétérostructures à modulation de dopage par la résolution auto-cobérente des équations de Schrödinger et de Poisson.

Sommaire du Chapitre II

A	Effets des contraintes sur les bandes d'énergies	65
1	Epitaxie de matériaux contraints	65
2	Effet d'une contrainte sur la structure électronique	67
3	Estimation des discontinuités de bandes des hétérostructures contraintes	70
3.a)	La problématique	70
3.b)	Le modèle	71
4	Application aux composés phosphorés (AlGa)InP	73
4.a)	Energie de bandes interdites	73
4.b)	Discontinuités de bandes	75
B	Les outils de calcul numérique	80
1	Calcul des niveaux d'énergie dans les puits quantiques	81
1.a)	Présentation du logiciel	81
2	Calcul du transfert de charge dans les structures HEMTs	84
2.a)	Principe de la résolution auto-cohérente	84
2.b)	Présentation du logiciel	86
C	Conclusion	89
D	Références Bibliographiques	90

A Effets des contraintes sur les bandes d'énergies

Les propriétés des alliages phosphorés que nous avons présentées dans le Chapitre I, concernent un matériau en accord de maille sur le substrat ou massif (sans substrat). Cependant, l'un des intérêts d'AlGaInP par rapport à la filière standard AlGaAs, est de pouvoir être épitaxié contraint en tension ou en compression. Ce degré de liberté supplémentaire dans l'ingénierie de bande permet, par exemple, d'augmenter le gap de la barrière dans le cas de structure à modulation de dopage. Il est donc primordial de pouvoir quantifier l'action de la contrainte sur les bandes d'énergies du matériau.

1 Epitaxie de matériaux contraints

Lorsque la croissance de l'alliage est réalisée en désaccord de maille avec le substrat, ce dernier beaucoup plus épais ($\approx 400 \mu\text{m}$), impose son paramètre de maille dans le plan de croissance à la couche épitaxiée qui se déforme sous l'action d'une contrainte biaxiale (Figure II- 1). On définit a_0 le paramètre de maille de la couche mince non contrainte, $a_{//}$ la distance entre atomes imposée par le substrat dans les plans parallèles à l'interface et a_{\perp} le paramètre de maille de la couche mince contrainte, dans la direction de croissance [001] (axe z).

Tant que les contraintes ne sont pas trop importantes, les déformations sont proportionnelles à celles-ci. En supposant une déformation uniforme dans toute la couche épitaxiée, la théorie de l'élasticité permet un calcul complet de l'état de contrainte du matériau déposé.

Le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ et celui des déformations $\bar{\varepsilon}$ sont reliés par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} : \varepsilon_{kl} \quad (\text{II- 1})$$

où les C_{ijkl} sont les composantes du tenseur des rigidités élastiques.

Les 36 coefficients ainsi introduits sont caractéristiques du matériau et dans le cas d'un semi-conducteur cristallisant dans le système cubique, ils se réduisent à 3 paramètres indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} . L'équation (II- 1) s'écrit alors sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} \end{bmatrix} \quad (\text{II- 2})$$

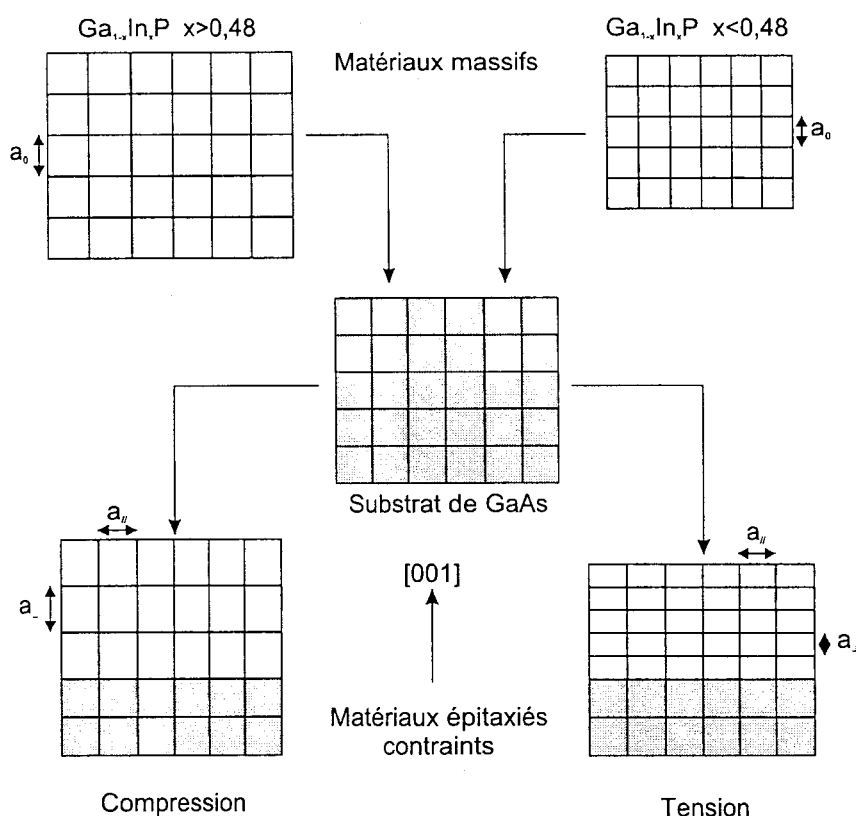


Figure II- 1 : Couche mince de GaInP contraint biaxialement en tension ou compression sur GaAs.

La couche mince contrainte biaxialement est soumise à une force induite par le substrat, dont les seules composantes non nulles sont F_x et F_y . La déformation dans le plan de croissance s'écrit alors :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{//} = \frac{a_{//} - a_0}{a_0} \quad (II- 3)$$

où $a_{//}$ est le paramètre de maille imposé par le substrat et a_0 celui de la couche non contrainte.

En écrivant que la composante suivant l'axe z de la contrainte est nulle ($\sigma_{zz} = 0$), on obtient une relation entre les divers paramètres de maille :

$$2C_{12}\varepsilon_{xx} + C_{11}\varepsilon_{zz} = 0 \quad \text{d'ou} \quad \frac{a_{\perp}}{a_{//}} = \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \frac{a_0}{a_{//}} - 2\frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (II- 4)$$

Il est commode de décomposer la contrainte biaxiale en une partie hydrostatique (changement de volume) et une partie uniaxiale suivant la direction de croissance $[001]$, plus accessibles à l'expérience.

La composante uniaxiale de la déformation est :

$$\varepsilon_U = -\varepsilon_{//} \left(1 + 2 \frac{C_{11}}{C_{12}} \right) = \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{//} \quad (II-5)$$

Et la déformation hydrostatique est :

$$\varepsilon_H = 2\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) = 2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{zz} \quad (II-6)$$

Le tenseur des déformations du système s'écrira :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{//} \\ -2\varepsilon_{//} \frac{C_{12}}{C_{11}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \\ 2\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \\ 2\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \varepsilon_{//} \left(1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \\ \varepsilon_{//} \left(1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \\ -2\varepsilon_{//} \left(1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (II-7)$$

2 Effet d'une contrainte sur la structure électronique

Les déformations du cristal soumis à une contrainte biaxiale, modifient les positions des atomes ; les interactions qui dépendent de la distance entre les atomes, varient et l'apparition d'une rupture de symétrie crée de nouvelles interactions dans le cristal. Les méthodes de calcul complet de la structure électronique telle que la méthode des pseudo-potentiels, sont lourdes à mettre en œuvre et particulièrement lorsqu'on les applique à des semi-conducteurs soumis à des perturbations telles que celles créées par la contrainte. Dans notre cas, une description locale des bandes de conduction et de valence en Γ ($k=0$) pourra suffire. Cependant, nous nous intéresserons aussi à l'effet de la contrainte sur la bande de conduction en X mais indépendamment des autres bandes. La méthode d'approximation utilisée est la méthode k.p. [1]. La structure électronique du cristal est décrite sous forme matricielle par le biais du Hamiltonien de Bir et Pikus [2]. Négligeant les interactions entre la bande de conduction et les bandes de valence, nous les traitons séparément. L'application de la méthode k.p. aux bandes de valence est décrite en détail dans la thèse de J.F. Lampin [3].

Qualitativement, une compression hydrostatique ($\epsilon_H < 0$) de la maille provoque un accroissement de l'énergie de bande interdite en Γ et une tension hydrostatique ($\epsilon_H > 0$) l'effet inverse. Les gaps intervallées sont aussi modifiés. La composante uniaxiale modifie le degré de symétrie de la maille ce qui produit des effets anisotropes :

- Les masses effectives des électrons et des trous en $k=0$ sont anisotropes.
- La dégénérescence des bandes de trous lourds et légers en $k=0$ est levée.
- La dégénérescence des vallées X est levée : ainsi, dans le cas d'une contrainte compressive, les minimums énergétiques des deux vallées X situées perpendiculairement au plan de croissance (notées X+) augmentent, alors que les minimums des quatre vallées X situées parallèlement au plan de croissance (notées X-) diminuent.

Pour décrire ces phénomènes, nous utiliserons la notion de potentiels de déformation, introduite en 1950 par Schockley et Bardeen [4] pour rendre compte de la modification des bandes d'énergies sous l'effet d'une contrainte. On définit les cinq potentiels de déformation suivants :

- a_c et a_v rendent compte de l'effet d'une déformation hydrostatique respectivement sur la bande de conduction et les bandes de valences en Γ . Ces deux paramètres peuvent être rassemblés en un seul afin de décrire l'action d'une déformation hydrostatique sur l'énergie de bande interdite : $a = a_c - a_v$.
- de la même manière on définit a_c^X pour décrire l'effet d'une contrainte hydrostatique sur le minimum de la bande X.
- b_v : correspond à l'effet d'une déformation tétragonale sans variation de volume (contrainte uniaxiale dans la direction [001]) sur les bandes de valence et est responsable de la levée de dégénérescence des bandes de trous lourds et de trous légers.
- Φ : décrit l'effet de la déformation tétragonale sur les vallées X.

L'effet de la déformation biaxiale du semi-conducteur contraint, sur les différentes bandes sera donné par les relations (II- 8) à (II- 10) où la référence en énergie est prise comme étant égale à la position moyenne des bandes de valence du matériau non contraint ($E_{v,av} = \Delta_0/3$). On obtient alors :

- ♦ pour la bande de conduction en Γ :

$$E_C^{\text{cont.}} = E_G^{\text{n.c.}} + \frac{\Delta_0}{3} + a_c \epsilon_H \quad (\text{II- 8})$$

- ♦ pour les vallées X+ et X-, les gaps intervallées Γ -X seront donnés par :

$$\begin{aligned} E_{X^+}^{\text{cont.}} &= \Delta E_{\Gamma-X} + a_c^X \varepsilon_H + \frac{2}{3} \Phi \varepsilon_U \\ E_{X^-}^{\text{cont.}} &= \Delta E_{\Gamma-X} + a_c^X \varepsilon_H - \frac{1}{3} \Phi \varepsilon_U \end{aligned} \quad (\text{II- 9})$$

où $\Delta E_{\Gamma-X}$ est le gap intervallée Γ -X du matériau non contraint.

- ♦ pour les bandes de trous lourds, légers et split-off (resp. HH, LH et SO):

$$\begin{aligned} E_{\text{HH}}^{\text{cont.}} &= \frac{\Delta_0}{3} + a_v \varepsilon_H - b_v \varepsilon_U \\ E_{\text{LH}}^{\text{cont.}} &= -\frac{\Delta_0}{6} + a_v \varepsilon_H + \frac{1}{2} b_v \varepsilon_U + Z \\ E_{\text{SO}}^{\text{cont.}} &= -\frac{\Delta_0}{6} + a_v \varepsilon_H + \frac{1}{2} b_v \varepsilon_U - Z \\ \text{avec } Z &= \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b_v \varepsilon_U + 9b_v^2 \varepsilon_U^2} \end{aligned} \quad (\text{II- 10})$$

L'utilisation des formules (II- 8), (II- 9) et (II- 10) permet le calcul de la variation des bandes de conduction (Γ et X) et des bandes de valence (HH, LH et SO) avec la contrainte. Le tableau de la Figure II- 2 résume les valeurs des potentiels de déformation en Γ [5-6] et X, pour les binaires GaAs, InAs, AlP, GaP et InP qui nous intéresserons lors de ce travail. Les valeurs des potentiels de déformation de la bande X sont difficiles à obtenir, notamment le paramètre Φ . A défaut de valeurs pour les binaires AlP et InP, nous utiliserons respectivement celles de GaP et de GaAs publiées par Van de Walle [7]. Nous utiliserons une interpolation linéaire, telle que nous l'avons définie dans le Chapitre I, pour extraire ces paramètres dans le cas de composés ternaires (GaInP, AlInP et GaInAs) et quaternaires (AlGaInP).

Paramètres	GaAs	InAs	AlP	GaP	InP
a_c (eV)	-5,73	-3,50	-5,80	-6,90	-3,45
a_v (eV)	2,67	2,50	2,90	3,00	2,90
a_c^X (eV)	/	/	5,12	3,26	/
b_v (eV)	-1,70	-1,80	-1,60	-1,80	-1,55
Φ (eV)	8,61	4,50	/	6,50	/

Figure II- 2 : Potentiels de déformation de GaAs, InAs, AlP, GaP et InP.

De par les valeurs des potentiels de déformation du tableau de la Figure II- 2, le potentiel de déformation de la bande de conduction en Γ (a_c) est négatif, alors que celui de la bande X (a_c^X) est positif. Le mouvement des bandes Γ et X sous l'effet de la contrainte s'effectuera donc en sens inverse. Ainsi, une déformation hydrostatique compressive ($\epsilon_H < 0$) de la maille provoquera un accroissement de l'énergie de bande interdite en Γ (Eq. (II- 8)) mais une diminution du gap intervallée Γ -X (Eq. (II- 9)). Ces effets sont schématisés sur la Figure II- 3.

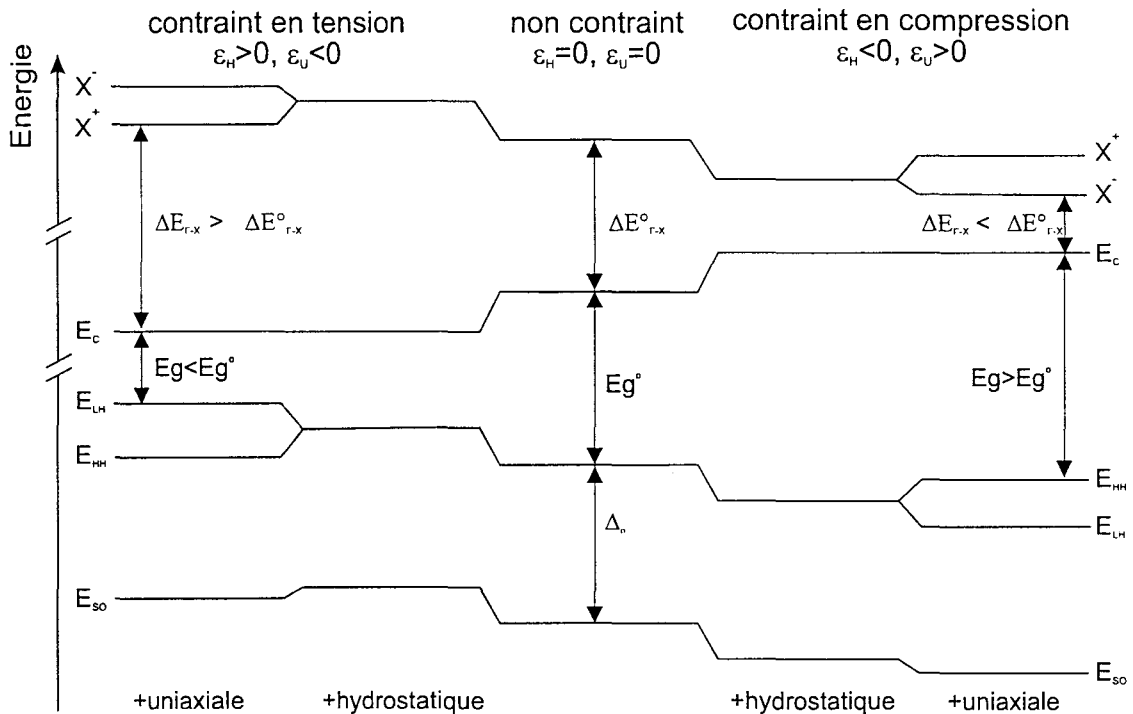


Figure II- 3 : Représentation schématique du diagramme énergétique des bandes de conduction et de valence d'un semi-conducteur soumis respectivement à une contrainte extensive (à droite) et une contrainte compressive (à gauche).

3 Estimation des discontinuités de bandes des hétérostructures contraintes

3.a) La problématique

Les structures électroniques actuelles se composent de plusieurs couches semi-conductrices différentes. La connaissance de l'état de contrainte et de la position des bandes d'énergies d'un matériau isolé n'est alors plus suffisante pour décrire le système dans son ensemble. Il est clair que la connaissance des décalages de bande aux interfaces est fondamentale, puisqu'ils conditionnent les propriétés électroniques et par suite les performances des dispositifs électroniques.

Plusieurs modèles ont été utilisés pour prédire les discontinuités de bandes. D'un côté, s'est développée l'utilisation de calculs basés sur la méthode de liaisons fortes [8-9] ; généralement complexes, nécessitant de gros moyens de calcul et l'optimisation de plusieurs paramètres en fonction des matériaux traités, ces méthodes sont réservées aux professionnels. D'un autre côté, nous trouvons des méthodes basées sur l'interpolation linéaire de mesures expérimentales des discontinuités de bandes. Ichii et al. [10] ont développé une méthode empirique de détermination de la discontinuité des bandes de valence à partir de données expérimentales obtenues par C-V. L'inconvénient majeur de cette méthode est de ne pas pouvoir y inclure les effets de contraintes.

Le cas qui nous préoccupe plus particulièrement, est le décalage de bande aux interfaces des hétérostructures à base de l'alliage AlGaInP épitaxié sur GaAs. Un grand nombre d'études lui ont été consacrées de par l'intérêt qu'il suscite pour les dispositifs optoélectroniques, néanmoins on trouve dans la littérature une grande disparité de certains résultats de décalage de bande (voir Chapitre I Partie B). Dans le cas de l'hétérostructure GaInP/GaAs, un consensus s'est établi donnant la répartition du décalage de bande $\Delta E_c/\Delta E_v = 0,40$. Si cette valeur est admise pour l'alliage non contraint sur GaAs, elle n'a plus de sens pour l'alliage contraint et encore moins pour l'interface AlGaInP/GaAs. De plus, la transition gap direct-gap indirect de ces alliages vient compliquer la détermination des décalages de bandes.

3.b) Le modèle

Nous avons choisi d'utiliser le modèle développé par Van de Walle [7]. Ce modèle a l'avantage de tenir compte des effets de la contrainte et de posséder un paramètre ajustable unique $E_{v,av}$, correspondant à la moyenne des énergies des bandes de valence (trous lourds, légers et de split-off) comme définit par l'équation (II- 11)

$$E_{v,av} = \frac{1}{3}(E_{HH} + E_{LH} + \Delta_o) \quad (II- 11)$$

Ce paramètre est déterminé pour chaque binaire à partir de la structure de bande calculée par la méthode des pseudo-potentiels. Afin de pouvoir comparer les différents matériaux, il est calculé sur une échelle d'énergie absolue et arbitraire, dont la référence est prise constante pour tous les matériaux. Il faut souligner le fait que ce choix dans l'échelle des énergies n'est pas unique. Ainsi, les valeurs de $E_{v,av}$ prises séparément, n'ont aucun sens physique ; seule la différence des $E_{v,av}$ entre deux matériaux, représentant l'alignement des bandes de valences dans l'hétérojonction non contrainte, peut être utilisée

et est indépendante du choix de la référence. Le tableau de la Figure II- 4 récapitule les différentes valeurs de $E_{v,av}$ pour les matériaux utilisés dans ce travail. La détermination de l'énergie moyenne des bandes de valence des matériaux ternaires et quaternaires sera réalisée par interpolation linéaire des paramètres des binaires.

Matériaux	GaAs	InAs	GaP	AlP	InP
$E_{v,av}$ (eV)	-6,92	-6,60	-7,22	-8,04	-7,08

Figure II- 4 : Energie moyenne des bandes de valence pour différents matériaux III-V.

La détermination des discontinuités de bandes est alors la suivante :

- L'alignement des énergies moyennes des bandes de valence sur une échelle d'énergie donne l'offset moyen de bande de valence. La position de la bande de conduction E_C des matériaux non contraints est alors obtenue par la relation :

$$E_C = E_{v,av} + \frac{\Delta_0}{3} + E_g \quad (II- 12)$$

où E_g est le gap non contraint.

- L'effet de la partie hydrostatique de la contrainte est alors rajouté d'une part sur $E_{v,av}$ et d'autre part sur E_C à l'aide des potentiels de déformation.
- Après avoir déterminé la position respective des bandes de trous lourds-légers et de split-off, l'effet de la partie uniaxiale de la contrainte est alors rajoutée.
- Enfin, les bandes X^+ et X^- sont déterminées en ajoutant les gaps intervalles définis par l'équation (II- 9) à E_C .

Toutes ces opérations sont schématisées sur la Figure II- 5.

Ce modèle permet donc une estimation rapide et sans gros moyen de calcul, des décalages de bande en prenant en compte les effets de la contrainte. De cette manière, il peut être utilisé comme un outil pour explorer quelles combinaisons de matériaux et quelles configurations de contraintes donneront les propriétés électroniques désirées. Il est clair que ce modèle n'a pas la prétention de fournir une valeur exacte des discontinuités de bande, il ne permet qu'une estimation du fait de certaines incertitudes sur les paramètres utilisées notamment $E_{v,av}$ et Φ .

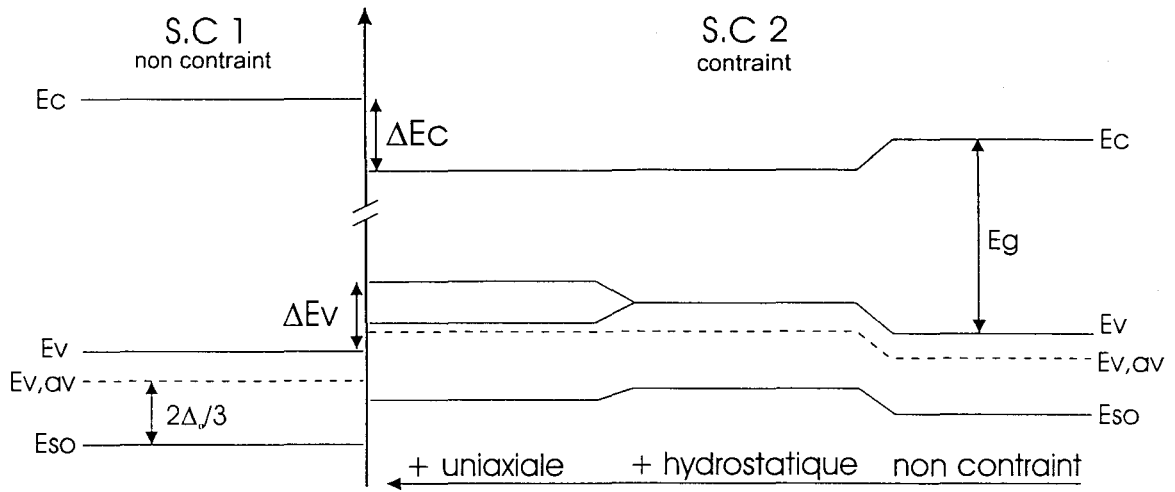


Figure II- 5 : Détermination des décalages de bande d'une hétérojonction contrainte.

4 Application aux composés phosphorés (AlGa)InP

Nous avons appliqué les différents modèles décrits ci-dessus au cas des alliages (AlGa)InP et de leurs hétérostructures sur GaAs.

4.a) Energie de bandes interdites

Les énergies des bandes interdites Γ et X et la position des bandes de valence des alliages GaInP et AlInP sont représentées sur la Figure II- 6 en fonction de la composition en indium. Pour comparaison, nous avons aussi tracé l'évolution du gap Γ sans effet de la contrainte. L'énergie de bande interdite indirecte est représentée de deux façons : X_h représente l'évolution de la bande X soumise uniquement à la partie hydrostatique de la contrainte ; l'effet de la partie uniaxiale de la contrainte, responsable de la levée de dégénérescence, est visible sur les deux autres courbes notées X^+ et X^- . Les valeurs d'énergies obtenues avec ces deux dernières courbes sont à prendre avec précaution à cause de l'approximation que nous avons du faire sur la valeur de Φ pour InP, néanmoins qualitativement les effets obtenus sur le gap indirect sont valables.

Qualitativement donc, on notera que dans les deux cas présentés, la contrainte a pour effet de repousser la transition Γ -X vers des compositions plus lointaines de celle de l'accord de maille. Pour GaInP, la transition directe-indirecte s'effectue pour une composition plus riche en gallium (68% Ga contre 63% pour l'alliage non contraint). Dans le cas d'AlInP, le passage gap direct-gap indirect est

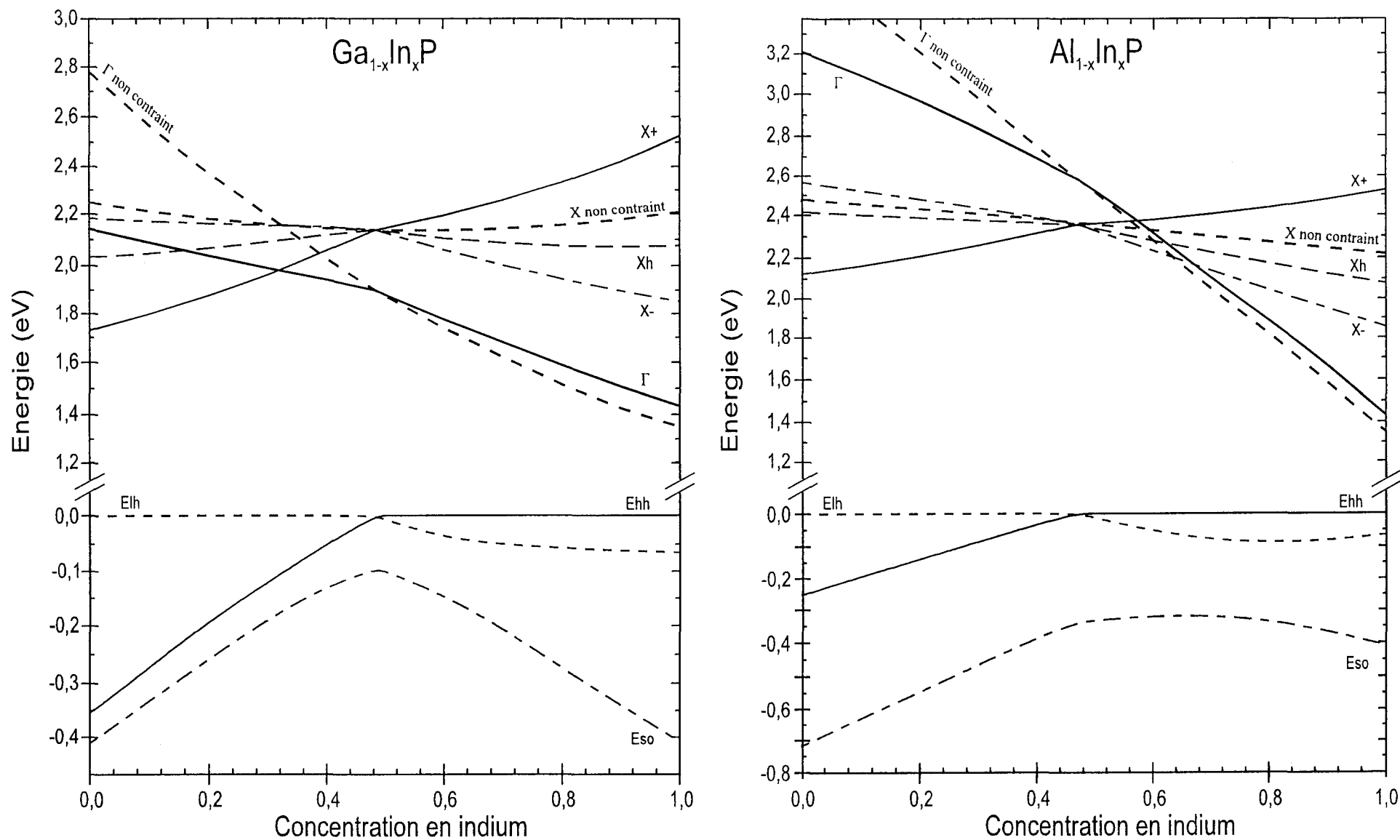


Figure II- 6 : Gap Γ , X et position relative des bandes de valence à 300K de GaInP et AlInP contraints sur substrat de GaAs.

décalé vers les alliages riches indium (66% In contre 58%) ; on notera que contrairement à GaInP, l'énergie de bande interdite maximale d'AlInP n'est pas atteinte à la transition Γ -X, mais correspond au gap de l'alliage en accord de maille.

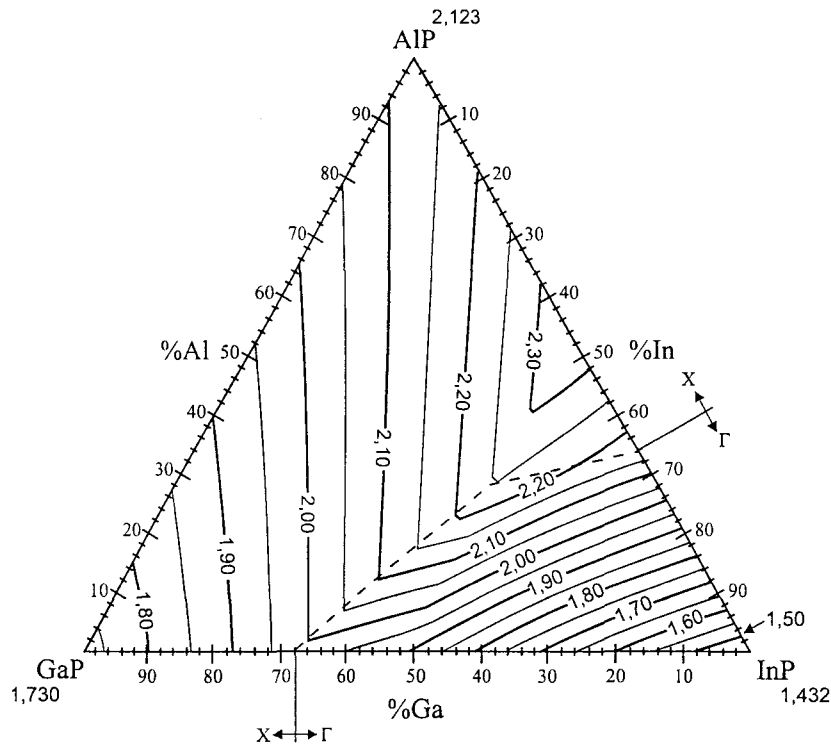


Figure II- 7 : Evolution de l'énergie du minimum de bandes interdites Γ ou X, à 300K des alliages (AlGa)InP contraints sur GaAs.

Sur la Figure II- 7 nous avons représenté l'évolution de l'énergie minimum de bandes interdites à température ambiante de la famille des alliages quaternaires AlGaInP. La ligne en pointillée symbolise la transition Γ -X. La contrainte réduit le domaine de composition où l'alliage possède un gap direct notamment pour les matériaux riches en aluminium.

4.b) Discontinuités de bandes

i Vision globale

La Figure II- 8 représente l'évolution des décalages de bandes de conduction et de valence des alliages ternaires GaInP et AlInP en fonction de la concentration en indium. L'origine des énergies des offsets de conduction et de valence est prise comme étant égale à la position, respectivement, de la bande de conduction (Γ) et des bandes de trous de GaAs.

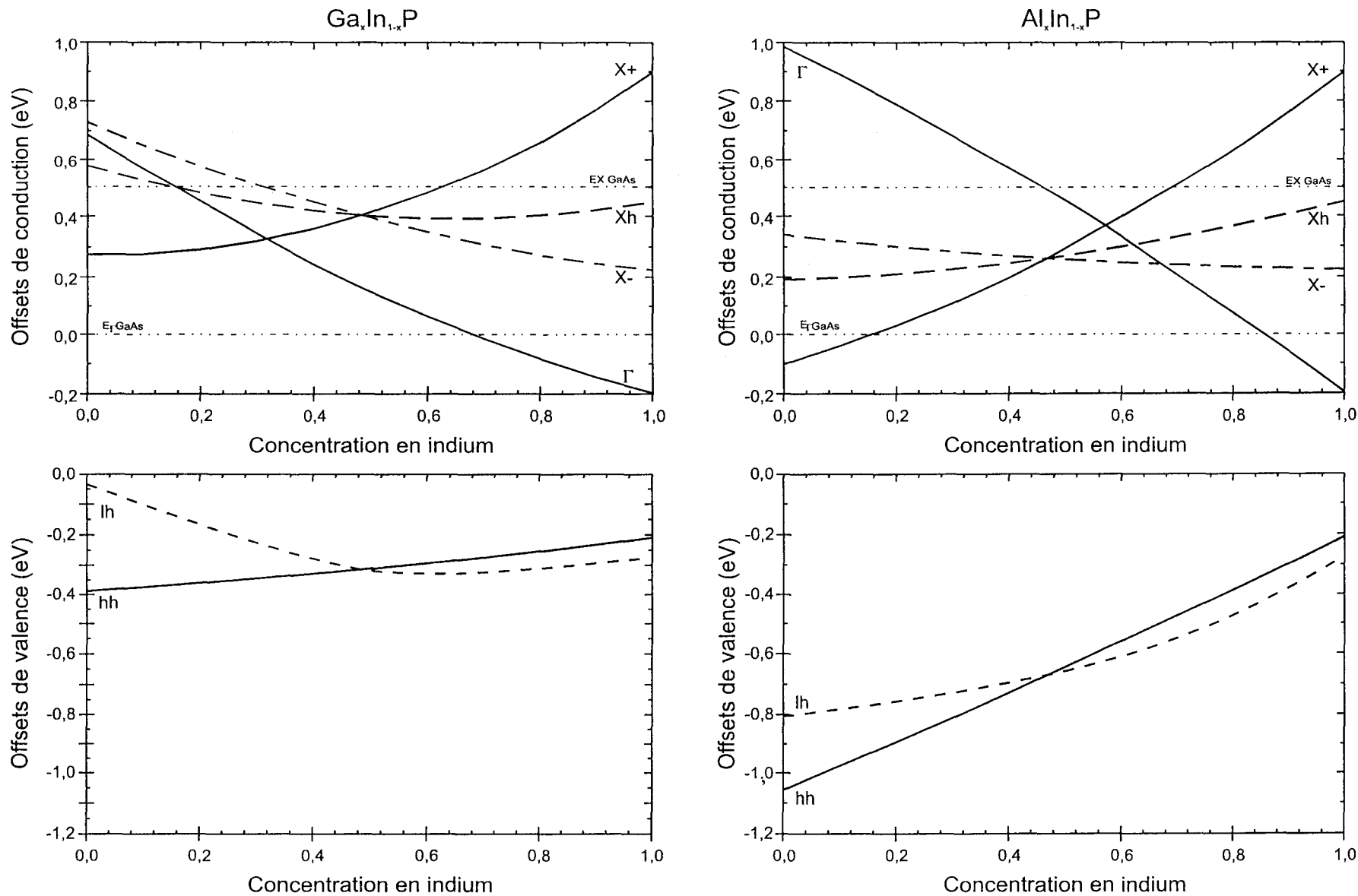


Figure II- 8 : Décalage des bandes de conduction et de valence de GaInP et AlInP contraints sur GaAs.

L'alliage GaInP possède son maximum de décalage de conduction à la transition Γ -X (32 % In) où il est légèrement supérieur à 0,30 eV. En épitaxiant ce matériau contraint en tension, on peut donc augmenter notablement l'offset de conduction. Cela se fera, cependant, au détriment de l'offset de valence (trous légers) qui chute brutalement dès que l'on s'éloigne de l'accord de maille. Au-delà du croisement des bandes, l'offset de conduction (X) évolue lentement, pour atteindre 0,27 eV pour GaP.

Le matériau AlInP, lui, possède son maximum d'offset de conduction, non pas à la transition Γ -X mais pour la composition de l'accord de maille (47% In), où il atteint 0,26 eV. L'épitaxie d'AlInP contraint en tension sur GaAs ne peut pas permettre d'augmenter l'offset de conduction, cela peut cependant s'avérer utile si on veut augmenter le décalage des bandes de valence. On notera que l'offset de bande de valence entre AlInP et GaAs est largement supérieur (-0,67 eV à l'accord de maille) à celui du système GaInP/GaAs (-0,31 eV).

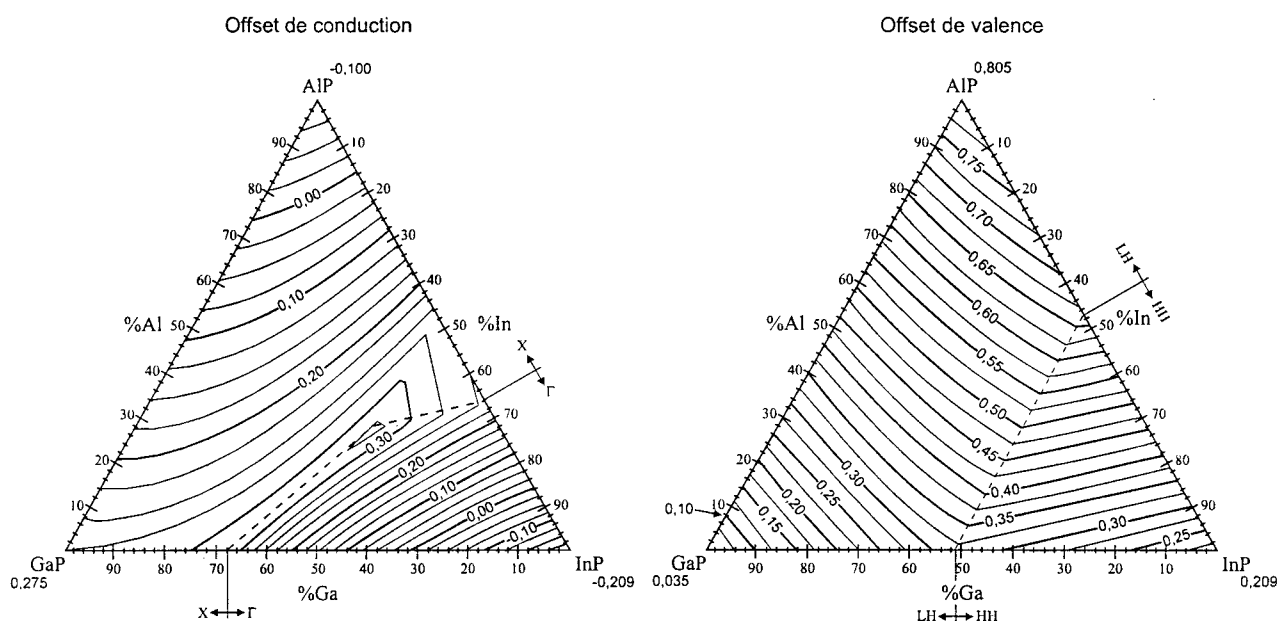


Figure II- 9 : Décalages de bandes de conduction et de valence des alliages (AlGa)InP contraints sur GaAs.

Sur la Figure II- 9, nous avons représenté les décalages des bandes de conduction et de valence de la famille des alliages (AlGa)InP. A partir de ces deux diagrammes ternaires, nous pouvons faire trois constations :

- Une augmentation de la concentration en indium de l'alliage aura tendance à diminuer à la fois le décalage des bandes de conduction et de valence.

- L'accroissement de la teneur en gallium augmente l'offset de conduction jusqu'à la transition Γ -X où il atteint son maximum, mais au détriment du décalage des bandes de valence.
- La concentration d'aluminium fait monter la bande Γ et descendre X, est n'a donc pas beaucoup d'effet sur l'offset de conduction. Elle a surtout un effet sur l'offset de valence.

ii Quelles compositions donnent le décalage de bande de conduction maximum ?

Pour répondre à cette question, nous avons tracé sur la Figure II- 10 l'évolution du maximum d'offset de conduction en fonction de la composition en indium des alliages AlGaInP. Nous remarquons deux maximums relatifs pour lesquels la valeur de l'offset de conduction est sensiblement égale et dépasse les 0,30 eV. Entre ces deux points, l'offset de conduction évolue peu. Le point dénoté ① correspond à l'alliage $\text{Ga}_{0,68}\text{In}_{0,32}\text{P}$ (transition Γ -X ; $\Delta a/a=1,21\%$) comme nous l'avons souligné précédemment. Le point ② semble plus intéressant car il se situe près de l'accord de maille. Afin de déterminer la composition en aluminium et gallium de ce point, nous avons reporté sur la Figure II- 11 le décalage de bande de conduction des alliages (AlGa)InP en fonction de la concentration en aluminium et pour quelques teneurs en indium proches de l'accord de maille (de 0,40 à 0,55).

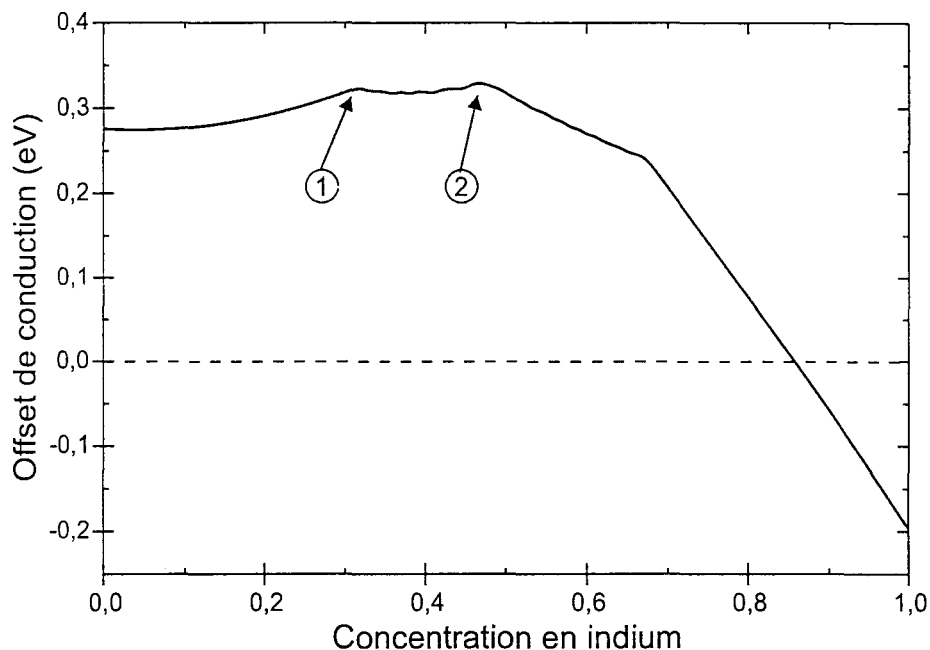


Figure II- 10 : Maximum d'offset de conduction en fonction de la concentration en indium des alliages $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y\text{P}$ contraint sur GaAs.

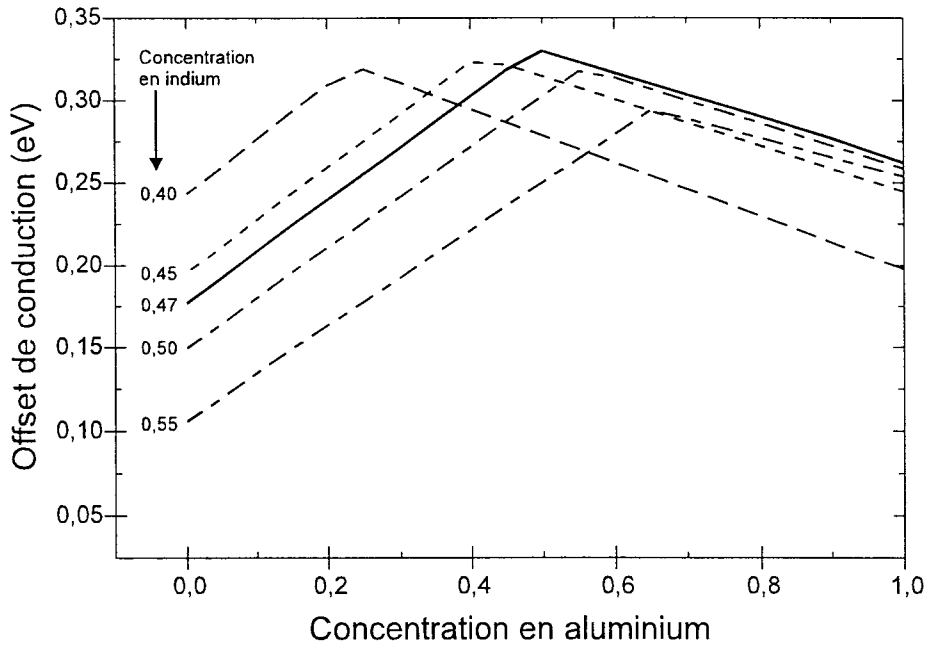


Figure II- 11 : Décalage de bande de conduction des alliages (AlGa)InP en fonction de la teneur en aluminium pour quelques compositions en indium autour de l'accord de maille.

Le maximum de chaque courbe est localisé à la transition Γ -X. Entre 0,40 et 0,50 d'indium, la valeur de la discontinuité maximale varie peu. Néanmoins, le maximum absolu d'offset de conduction atteint 0,33 eV pour un alliage $(Al_xGa_{1-x})_{1-y}In_yP$ de composition $x=0,50$ et $y=0,47$.

On rappelle que les valeurs de décalages de bandes, données ici, ne sont que des estimations. L'incertitude vient de la mauvaise connaissance de certains paramètres et notamment des potentiels de déformation des bandes X. Ainsi, par exemple, la transition Γ -X d'un alliage AlGaInP à 50% d'indium est trouvée à 57% d'aluminium alors qu'expérimentalement, nous l'avons trouvée aux alentours de 60%¹.

¹ Il faut cependant mentionner que la détermination des compositions est aussi une source importante d'erreurs.

B Les outils de calcul numérique

Nous présentons ici, deux logiciels de simulation que nous avons élaborés. Nous avons voulu les rendre conviviaux et ne nécessitant pas d'ordinateurs puissants ou de stations de travail. Notre choix s'est tourné vers le système d'exploitation *Windows* de Microsoft. La programmation a été réalisée en Pascal orienté objet avec le compilateur *Delphi* de Borland. Ces logiciels sont déjà utilisés par plusieurs équipes du laboratoire et leur commercialisation est envisagée.

Le cœur de ces deux programmes est le même et repose sur une base de données rassemblant les paramètres de différents matériaux semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires (Figure II- 12). On y trouve le paramètre de maille, les énergies de bandes interdites Γ et X, les masses effectives des électrons et des trous, les constantes élastiques, ainsi que les potentiels de déformations. Cette base de données se veut évolutive : tous les paramètres sont modifiables et l'utilisateur peut ajouter de nouveaux composés. A l'heure actuelle, huit matériaux binaires, huit ternaires et quatre quaternaires y sont répertoriés. Hormis les énergies de bandes interdites pour lesquels on entre une équation analytique, les paramètres des composés ternaires et quaternaires sont extrapolés à partir des données des binaires les constituant par une loi du type "Végard" (voir Chapitre I Partie B).

Gestion des données

Binaires Ternaires Quat. III-III-V-V Quat. III-III-III-V

Les paramètres des Ternaires sont définis par : $A, B, C \Rightarrow x^2AC + (1-x)^2BC$

n°	Désignation	x%	A C	B C	Eg300K [eV]
1	AlInAs	In	InAs	AlAs	$0.354^*x + 3.03^*[1-x] - 0.74^*x^2$
2	GaInAs	In	InAs	GaAs	$0.354^*x + 1.424^*[1-x] - 0.478^*x^2$
3	AlGaAs	Al	AlAs	GaAs	$3.03^*x + 1.424^*[1-x]$
4	GaInP	Ga	GaP	InP	$2.78^*x + 1.351^*[1-x] - 0.758^*x^2$
5	AlInP	Al	AlP	InP	$3.62^*x + 1.351^*[1-x]$
6	GaAsP	As	GaAs	GaP	$1.424^*x + 2.78^*[1-x] - 0.146^*x^2$
7	AlAsP	As	AlAs	AlP	$3.03^*x + 3.62^*[1-x]$
8	InAsP	As	InAs	InP	$0.354^*x + 1.351^*[1-x] - 0.091^*x^2$

✓ Nouveau ⓧ Supprimer ✓ Enregistrer ✗ Annuler

Figure II- 12 : Base de données sur les matériaux.

Grâce à cette base de données, le calcul de l'état de contrainte et de ses effets sur les bandes d'énergie, ainsi que l'estimation des discontinuités de bandes sont réalisés pour chaque couche de la structure simulée.

Intéressons nous, maintenant, aux spécificités de chaque programme.

1 Calcul des niveaux d'énergie dans les puits quantiques

Ce premier logiciel appelé "Puits-Quantiques", permet le calcul des énergies de confinement des électrons et des trous (lourds et légers) dans les structures à puits quantiques. Ce genre de calcul est facilement réalisable analytiquement lorsque l'on traite une structure simple tel qu'un puits carré [11]. En revanche, dans le cas d'un puits asymétrique ou d'une interface graduelle, la détermination analytique des niveaux d'énergies est lourde, d'où l'intérêt de ce logiciel. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode des matrices de transfert, qui est décrite dans l'annexe 2.

1.a) Présentation du logiciel

L'utilisation du logiciel de calcul des énergies de confinement dans les structures quantiques comporte trois parties :

- ◆ Il faut tout d'abord définir la séquence de couches semi-conductrices (Figure II- 13) composant la structure simulée ainsi que le substrat utilisé et la température de travail.

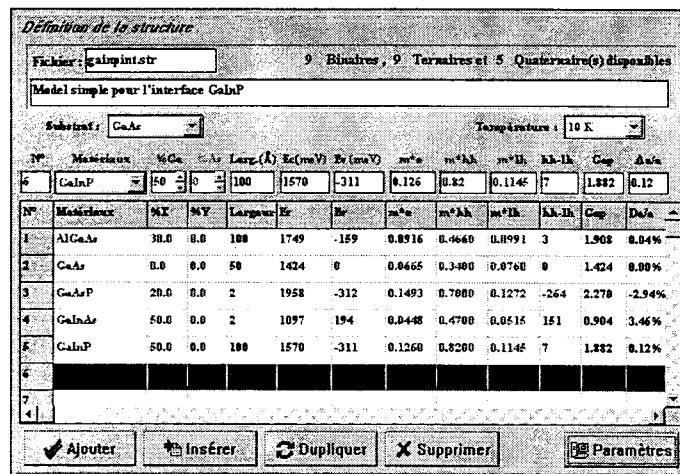


Figure II- 13 : Ecran de saisie de la structure.

L'utilisateur choisit un matériau disponible dans la base de données, entre l'épaisseur de la couche et éventuellement la composition de l'alliage. Le logiciel lui propose alors une série de valeurs correspondant à la position des bandes de conduction et de valence (en prenant en considération l'état de contrainte du matériau sur le substrat) ainsi que les masses effectives des électrons et des trous. Pour information, nous affichons aussi le désaccord de

maille ($\Delta a/a$) ainsi que la valeur du gap contraint. Ces valeurs peuvent être acceptées ou modifiées au gré de l'utilisateur. Enfin, il est possible de sauvegarder la structure pour une utilisation ultérieure.

- ◆ Une fois la structure définie, on accède au deuxième écran du logiciel, qui permet de définir les options et de lancer le calcul (Figure II- 14). On y définit le nombre de niveaux d'énergies recherchés et éventuellement le champ électrique appliqué uniformément à la structure. En quelques secondes, le logiciel affiche les énergies de confinement des électrons, trous lourds et trous légers ainsi que l'énergie et la longueur enveloppe des transitions principales 1^{er} niveau d'électron-1^{er} niveau de trous (E_1 -HH₁ et E_1 -LH₁).
- ◆ Enfin, une représentation graphique des résultats est disponible (Figure II- 15). Nous y représentons le profil des bandes de conduction et de valence, les niveaux quantiques dans la structure ainsi que les fonctions enveloppe associées.

Le logiciel "Puits-Quantiques" de par sa grande souplesse d'utilisation, permet une détermination rapide des énergies de confinement dans les structures quantiques. Par un simple "*clic*" de la souris, on modifie les paramètres d'une couche et on relance le calcul. C'est donc un outil puissant dans l'ingénierie de bandes et il est très utilisé pour l'investigation de structures à finalité optoélectronique.

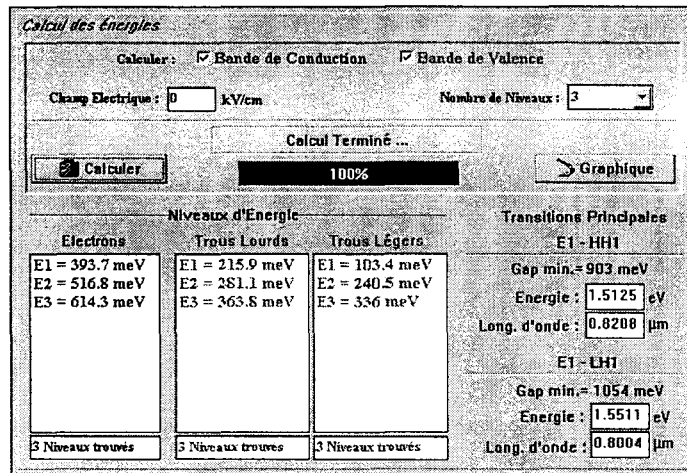


Figure II- 14 : Ecran des options de calcul et de l'affichage des résultats.

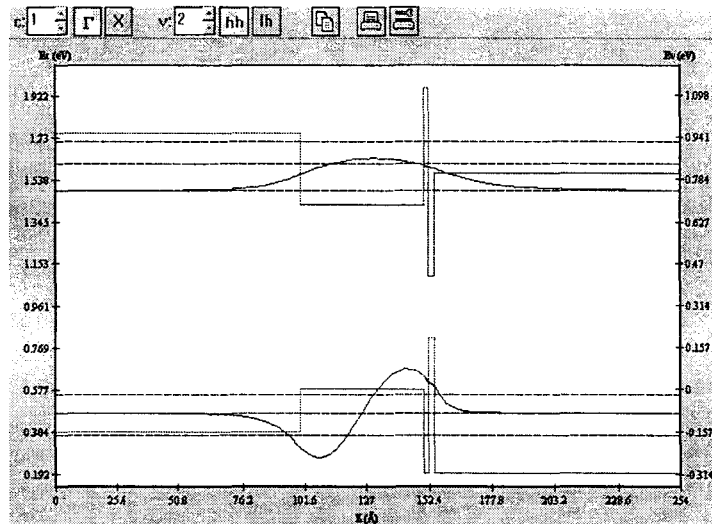


Figure II- 15 : Fenêtre graphique présentant le profil des bandes de conduction et de valence, les niveaux d'énergie et les fonctions enveloppe associées (niveaux E_1 et HH_1).

2 Calcul du transfert de charge dans les structures HEMTs

Le second logiciel que nous avons réalisé permet l'étude du transfert de charge dans les structures à modulation de dopage. Il est basé sur la résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger et de Poisson. C'est à Stern et al. [12-13] que l'on doit l'idée de la résolution conjointe des équations de Schrödinger et de Poisson par une méthode itérative. Tout d'abord appliquée aux structures de type MOS, l'utilisation de cet algorithme a été rapidement étendue aux hétérojonctions AlGaAs/GaAs [14] puis aux autres composés III-V. Au laboratoire, cette méthode a été développée par J. Alamkan [15] et reprise par de nombreux chercheurs dont J.L. Thobel de l'équipe Simulation-Transport-Composant qui l'a couplée avec une simulation Monte-Carlo. L'algorithme général de résolution par cette méthode est décrit en détail dans la thèse de J. Alamkan [15], nous n'aborderons ici que les aspects originaux que nous lui avons rajoutés.

2.a) Principe de la résolution auto-cohérente

L'originalité de la méthode que nous avons développée, réside dans le changement des conditions aux limites lors de la résolution de l'équation de Poisson. La première condition est d'avoir un champ électrique nul à l'infini (hypothèse de bande plate dans le substrat), nous l'avons conservée. La condition aux limites du côté de la surface (coté grille) était initialement sous-entendue par l'entrée de la densité de porteurs libres attendue dans la structure, qui implicitement définissait le potentiel en surface. Or à priori, c'est la grandeur que nous cherchons à déterminer.

L'algorithme de résolution de l'équation de Poisson a donc été modifié. Nous utilisons comme deuxième condition aux limites, la valeur du potentiel de la bande de conduction en surface (potentiel de surface ou de grille) référencé à partir du niveau de Fermi, origine des énergies. L'équation de Poisson (équation différentielle du second ordre) s'exprime en fonction de la densité volumique de charge $\rho(\mathbf{z})$ par :

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\varepsilon(\mathbf{z}) \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{z}} \right) = \rho(\mathbf{z}) \quad (II-13)$$

où \mathbf{V} est le potentiel et ε la permittivité diélectrique du matériau.

Discrétisée avec un pas constant Δz , elle se met sous la forme d'une matrice tridiagonale. La résolution de l'équation de Poisson est alors réalisée par la méthode matricielle du double balayage de Choleski [16].

La Figure II- 16 schématise l'organigramme de résolution des équations de Schrödinger et de Poisson. Les itérations s'arrêtent lorsqu'il y a convergence de la densité électronique totale dans la structure. Généralement entre 20 et 50 itérations sont nécessaires à la convergence du système, ce qui correspond à moins d'une minute de calcul sur Pentium 200 MHz .

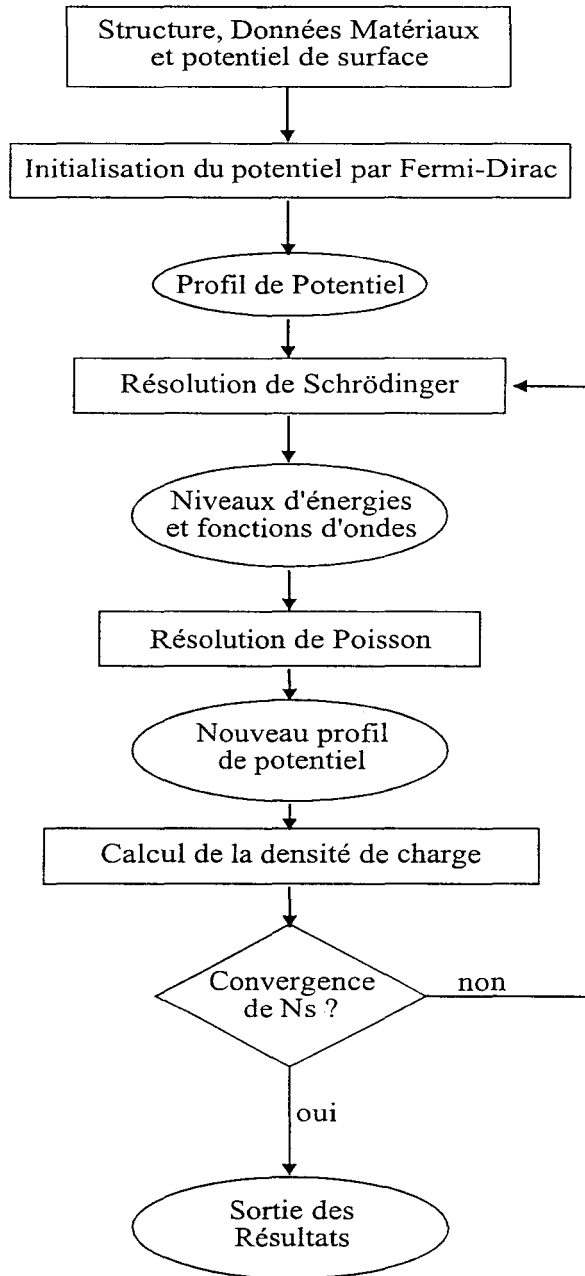


Figure II- 16 : Organigramme de la résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger-Poisson.

A la fin de la simulation, nous avons ajouté la possibilité de résoudre l'équation de Schrödinger sur la bande de valence. De la position des niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence, nous en déduisons l'énergie de la transition optique du puits qui est observée, par exemple, lorsque l'on soumet la structure à modulation de dopage à une expérience de photoluminescence.

2.b) Présentation du logiciel

L'aspect général du logiciel "Schrödinger-Poisson" ressemble fortement à celui de "Puits-Quantiques" :

- ◆ La première fenêtre active est celle de saisie de la structure (Figure II- 17). Comparé au premier logiciel présenté, nous trouvons en plus la possibilité d'inclure un dopage dans chaque couche. Celui-ci peut-être de type n ou p. Pour ce dernier type, tous les accepteurs sont supposés ionisés ; ainsi $N_A^- = N_A$. Pour le dopage de type n, l'utilisateur a le choix :

- Soit tous les donneurs sont ionisés : $N_D^+ = N_D$.
- Soit nous pouvons introduire un niveau donneur d'énergie E_D . La densité de donneurs ionisés est alors :

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2\exp\left(\frac{E_F + E_D - E_C}{kT}\right)} \quad (II- 14)$$

où E_F est la position du niveau de Fermi (fixé ici à 0 eV) et E_C la position de la bande de conduction dans la couche dopée.

Ce dernier choix permet, par exemple, de simuler des effets de pièges dans les couches semi-conductrices.

N°	Matériau	W (Å)	T (Å)	Ep (Å)	Eg (meV)	Niveau-SI	tc%	Typ Dop	E (meV)	Niveau-SI	Gap (eV)	Δa%
7	GaAs	0.0	0.0	0	1424	1E+15	0.0665	Nd	0	1E+15	1.424	0.00%
1	GaAs	0.0	0.0	150	1424	1E+18	0.0665	Ed	0	1E+15	1.424	0.00%
2	AlGaInP	25.0	25.0	250	1700	1E+15	0.136	Ha	0	1E+15	2.1777	0.17%
3	AlGaInP	25.0	25.0	10	1700	5E+19	0.136	Nd	0	1E+15	2.1777	0.17%
4	AlGaInP	25.0	25.0	50	1700	1E+15	0.136	Ha	0	1E+15	2.1777	0.17%
5	GaInAs	20.0	0.0	120	1279	1E+15	0.0578	Ha	0	1E+15	1.206	1.41%
6	GaAs	0.0	0.0	500	1424	1E+15	0.0665	Nd	0	1E+15	1.424	0.00%
7												
8												
9												
0												

Figure II- 17 : Ecran de saisie de la structure.

- ◆ L'écran de calcul est représenté sur la Figure II- 18. Quatre méthodes de résolution sont proposées qui diffèrent par les conditions aux limites imposées. "Ns" correspond à l'algorithme initial ; les conditions aux limites sont un champ électrique nul à l'infini et la valeur de la densité électronique. Dans l'option "Vg", cette dernière condition est remplacée par le potentiel à la surface de la structure (ou de grille). C'est la plus utilisée et elle permet, en faisant varier la valeur du potentiel de tracer la commande de charge ($N_s=f(V_g)$) de la structure à modulation de dopage (option " $f(V_g)$ "). Enfin dans le dernier choix "Vn", la surface de la structure est laissée en potentiel flottant et les conditions aux limites sont déterminées uniquement par le potentiel de la bande de conduction dans le substrat et un champ nul à l'infini. Il faut noter que cette dernière méthode converge très difficilement.

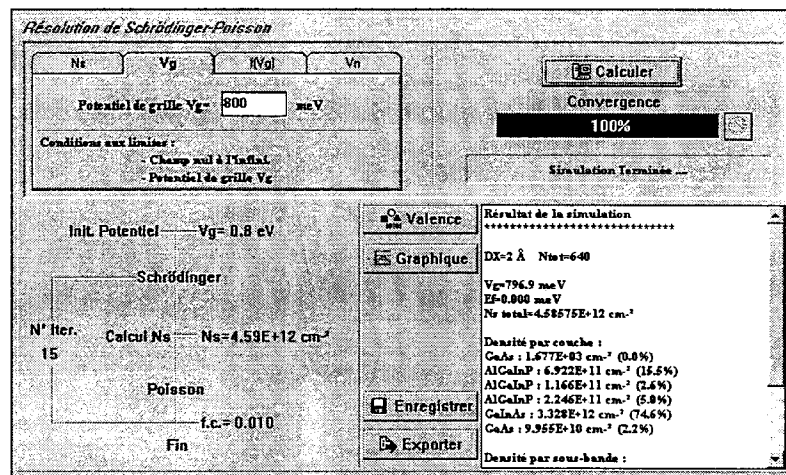


Figure II- 18 : Ecran des options du calcul et d'affichage des résultats.

A la fin de la simulation, les densités électroniques totale, par couche et par sous-bande sont imprimées. Ces résultats peuvent être visualisés sur une fenêtre graphique telle que celle présentée sur la Figure II- 19. On accède alors facilement au profil de la bande de conduction et de valence, à la répartition spatiale des charges libres ou au champ électrique.

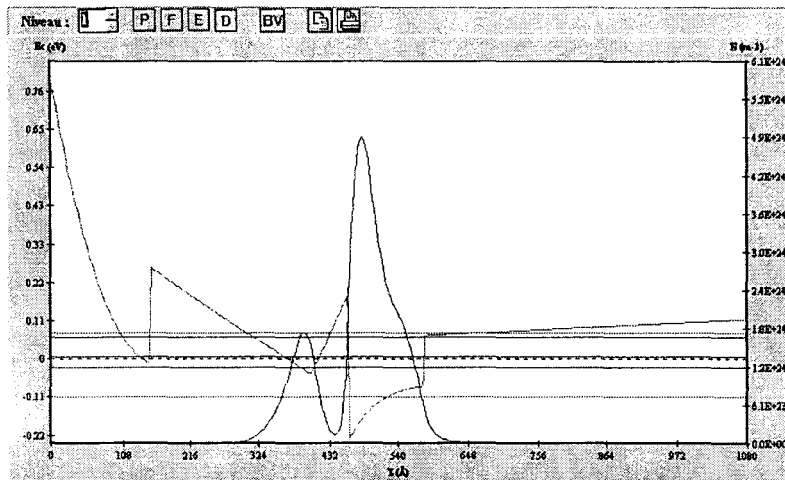


Figure II- 19 : Fenêtre graphique présentant le profil de potentiel de la structure, les niveaux d'énergies et la répartition des charges dans la structure.

C Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons exposé le principe du calcul des effets de la contrainte sur les bandes d'énergies d'un semi-conducteur. Ceci a débouché sur un modèle analytique de détermination des discontinuités de bandes dans les hétérostructures. Ce modèle nous a permis de déterminer les alliages permettant d'obtenir un décalage de bandes de conduction maximum. Nous avons retenu deux alliages :

- Le premier est le ternaire $\text{Ga}_{0,68}\text{In}_{0,32}\text{P}$ épitaxié en tension sur GaAs. Il permet d'atteindre un offset de conduction $\Delta E_c=0,31$ eV et un offset de valence $\Delta E_v=0,23$ eV. Du fait de son état de contrainte ($\Delta a/a=1,2\%$), cet alliage est cependant difficile à épitaxier et son épaisseur est limitée à 150 ou 200 Å tout au plus.
- Le deuxième alliage semble plus intéressant puisqu'il est en accord de maille sur GaAs. Il s'agit de $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})_{0,53}\text{In}_{0,47}\text{P}$. Le décalage de bande de conduction est légèrement supérieur au premier cas : $\Delta E_c=0,33$ eV, et le décalage de bandes de valence est plus grand : $\Delta E_v=0,47$ eV. En revanche, avec la présence d'aluminium en concentration non négligeable, nous pouvons avoir des problèmes liés à l'apparition de pièges ou d'oxydation.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté deux logiciels de simulation que nous avons réalisés. Leur utilité est apparue avantageuse tout au long de ce travail et nous y ferons référence assez souvent.

D Références Bibliographiques

- [1] citons par exemple les travaux de E.O. Kane, '*Energy band structure in p-type germanium and silicon*', J ; Phys. Chem. Solids., vol. 1, p. 82 (1956).
- [2] G.L. Bir, G.E. Pikus, '*Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*', Wiley, New York (1974).
- [3] J-F. Lampin, '*Application des contraintes biaxiales à l'amélioration du transport vertical des trous dans les hétérostructures*', Thèse en électronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1997).
- [4] W. Shockley, J. Bardeen, Phys. Rev., vol. 77, p. 407 (1950).
- [5] S. Adachi, '*Material parameters of InGaAsP and related binaries*', J. Appl. Phys. Vol. 53 n°12, p. 8775 (1982).
- [6] O. Madelung, '*Semiconductors group IV elements and III-V compounds*', Data in Science and Technologie – Springer-Verlag (1991).
- [7] C.G. Van de Walle, '*Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory*', Phys. Rev. B, vol. 39 n°3, p. 1871 (1989).
- [8] N.G. Anderson, S.D. Jones, '*Optimized tight-binding valence bands and heterojunction offsets in strained III-V semiconductors*', J. Appl. Phys., vol. 70 n°8, p. 4342 (1991).
- [9] R.G. Dandrea, C.B. Duke, A. Zunger, '*Interfacial atomic structure and band offsets at semiconductor heterojunctions*', J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 10 n°4, p. 1744 (1992).
- [10] A. Ichii, Y. Tsou, E. Garmire, '*An empirical rule for band offsets between III-V alloy compounds*', J. Appl. Phys., vol. 74 n°3, p. 2112 (1993).
- [11] G. Bastard, '*Wave mechanics applied to semiconductor heterostructure*', Monographie de physique (1992).
- [12] F. Stern, W.E. Howard, '*Properties of semiconductor surface inversion layers on the electric quantum limit*', Phys. Rev., vol. 163 n°3, p. 816 (1967).
- [13] F. Stern, '*Iteration methods for calculating self-consistent fields in semiconductor inversion layer*', J. of Computational Physics, vol. 6, p. 56 (1970).
- [14] F. Stern, S.D. Sarma, '*Electron energy levels in GaAs-AlGaAs heterojunctions*', Phys. Rev. B., vol. 30 n°2, p. 840 (1984).
- [15] J. Alamkan, '*Etude théorique des couches actives AlGaAs/InGaAs/GaAs à l'aide d'un modèle de résolution autocohérente des équations de Schrödinger et de Poisson*', Thèse en électronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1993).
- [16] J.P. Nougier, '*Méthodes de calcul numérique*', Edition Masson (1987).

CHAPITRE III

L'ÉPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES A SOURCES GAZEUSES

Dans ce chapitre nous présentons la technique d'épitéaxie par jets moléculaires (EJM). Après un rappel de l'histoire et du principe de l'EJM, nous décrivons les spécificités de notre bâti à sources gazeuses. Enfin, nous présentons la technique de diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED) qui sera largement utilisée tout au long de ce travail.

Sommaire du Chapitre III

A	Historique et principe de l'EJM	93
B	Le bâti d'EJM à sources gazeuses (Riber 32P)	97
1	Structure du bâti d'EJM-SG	97
2	Les cellules d'évaporation	98
3	La cellule craqueur	100
3.a)	Description du craqueur	100
3.b)	Le craquage des hydrures	101
4	Le manipulateur porte-substrat	104
5	La croissance par EJM à sources gazeuses	105
5.a)	Un mécanisme de croissance	105
5.b)	Organisation de la croissance en EJM-SG	106
C	La diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED)	108
1	Les diagrammes de diffraction	108
2	Les oscillations RHEED	111
D	Conclusion	113
E	Références Bibliographiques	114

A Historique et principe de l'EJM

L'épithaxie par jets moléculaires (EJM, MBE : Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance de couches minces par réaction de flux atomiques ou moléculaires avec un substrat monocristallin porté à une température adéquate et sous ultravide.

Le principe de base a été développé par Günther [1] à la fin des années cinquante et repose sur la technique des trois températures. Il utilisait un creuset d'arsenic porté à une température T_V pour maintenir une pression partielle suffisante sur le substrat et un creuset de gallium à la température T_{III} . Les flux étaient dirigés sur un substrat polycristallin porté à la température T_S . Le système était disposé dans une enceinte où régnait un vide primaire (Figure III- 1). Grâce à ses expériences, Günther a montré que la croissance de couches fines III-V était possible si on avait la relation : $T_V < T_S < T_{III}$.

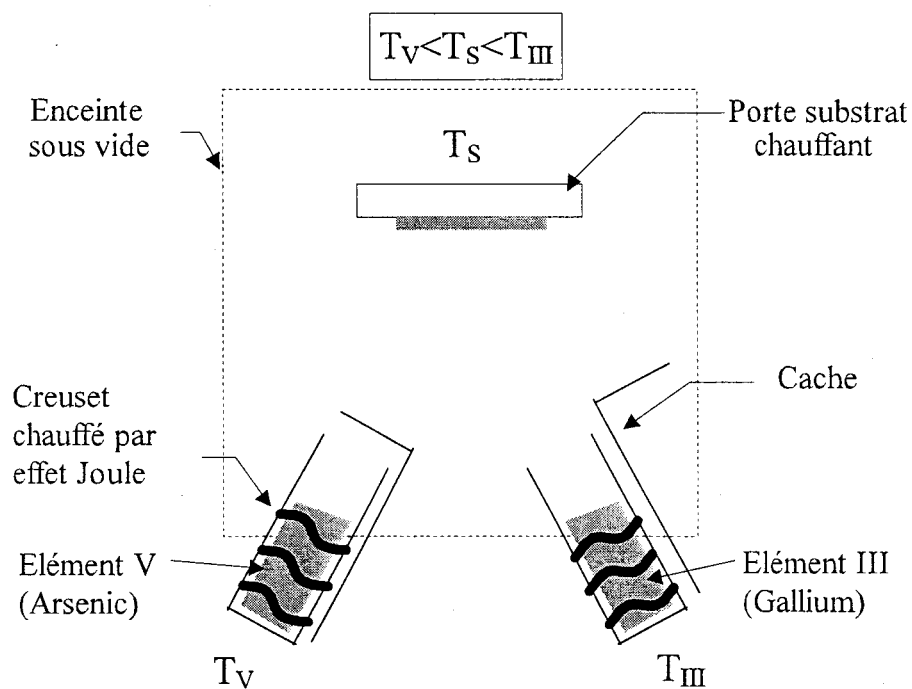


Figure III- 1 : Principe des 3 températures de Günther.

Cependant Günther n'a pas obtenu un très bon résultat car d'une part il ne possédait pas de substrat monocristallin et d'autre part le vide de l'enceinte n'était pas assez poussé. Les différents processus qui conduisent à une croissance épithaxiale nécessitent des surfaces non polluées par des impuretés, ce qui impose une technologie ultravide.

Il faudra attendre les années soixante-dix, le développement des techniques de l'ultravide et les travaux de J. Arthur et A. Cho [2] aux laboratoires Bell, pour que la technique d'épitaxie par jets moléculaires prenne son essor. Ces derniers ont montré la bonne qualité de la croissance sur des substrats monocristallins de GaAs dans une enceinte où règne un vide très poussé (10^{-10} à 10^{-11} Torr). Les flux atomiques (Ga) ou moléculaires (As_4) étaient obtenus par chauffage par effet Joule, de creusets contenant des sources pures de gallium et d'arsenic sous forme "solides"¹. A une température de substrat de 500°C, ils observèrent que le coefficient de collage des atomes de gallium était proche de l'unité, alors que celui de l'arsenic était négligeable à moins que des atomes de gallium ne soient déjà présents en surface. Dans ce cas, un atome d'arsenic se colle en surface pour chaque atome de gallium présent.

Cette observation fut à la base du développement de la technique d'épitaxie par jets moléculaires. Ainsi la vitesse de croissance du film épitaxial est uniquement fonction du nombre d'atomes d'éléments III arrivant à la surface du substrat à condition de suffisance d'éléments V. Une autre caractéristique essentielle de l'EJM est que dans les conditions de croissance usuelles, celle-ci est bidimensionnelle, a lieu couche atomique par couche atomique. La surface du substrat influence l'arrangement cristallin des espèces atomiques, qui grâce à leur énergie cinétique (température du substrat) perpétuent l'ordre cristallin du substrat. Dans le cas d'hétéroépitaxie, la structure cristalline sera déterminée par le désaccord de maille avec le substrat et son orientation cristallographique.

Depuis les travaux d'Arthur et Cho, l'épitaxie par jets moléculaires s'est révélée être la technique de croissance par excellence. Une des particularités de l'EJM est la faible vitesse de croissance des couches, typiquement 1 à 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ soit à une à deux monocouches par seconde. La vitesse de croissance et par conséquent l'épaisseur de la couche sont contrôlées par une régulation précise des températures des cellules. De plus, les flux moléculaires ou atomiques peuvent être rapidement interrompus par l'interposition de caches mécaniques entre les creusets et le substrat. Cette précision dans le contrôle des flux permet la réalisation de profils de composition et de dopage très abrupts. Enfin, la possibilité d'utiliser des instruments d'analyses "in-situ" dans l'environnement ultravide est un des grands atouts de l'épitaxie par jets moléculaires. Toujours basée sur l'utilisation de cellules contenant les éléments III, V et dopants sous forme solide, l'EJM s'est rapidement étendue à la croissance de composés tel que l'AlGaAs [3], le GaInAs et l'AlInAs sur substrat GaAs et/ou InP.

¹ Le terme solide sert à différencier les différentes sources d'éléments utilisés ; les sources de matériaux utilisées ici sont à opposer aux éléments utilisés en EPV'OM, par exemple, qui sont des composés organométalliques gazeux. Ainsi, la source de gallium bien qu'étant quasiment sous forme liquide à température ambiante ($T_f=29,8$ °C), sera définie comme une source solide.

Depuis les années 70, une autre méthode de croissance c'est fortement développée : l'épitanie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM = MOCVD : Metalorganic Chemical Vapor Phase Deposition) [4]. Cette méthode est basée sur la réaction de flux gazeux organiques (Triméthylgallium par exemple) à la surface d'un substrat chauffé à haute température. Après la résolution de plusieurs problèmes inhérents à cette méthode (effet mémoire des dopants, taux d'impuretés important [5]), cette technique s'est avérée être un concurrent redoutable face à l'EJM car elle ne nécessite pas d'enceinte ultra-vide. De plus, pendant de nombreuses années, ce fut la seule technique disposant de sources de phosphore sous forme de phosphine PH_3 ou de Triéthylphosphore [6] et donc la seule retenue pour la croissance des matériaux semi-conducteurs phosphorés tels que InP ou GaInAsP dont l'intérêt technologique pour la réalisation de diodes lasers 1,3 et 1,5 μm par exemple, n'est plus à démontrer [7].

Plusieurs tentatives d'utilisation de sources solides de phosphore[8] dans les bâtis d'EJM standards ont été réalisées. Deux types de sources de phosphore ont été utilisées, le phosphore d'indium polycristallin et le phosphore rouge. L'utilisation du phosphore d'indium polycristallin présente l'inconvénient d'un appauvrissement rapide en phosphore, obligeant à une élévation constante de la température de la source pour conserver un flux de phosphore P_2 constant. La qualité cristalline est bonne, cependant les couches épitanies présentent un dopage résiduel élevé ($n > 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [9]. Le deuxième type de source de phosphore a été la sublimation du phosphore rouge en molécules tétramères. Cependant le faible coefficient de collage du phosphore P_4 entraîne une forte consommation du produit source et donc une fréquence prohibitive de remplissage de la cellule. L'utilisation de sources solides de phosphore n'a donc pas été très concluante.

Du mariage de la EPVOM et de l'EJM est alors né le concept d'épitanie par jets moléculaires à sources gazeuses (EJM-SG = GSMBE : Gas Source Molecular Beam Epitaxy aussi appelé HSMBE pour Hydride Source Molecular Beam Epitaxy) [10-11]. La méthode d'EJM à sources gazeuses est née de la substitution des cellules standards solides d'éléments V par une ou plusieurs cellules décomposant à haute température les gaz tel que l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3). Les hydrures ont été pour la première fois utilisés en 1974 par Morris et Fukui [12] pour la croissance de films polycristallins de GaAs et GaP. En EJM, il faudra attendre les années 1980 et les travaux de Panish [10] et Calawa [13] pour que l'utilisation des hydrures pour la croissance notamment de GaAs et de GaInAsP, fasse son apparition. La distinction principale entre la EPVOM et l'EJM-SG réside dans le fait que les régimes de pression à l'intérieur de l'enceinte et donc les mécanismes de croissance sont différents. En EPVOM, la pression à l'intérieur du réacteur se situe entre 10^5 et 1 Pa ; le transport des gaz réactifs s'effectue donc dans un régime visqueux et la croissance a lieu par décomposition des organométalliques à la surface du

substrat. Si la pression est réduite en dessous de 10^{-2} Pa, comme c'est le cas en EJM, le transport des gaz devient un jet moléculaire.

Récemment une autre technique de croissance a vu le jour : l'Épitaxie par Jets Chimiques (EJC = CBE : Chemical Beam Epitaxy aussi appelé MOMBE pour MetalOrganic Molecular Beam Epitaxy). Cette dernière reprend le principe de la EPVOM et l'utilisation des organométalliques et/ou des hydrures pour toutes les sources d'éléments, mais dans une enceinte sous ultravide [14]. Le schéma de la Figure III- 2 reprend ces différentes techniques de croissance de couches minces. Enfin, on notera l'apparition récente sur le marché de cellules solides de phosphore [15] pouvant être intégrées sur un bâti d'EJM à sources solides. Ces cellules à double ou triple étage utilisent du phosphore solide pour produire un flux de P_4 qui est décomposé en phosphore dimère P_2 par les étages supérieurs de la cellule.

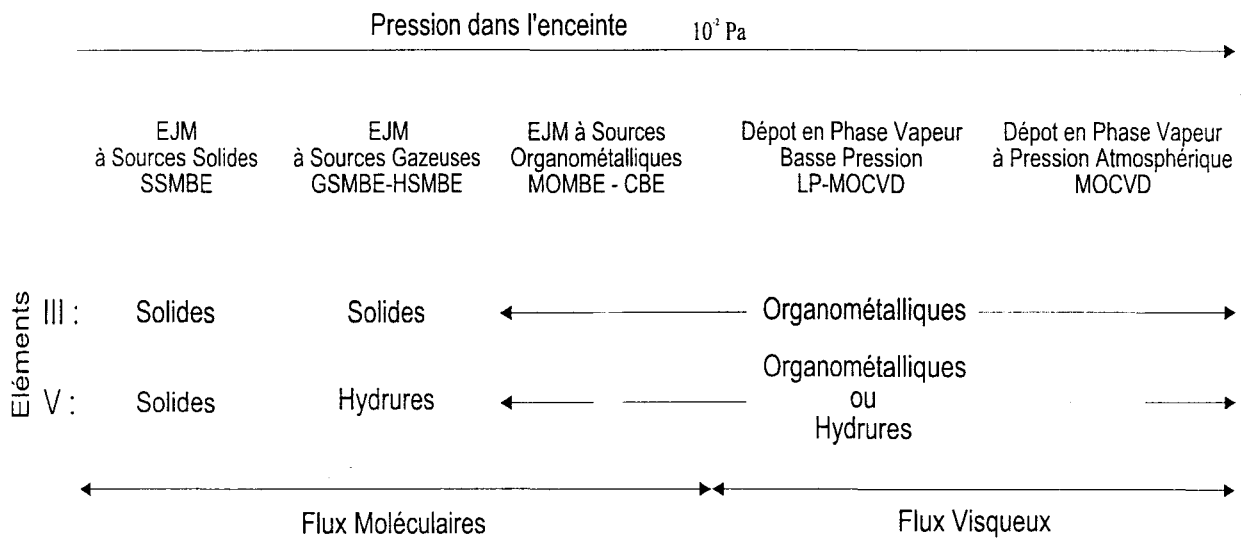


Figure III- 2 : Les principales techniques de croissance (d'après [16]).

B Le bâti d'EJM à sources gazeuses (Riber 32P)

Ce nouveau système a donc la particularité d'utiliser des sources d'éléments V sous la forme d'arsine (AsH_3) et de phosphine (PH_3) alors que les autres éléments (III et dopants) sont sous forme solides. Le schéma de la Figure III- 3 reprend les différentes parties du bâti d'EJM à sources gazeuses. Celui-ci a été couplé via des modules ultravides, au bâti d'EJM à sources solides et au système d'analyse ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Nous abordons dans cette partie les différents éléments clé de notre bâti ainsi que ses particularités.

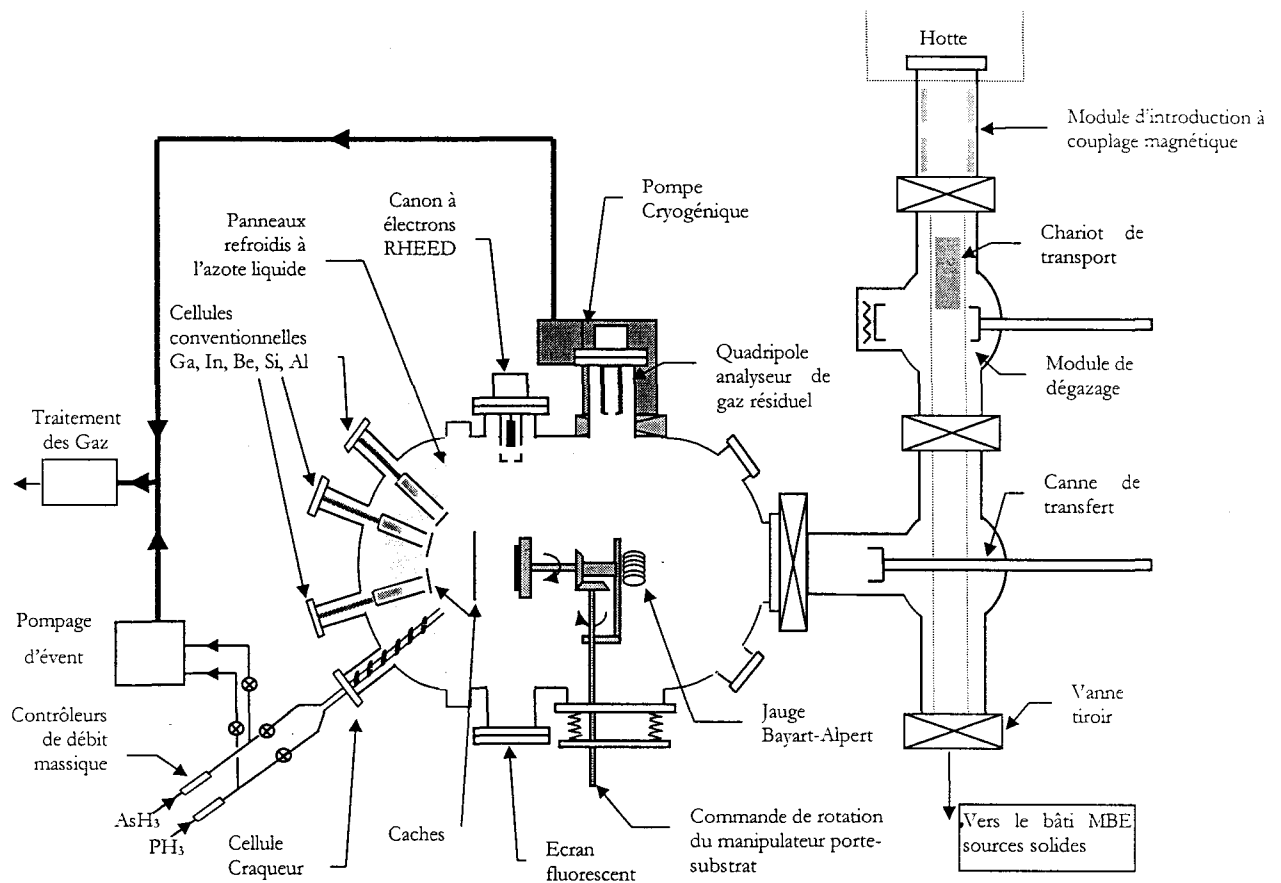


Figure III- 3 : Schéma du bâti d'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses (Riber 32P).

1 Structure du bâti d'EJM-SG

Le problème majeur pendant la croissance est d'avoir un dopage résiduel des couches épitaxiées suffisamment faible. Ceci est étroitement lié à la présence d'impuretés indésirables contenues dans la phase gazeuse résiduelle du réacteur ou dans les flux des sources. Pour cela, il est indispensable de disposer :

- d'un système de pompage propre à grand débit : contrairement à l'EJM-SS, il nous faut pomper un grand volume d'hydrogène provenant de la décomposition des hydrures. Nous disposions au début de ce travail, d'une pompe turbomoléculaire comme système de pompage principal. Cependant, suite à de multiples ennuis qui se sont finalement soldés par l'explosion du rotor de la pompe et par une contamination de l'enceinte par de l'huile et de l'aluminium provenant de la pulvérisation du rotor et du stator de la pompe, tout ceci ayant abouti à un retour en usine de l'enceinte entraînant un arrêt de six mois, nous nous sommes tournés vers un système de pompage plus sûr et plus propre : une pompe cryogénique. L'inconvénient de ce système est qu'il nécessite des opérations de régénération périodique afin d'éliminer les espèces condensées sur la tête froide de la pompe. Pendant cette étape, le pompage de l'enceinte est assuré par une pompe ionique.

- d'éléments dégazant peu : la chambre d'épitaxie est réalisée en acier inoxydable, et tous les éléments chauffants sont réalisés en matériaux dégazant peu : molybdène, tantale pour les pièces conductrices et nitrure de bore pyrolytique (PBN) pour les isolants.

- d'un système de chargement des substrats sans remise à l'air du bâti (système Modutrac de Riber).

Cette configuration et les panneaux refroidis à l'azote liquide nous permettent d'obtenir une pression dans l'enceinte de 1×10^{-10} Torr dans les conditions normales de "standby" et hors croissance.

2 Les cellules d'évaporation

Le bâti possède six cellules d'évaporation conventionnelles à sources solides pour les matériaux de type III et les dopants.

Ces cellules d'effusion peuvent être considérées en première approximation comme des cellules idéales dites de Knudsen. Ce type de cellules contenant à l'équilibre une phase condensée et une phase vapeur, doit avoir une ouverture dont le diamètre est petit comparé au libre parcours moyen des molécules dans la cellule. Les cellules employées en EJM ne remplissent qu'approximativement les conditions de Knudsen car leur orifice est large, de façon à obtenir des surfaces épitaxiées homogènes assez grandes. Néanmoins la formule de Knudsen (III- 1) donnant le flux moléculaire sur le substrat reste utilisée. Le flux moléculaire ou atomique de l'élément arrivant sur le substrat est alors fonction

des paramètres géométriques de la cellule (surface d'ouverture, position dans le réacteur) et des propriétés de l'élément évaporé (pression de vapeur, vitesse des molécules) [17]:

$$F_i = \frac{a p_i(T) \cos\theta}{d^2 \sqrt{2m_i kT}} \text{ avec } \log p_i(T) = \frac{A}{T} + B \log T - C \quad (III-1)$$

où a est la surface d'ouverture de la cellule,
 $p_i(T)$ est la tension de vapeur de l'élément à T ,
 d est la distance orifice de la cellule-substrat,
 θ est l'angle entre l'axe de la cellule et la normale au substrat,
 m_i est la masse de l'élément considéré,
 A, B et C sont des constantes caractéristiques du matériau.

Le flux arrivant sur le substrat est donc une fonction fortement croissante de la température de la source considérée. C'est pourquoi, il est nécessaire de réguler précisément la température de chaque cellule afin de contrôler l'épaisseur de la couche épitaxiée, sa composition et éventuellement son niveau de dopage intentionnel. L'automate associé au bâti lit en permanence la température de chaque cellule et agit en conséquence sur le courant envoyé. Il permet une régulation de la température au dixième de degré.

Nous disposons des éléments suivants : gallium, aluminium et deux cellules d'indium pour les éléments III ainsi que de silicium et de béryllium pour les dopants respectivement de type n et p. L'étalonnage des cellules d'éléments III est réalisé par mesure "*in-situ*" de la vitesse de croissance par oscillations de RHEED. Nous avons choisi cette méthode car elle est à la fois facile à mettre en œuvre et rapide. Ainsi nous obtenons immédiatement et avec une grande précision la variation de la vitesse de croissance du gallium et de l'aluminium sur substrat GaAs ainsi que celle d'indium sur substrat InP ou InAs en fonction de la température de l'élément. L'évolution de la vitesse en fonction de la température, suit une loi d'Arrhénius du type :

$$\ln v = A + \frac{B}{T} \quad (III-2)$$

Chaque cellule d'éléments III est alors caractérisée par deux coefficients propres A et B , ce dernier ayant la dimension d'une énergie d'activation. Comme le contenu des cellules évolue au cours du temps (le creuset se vide), l'utilisation de cette formule (III- 2) permet de se recalculer en température à partir d'une seule mesure de vitesse. L'évolution de la cellule est par ailleurs surveillée systématiquement

par une mesure avant croissance de la pression équivalente au flux (PEF) grâce à la jauge Bayart-Alpert présente sur le manipulateur.

3 La cellule craqueur

En plus des six cellules conventionnelles, le bâti est équipé d'une cellule craquant les hydrures et produisant des flux moléculaires d'arsenic et de phosphore sous forme dimère (Figure III- 4).

3.a) Description du craqueur

Les éléments essentiels d'une telle cellule sont :

- Un creuset en molybdène permettant une meilleure dissociation des hydrures par effet catalytique. Il est chauffé par effet Joule et fait office de four de craquage.
- Une série de chicanes pour améliorer la thermalisation des gaz. En sortie de cellule, un diffuseur assure une meilleure homogénéité du flux sur le substrat.
- Un système d'injection des gaz, le plus proche possible du four afin de minimiser les temps de réponse de la cellule (<1 s). La quantité de gaz arrivant à l'injecteur est régulée par un contrôleur de débit massique (précision $0,1 \text{ cm}^3/\text{mn}$ normalisé : sccm). Des électrovannes permettent d'envoyer les gaz soit dans le four craqueur (position RUN), soit vers la pompe d'évent pour traitement par une centrale de détoxication (position VENT).

L'équivalence débit-flux peut-être évaluée en supposant une dissociation complète des molécules d'As₂. Ainsi, pour une vitesse de croissance de GaAs de 1 mc/s sous le Tcs, le débit minimum d'arsine utilisable avant inversion de la surface est de 0,65 sccm. Un sccm d'arsine correspond donc à un flux de $4,8 \times 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.

On notera la présence sur le système d'injection d'une vanne pneumatique permettant un pompage par l'arrière du four de craquage. Ce système doit permettre, en théorie, de vider plus rapidement la cellule afin de commuter plus rapidement les gaz. Cependant en pratique, son efficacité n'a pas été très concluante et de ce fait, ce système n'est pas utilisé.

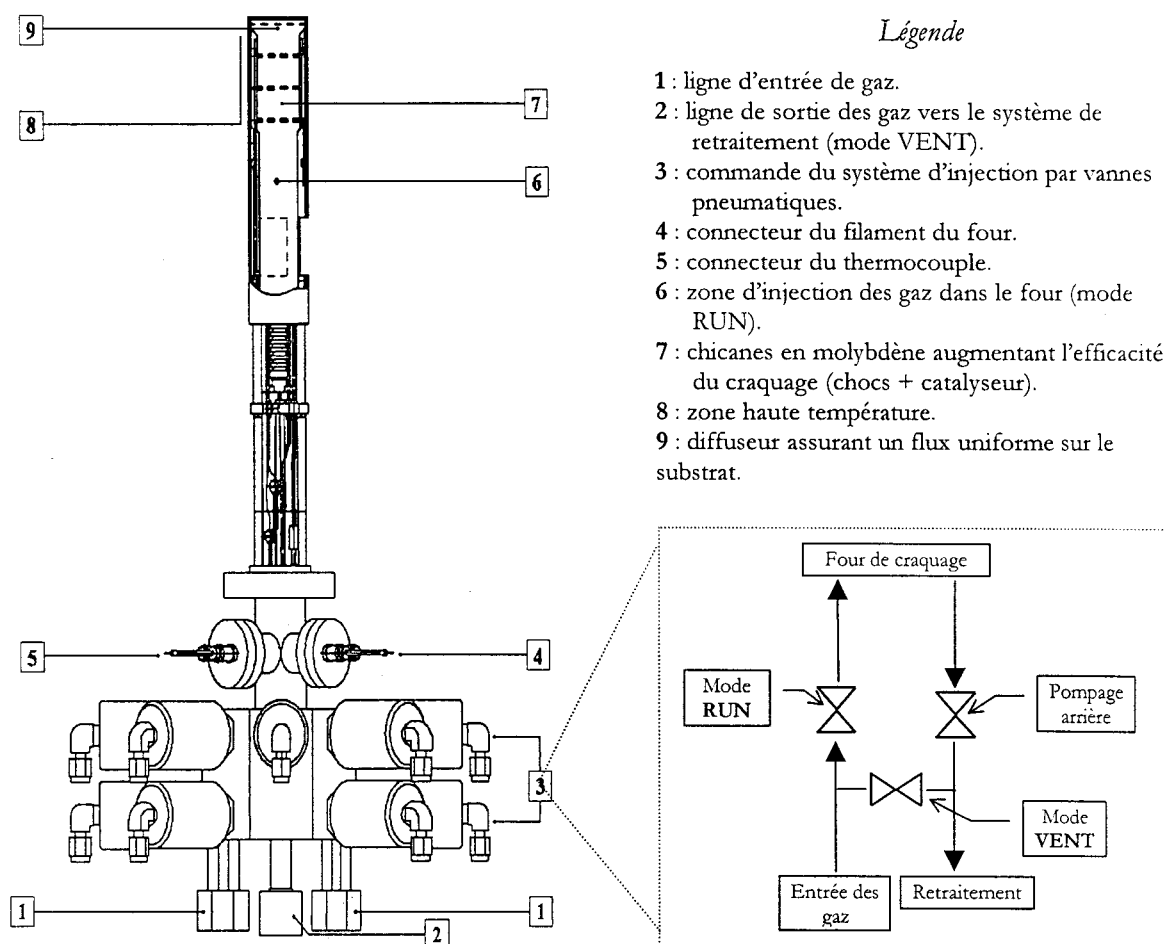


Figure III- 4 : Schéma de la cellule craqueur Riber HTI 300 avec agrandissement du système d'injection (documentation technique Riber).

3.b) Le craquage des hydrures

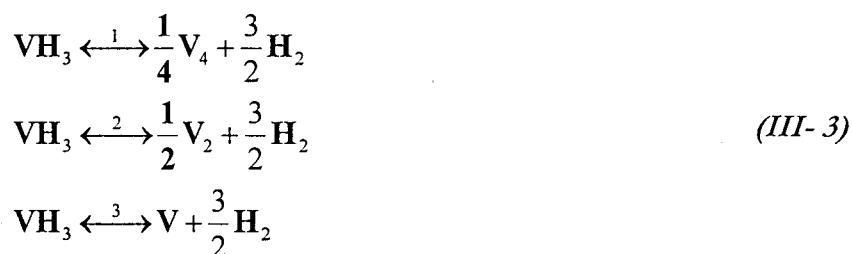
L'arsine et la phosphine sont des gaz extrêmement toxiques. Un résumé des degrés de toxicité de AsH_3 et PH_3 est donné sur le tableau de la Figure III- 5. La valeur du seuil de tolérance du monoxyde de carbone CO est donnée pour comparaison afin de souligner la haute toxicité des hydrures. L'installation dispose donc d'un système de sécurité comprenant un détecteur, balayant huit prises d'air contrôlées de façon séquentielle. La détection des hydrures est réalisée par la mesure du rayonnement émis lors de la réaction de chimiluminescence entre l'ozone et les hydrures (détection du ppb). Les gaz sortant du craqueur ou provenant du pompage de l'enceinte du bâti sont piégés par un système à charbons actifs (système Detoxal d'Air Liquide).

	AsH ₃	PH ₃	CO
Rapidement mortel	250	2000	/
Dangereux	6	200	/
Odeur détectable	1	2	/
Seuil de Tolérance	0,05	0,3	50

Seuil de Tolérance : dose maximale acceptable sans danger pendant 8 heures consécutives.

Figure III- 5 : Résumé des niveaux de toxicité en ppm de AsH₃, PH₃ et CO (d'après [16]).

Du fait du danger présenté par les hydrures et pour l'efficacité de la croissance, il est important de s'assurer que les gaz injectés dans la cellule sont effectivement craqués. La décomposition thermique de l'arsine et de la phosphine se produit selon les équations thermodynamiques suivantes :



où V représente soit l'arsenic As soit le phosphore P.

Des calculs thermodynamiques prédisent d'une part que la production des espèces monomères est négligeable et d'autre part que les réactions n°2 deviennent prépondérantes au-dessus de 1000°C. La production de phosphore et d'arsenic dimère est donc favorisée aux hautes températures, alors qu'aux basses températures, le craquage de la phosphine et de l'arsine produit essentiellement des espèces tétramères. Cependant, plusieurs travaux sur le craquage de la phosphine [18] et de l'arsine ont montré, notamment par des mesures de spectrométrie sous flux modulé [19], que le craquage des hydrures dans les conditions de l'ultravide de l'épitaxie par jets moléculaires se situe loin des conditions d'équilibre thermodynamique. Ainsi, la réaction n°2 est toujours prépondérante même à relativement basse température (<1000°C). La décomposition des hydrures produit donc essentiellement du phosphore et de l'arsenic sous la forme de molécules dimères P₂ et As₂.

La température de craquage doit être choisie avec précaution. En effet, une température trop élevée assure un craquage maximal mais induit en contrepartie un dégazage important de la cellule et donc une contamination possible de la couche épitaxiée. Nous avons déterminé la température optimale de craquage assurant une dissociation maximale des hydrures tout en minimisant le dégazage

de la cellule. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la pression partielle d'hydrogène, qui est l'espèce majoritaire dans le réacteur pendant la croissance, à l'aide du spectromètre de masse (QUAD). La Figure III- 6 présente l'évolution de la pression partielle d'hydrogène et de la pression mesurée par la jauge Bayart-Alpert présente dans le fond du bâti (jauge puits) lors du craquage de la phosphine, en fonction de la température de la cellule craqueur (T_{HTI}). Le débit de phosphine est de 0,2 sccm.

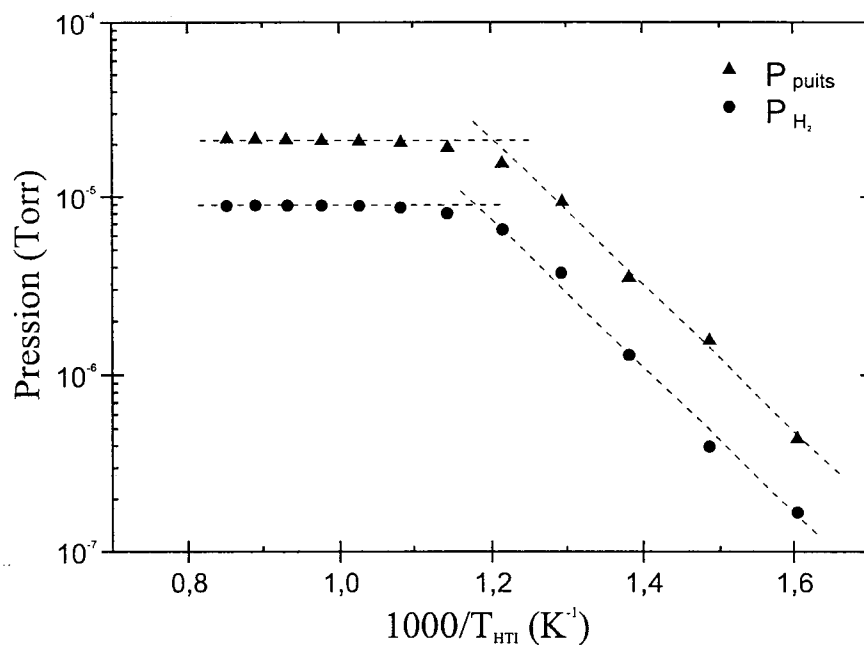


Figure III- 6 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène et de la pression totale lors du craquage de la phosphine en fonction de la température du craqueur.

La variation des pressions jauges et de la pression partielle d'hydrogène s'effectue en deux étapes. Pour des températures faibles, le logarithme de la pression d' H_2 augmente linéairement avec l'inverse de la température ; la valeur de la pente de cette partie linéaire, a la dimension d'une énergie d'activation et peut être mise en relation avec l'énergie qu'il faut dépenser pour craquer une molécule de phosphine. Ensuite, pour des températures supérieures à $640^\circ C$, la pression sature à un maximum et on peut en déduire que le taux craquage est alors maximum. Nous avons pu aussi déterminer cette température par observation de l'inversion de la reconstruction de surface des raies de diffraction RHEED d'une surface de GaAs maintenue sous flux d'arsenic. Pour une valeur fixe d'arsine injectée, nous avons baissé progressivement la température de la cellule craqueur. A haute température ($900^\circ C$), les raies de diffraction (reconstruction (2×4)) sont caractéristiques d'une surface stabilisée arsenic ; le craquage est alors complet. En baissant la température, on observe à $650^\circ C$, le passage d'une surface stabilisée arsenic à une surface stabilisée gallium (reconstruction (4×2)) ; ceci nous indique que pour cette température, le craquage n'est plus suffisant pour maintenir une pression partielle suffisante d'arsenic dimère à la surface de l'échantillon et donc que le flux sortant du four de craquage est majoritairement constitué par AsH_3 .

Ces deux mesures différentes nous ont permis de définir une température de travail de 750°C, température qui permet de craquer à la fois l'arsine et la phosphine avec un taux de craquage maximum et sans risquer de trop dégazer la cellule.

4 Le manipulateur porte-substrat

Le manipulateur porte-substrat est un des éléments clé de l'EJM. Il permet d'une part de positionner l'échantillon soit face aux cellules lors de la croissance, soit face à la vanne de transfert et d'autre part de mesurer les flux des cellules via la mesure de pression équivalente par la jauge Bayart-Alpert. Afin d'obtenir une croissance homogène, le substrat placé devant les cellules est mis en rotation. Cependant, dans cette position dite "*normale*", on ne peut espérer faire croître les matériaux de manière homogène que sur une étendue limitée à un pouce environ compte tenu du cône d'évaporation des cellules. La Figure III- 7 met en évidence ce problème de non homogénéité sur des substrats 2" réalisés en position normale. La variation d'épaisseur est supérieure à 5% au delà de 1/2" à partir du centre du substrat. Il existe une deuxième position de croissance, dite "*optimale*" où le centre de l'échantillon est légèrement décentré par rapport au point de convergence des flux des cellules et qui permet d'obtenir une croissance homogène sur substrat 2". Cependant dans ce travail, nous n'avons jamais utilisé cette configuration car elle ne permet pas facilement l'utilisation du RHEED pendant la croissance. Les études de croissance ont donc toujours été réalisées en position normale.

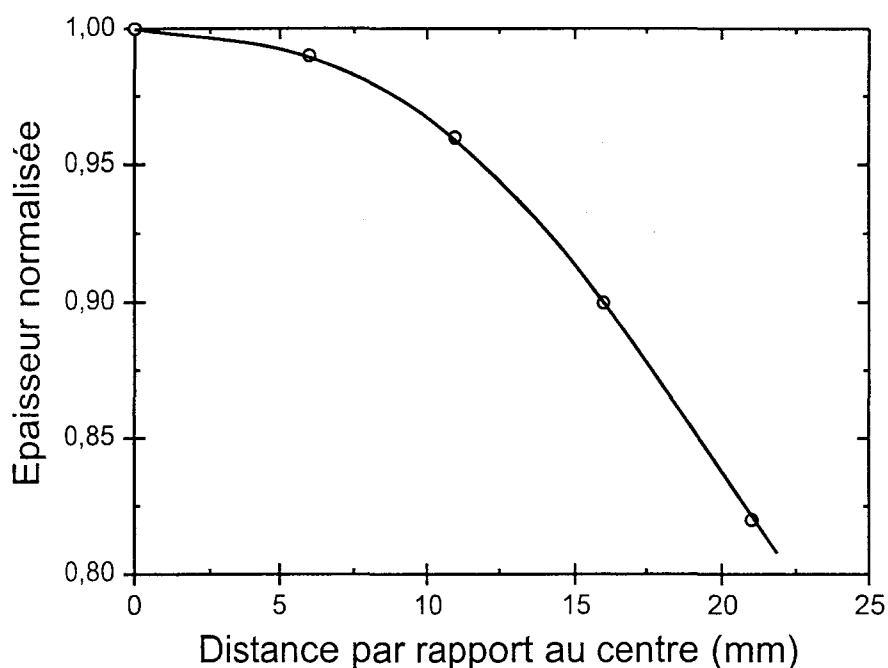


Figure III- 7 : Variation d'épaisseur sur un substrat 2" lors d'une croissance en position normale. Mesure réalisée par photoluminescence (d'après J.F. Lampin [20]).

5 La croissance par EJM à sources gazeuses

La croissance du cristal en EJM est principalement gouvernée par des considérations cinétiques. Les principales études des mécanismes de croissance et de dopage ont été effectuées sur GaAs, mais ne sont probablement pas très différents pour les autres composés III-V.

5.a) Un mécanisme de croissance

Le mécanisme de croissance actuellement admis a été expérimentalement développé par Foxon et Joyce [21-22] en 1977 en utilisant une technique de spectrométrie de masse sous flux modulé. Chaque élément est caractérisé par son coefficient de collage 'S' correspondant au rapport entre le nombre d'atomes inclus dans la couche et le nombre d'atomes arrivant sur la surface. Les flux des éléments III sont atomiques, et leurs coefficients de collage sont égaux à l'unité. Le processus d'incorporation d' As_2 (généralisé par le craquage de AsH_3) est plus complexe. En effet, les molécules d' As_2 sont d'abord adsorbées dans un état faiblement lié et mobile à la surface, la dissociation des molécules n'intervenant qu'à la rencontre de site-lacune d'arsenic (Figure III- 8).

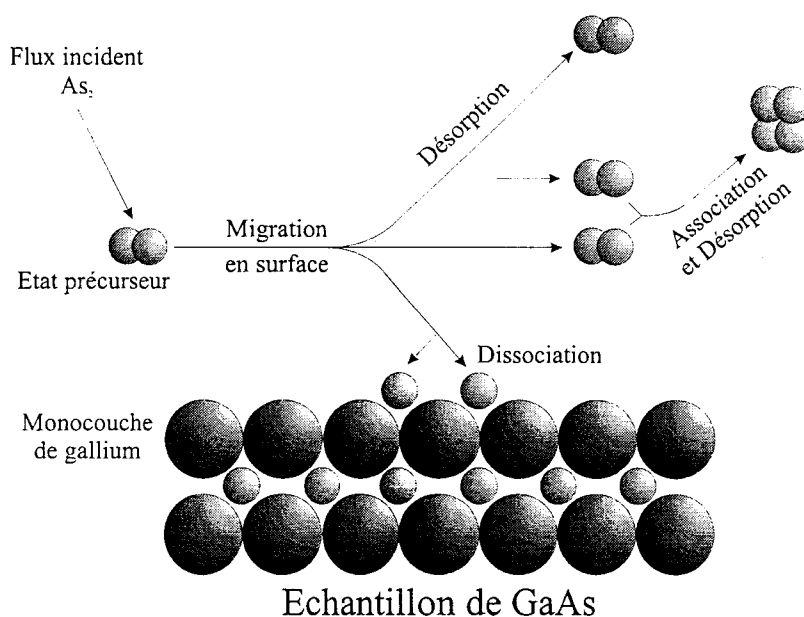


Figure III- 8 : Modèle de croissance de GaAs avec un flux d' As_2 .

Le coefficient de collage de l'arsenic dimère est fonction du nombre d'atomes de gallium arrivant à la surface, et si le flux de gallium est inférieur au flux d'arsenic, un atome d'arsenic se colle pour chaque atome de gallium incident. Cependant une partie des molécules d' As_2 sont perdues par désorption ou par association et désorption d' As_4 à la surface du substrat avec un taux qui augmente

avec la température. C'est pourquoi, afin de limiter ces pertes et de préserver la stœchiométrie de l'alliage, les conditions standards d'épitaxie nécessitent un flux d'éléments V supérieur au flux d'éléments III. Dans ces conditions, la vitesse de croissance du matériau est proportionnelle aux flux de l'élément III. Pour la croissance des alliages ternaires III-III-V, les cinétiques de croissance sont principalement limitées par la stabilité thermique du composé le moins stable des deux binaires qui forment l'alliage. La composition de l'alliage est déterminée par le rapport des flux des éléments métalliques, leurs coefficients de collage étant égaux à l'unité.

De nombreuses études ont déjà montré que la qualité du matériau GaAs est généralement meilleure lorsqu'il est épitaxié à partir d'une source As_2 à la place d'une source As_4 obtenue à partir d'arsenic solide. En effet, la durée de vie des molécules dimères à la surface de croissance est très supérieure à celle des molécules tétramères [23]. Les molécules incidentes ont alors plus de chance de trouver des sites favorables et la couche présente moins de défauts. Calawa et al. [13] a rapporté que les niveaux d'impuretés diminuaient avec l'introduction d'hydrogène pendant l'épitaxie. L'hydrogène, provenant du craquage des hydrures aurait un rôle de réduction vis à vis du carbone et de l'oxygène présent dans le bâti, et diminuerait leur incorporation dans la couche. Enfin, le coefficient de collage de l'arsenic dimère étant largement supérieur à celui de l'espèce tétramère ($SAs_4 \leq 0,5$), la quantité de matière utilisée peut être réduite afin de limiter la contamination des parois du réacteur et les effets de la contamination de la source d'arsenic.

5.b) Organisation de la croissance en EJM-SG

Les croissances ont généralement été réalisées sur des quarts de substrats de diamètre 2'' d'arséniure de gallium semi-isolant prêt à l'emploi. Ils sont collés à l'indium sur un substrat de silicium 2''. L'indium présent sur la face arrière de l'échantillon après croissance peut être attaqué par une solution de chlorure mercurique ($HgCl_2$) dissous dans du diméthylformamide, mais généralement il n'est pas gênant pour la caractérisation des structures. La plaquette de silicium est ensuite fixée sur un porte échantillon en molybdène (molybloc). Avant introduction dans le bâti d'EJM, l'échantillon subit un dégazage sous vide. La croissance épitaxiale commence par un recuit jusqu'à 650°C sous arsenic afin de désorber la fine couche d'oxyde présente en surface. Cette désoxydation est suivie au RHEED avec apparition d'un diagramme de diffraction caractéristique d'une surface rugueuse (taches et chevrons). Enfin, une couche tampon de GaAs est épitaxiée à 580-590°C afin d'obtenir une surface de croissance lisse. La température de l'échantillon est mesurée par un pyromètre optique calibré sur la température de fusion d'InSb (515°C) ou sur le Tcs de GaAs (620°C).

Pour finir cette partie, nous soulignerons que la configuration de notre bâti d'épitaxie est particulièrement intéressante. En effet, il est peu commun de posséder à la fois de l'aluminium et du phosphore. C'est pourquoi nous le désignerons aussi sous la dénomination de bâti aluminophosphoré. Tout au long de ce travail nous avons essayé d'exploiter au mieux cette configuration [24].

C La diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED)

Un des atouts de l'EJM est de posséder des éléments d'analyse "*in-situ*". Ainsi, il est fondamental d'avoir dans la chambre d'épitaxie un système RHEED, car il procure des informations essentielles sur la surface de l'échantillon et sur les conditions de croissance. De plus, c'est un outil puissant pour calibrer les vitesses de croissance.

1 Les diagrammes de diffraction

Dans notre système EJM à sources gazeuses schématisé sur Figure III- 3, le canon RHEED produit un faisceau d'électrons mono-énergétiques (0-30 keV), dirigé vers le substrat sous un angle incident faible ($\approx 1^\circ$). La surface plane du substrat, considérée comme un réseau bidimensionnel, diffracte les électrons qui forment un diagramme caractéristique sur l'écran fluorescent disposé de l'autre côté de l'enceinte. Ces diagrammes fournissent des informations qualitatives sur les états de symétrie de la surface et des données quantitatives sur le matériau déposé.

Si on considère le cristal comme un empilement de plans parallèles sur lesquels les atomes sont localisés, les électrons incidents sont soit simplement réfléchis par la surface (tache spéculaire), soit diffractés sous un angle θ suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III- 4})$$

où λ est la longueur d'onde de de Broglie du faisceau d'électrons, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire qui s'exprime en fonction du paramètre de maille du matériau et des indices de Miller des plans de diffraction.

Lorsque l'incidence des électrons est faible, sur une surface plane, les électrons diffractés proviennent essentiellement de la surface de l'échantillon et l'on observe un ensemble de raies de diffraction caractéristique d'une diffraction 2D schématisé sur la Figure III- 9.

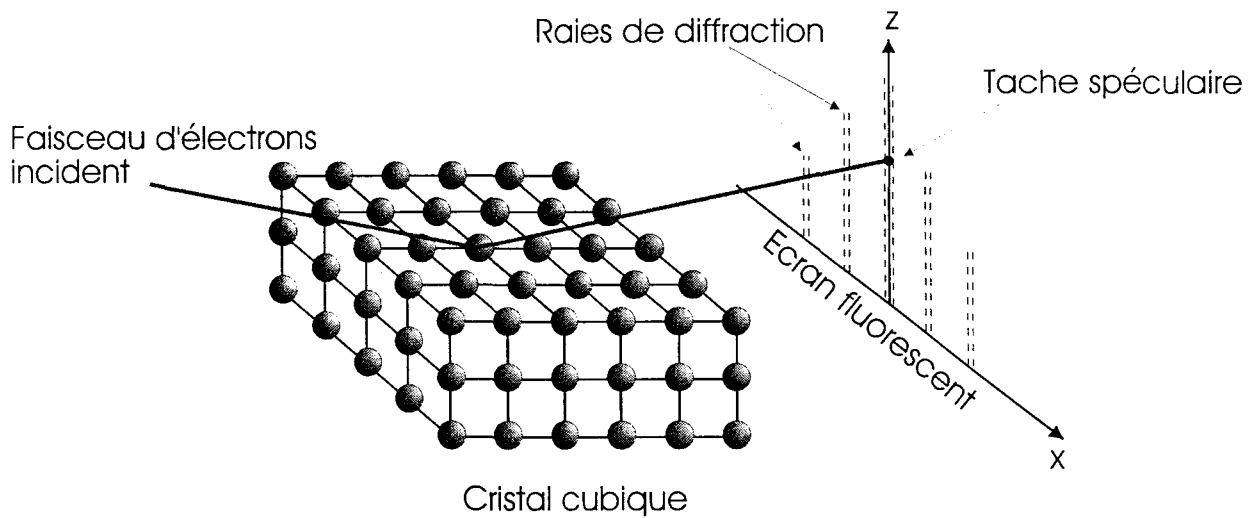
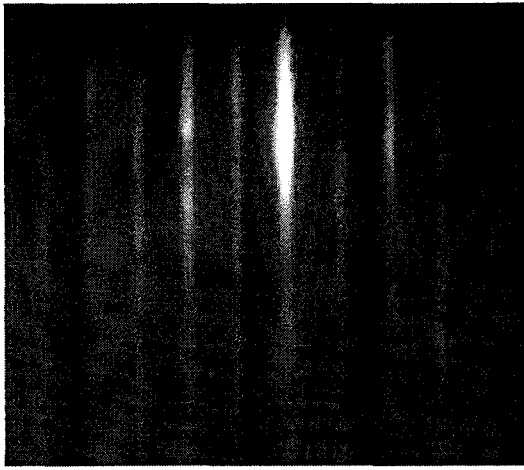


Figure III- 9 : Schéma du principe du RHEED

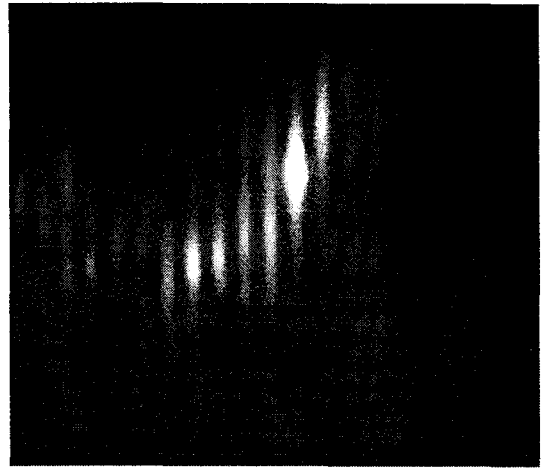
La relation de Bragg (III- 2) indique que la distance entre les taches ou les raies de diffraction est inversement proportionnelle au paramètre de maille de surface du matériau déposé. Cette première propriété sera mise à profit dans le Chapitre IV lors de la croissance de matériau fortement contraint.

L'étude du diagramme de diffraction de RHEED permet aussi une caractérisation qualitative de la surface de l'échantillon. Ainsi, un diagramme de points est caractéristique d'une surface rugueuse et donc d'une diffraction en volume qui peut être la conséquence d'une croissance tridimensionnelle par exemple. Par contre, un diagramme de raies fines peut être associé à une surface lisse à l'échelle de la longueur d'onde des électrons. Les cristaux de semi-conducteurs III-V (GaAs par exemple) peuvent être considérés comme un empilement de couches d'éléments III (Ga) et d'éléments V (As), suivant la direction (001) : la surface du cristal est donc schématiquement formée soit d'une couche d'atomes de gallium, soit d'une couche d'arsenic. Pour les atomes de surface, l'absence d'un plan supérieur laisse deux liaisons non satisfaites (dites pendantes) pour chaque atome. Dans le cas d'une surface constituée d'atomes de type III, les liaisons pendantes sont dirigées selon la direction $[110]$, alors que dans le cas d'atomes de type V en surface, elles sont dirigées selon $[\bar{1}\bar{1}0]$. Cette situation très instable, fait que les atomes de surface se réorganisent pour minimiser l'énergie de surface, ce qui donne lieu au phénomène de reconstruction de surface. Ces reconstructions induisent une nouvelle symétrie de la surface, observable au RHEED. Cho a montré, par l'étude des diagrammes RHEED, l'existence de deux structures de reconstruction sur les surfaces de croissance de GaAs (001) : l'une dite "stabilisée As" dite (2×4) ou $c(2 \times 8)$, l'autre "stabilisée Ga" (4×2) ou $c(8 \times 2)$ [25]. Les conventions utilisées pour la description des structures sont celles proposées par Wood [26] : une structure $c(m \times n)$ correspond à une surface dont la reconstruction de surface possède une maille élémentaire unité centrée et $(m \times n)$ fois

plus grande que celle du cristal. La Figure III- 10 présente le diagramme de diffraction d'une surface de GaAs stabilisée arsenic (reconstruction (2×4)). Ces reconstructions sont fortement dépendantes de la température et de la stœchiométrie de surface et nous renseignent sur l'état de surface de l'échantillon.



$\times 2$ $[110]$



$\times 4$ $[\bar{1}\bar{1}0]$

Figure III- 10 : Diagramme RHEED (2×4) de GaAs en arrêt de croissance

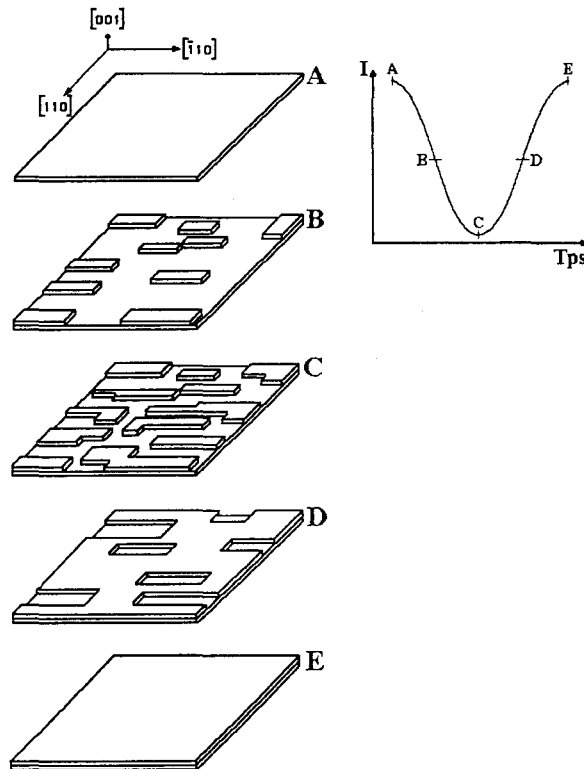


Figure III- 11 : Principe des oscillations RHEED (d'après [29]).

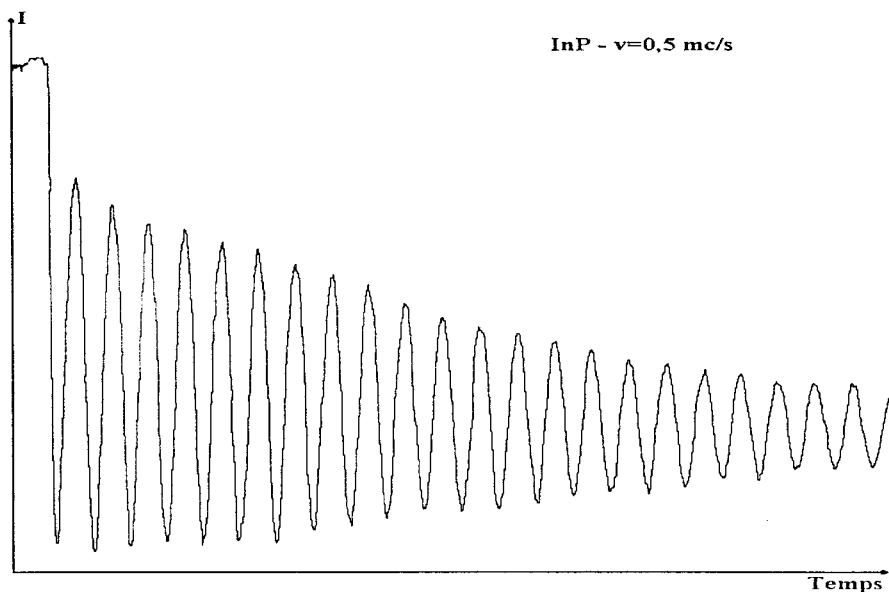


Figure III- 12 : Oscillations RHEED d'InP

2 Les oscillations RHEED

Le système RHEED peut être aussi utilisé de manière dynamique pendant la croissance [27-28]. Le modèle proposé par Neave et al. [29] relie les oscillations d'intensité de la tache spéculaire du RHEED à la variation périodique de réflectivité de la surface de croissance. L'évolution de la rugosité de surface est liée aux mécanismes de croissance par nucléation 2D, c'est à dire à la variation de la densité des îlots 2D du début à l'achèvement d'une monocouche. Ainsi comme schématisé sur la Figure III- 11, pour une surface à moitié recouverte qui correspond à une rugosité maximum, la réflectivité de la surface et donc l'intensité de la tache spéculaire est minimale, alors qu'elle est maximale pour une monocouche épitaxiée. En pratique, le mode de croissance n'est pas idéalement bidimensionnel, ainsi la croissance de la $(n+1)^{\text{ème}}$ couche débute avant que la $n^{\text{ème}}$ ne soit complète. Cette perturbation du modèle idéal, explique l'amortissement généralement observé des oscillations RHEED. Néanmoins dans les conditions de croissance adéquates, celui-ci est généralement lent et nous laisse le temps d'avoir plusieurs dizaines d'oscillations. La Figure III- 12 présente les oscillations de RHEED lors de l'homoépitaxie d'InP. On peut déterminer avec précision le nombre de monocouches de matériau déposé en fonction du temps et donc la vitesse de croissance.

Tout au long de ce travail, les vitesses de croissance ont été mesurées systématiquement par oscillations RHEED. Les flux de gallium et d'aluminium sont déterminés par mesure des vitesses de croissance de GaAs et AlAs sur substrat GaAs ; la vitesse de croissance d'InP sur substrat InP ou

d'InAs sur substrat InAs donne le flux d'indium. Dans le cas des alliages ternaires et quaternaires, la vitesse de croissance de l'alliage est déterminée par la somme des vitesses des éléments III. Par exemple, la vitesse de croissance de GaInP correspond à la somme des vitesses de croissance de Ga et In. Les oscillations RHEED constituent ainsi une mesure excellente de la composition en éléments III des alliages.

D Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique de croissance par épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses et plus particulièrement les caractéristiques de notre bâti.

Celui-ci présente l'avantage de posséder à la fois des sources de phosphore et d'aluminium (bâti alumino-phosphoré). Cette configuration particulière nous permet de faire croître un grand nombre de matériaux III-V sur substrat GaAs et InP et plus particulièrement les matériaux peu communs tels que GaAsP, AlAsP [20] et (Al)GaInP sur substrat GaAs mais aussi InAsP, GaInAsP et AlGaInAs sur substrat InP. Le tableau de la Figure III- 13 résume les différents matériaux et leurs applications au sein du laboratoire.

Substrat	Matériaux	Contrainte	Applications
GaAs	GaAs, AlGaAs, AlAs	A.M.	Barrière HEMT et HIGFET
	InGaAs	C.	Pseudomorphique HEMT - HIGFET
	GaInP, AlInP, AlGaInP	A.M – T.	Etude interface - Barrière HEMT
	GaInP	C. – T.	Etude croissance
	GaAsP	T.	Diode tunnel résonnant trous légers
	AlAsP, AlP	T.	Barrière tunnel résonnant
InP	InP, InGaAs, AlInAs	A.M.	HEMT faible bruit, TBH
	InGaAlAs, InGaAsP	A.M. – C.	Laser 1,3 μm et 1,55 μm – commutateurs optiques
	AlAs	T.	Barrière effet tunnel
	InAs	C.	Etude interfaces, prépuits varactors
InAs	InAs	A.M.	Mesure de vitesse In.

Figure III- 13 : Les matériaux épitaxiés dans le bâti alumino-phosphoré de l'LEMN.

Légende : A.M. = accord de maille, C. = contraint en compression, T. = contraint en tension

Dans le chapitre suivant, nous présentons l'étude de la croissance d'une famille bien particulière de semi-conducteurs, à savoir les alliages phosphorés (AlGa)InP sur substrat GaAs.

E Références Bibliographiques

- [1] K.G. Günther, Z. Naturforsch, vol. 13, p. 1081 (1958).
- [2] A.Y. Cho, J.R. Arthur, 'Molecular Beam Epitaxy', prog. Solid State Chem., n°10, p.157 (1975).
- [3] A.Y. Cho, M.B. Panish, I. Hayashi, Proc. Third Int. Sympto. on GaAs and Related Compounds, p. 18 (1970).
- [4] G.B. Stringfellow, 'Organometallic Vapor Phase Epitaxy – Theory and Practice', Academic N.Y. (1990).
- [5] H. Ando, A. Sandh, H. Ishikawa, Y. Sugiyama, T. Fujii, 16th International Symposium on GaAs and related compounds (1989).
- [6] W.T. Tsang, Appl. Phys. Lett., vol. 45, p. 1234 (1984).
- [7] D.P. Bour, 'Quantum Well Lasers', Academic Press (1993).
- [8] B.I. Miller, J.H. McFee, R.J. Martin, P.K. Tien, Appl. Phys. Lett., vol. 33, p. 44 (1978).
- [9] M. Lambert, D. Huet, 'Épitaxie par jets moléculaires de InGaAs et de InP sur substrats de InP', Revue Phys. Appl., vol. 18, p. 757 (1983).
- [10] M.B. Panish, 'Molecular Beam Epitaxy of GaAs and InP with gaz sources for As and P', J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology, vol.127 n°12, p. 2729 (1980).
- [11] E. Tokumitsu, Y. Kudou, M. Konagai, K. Takahashi, J. Appl. Phys., vol.55, p. 3163 (1984).
- [12] F.S. Morris, H. Fukui, J. Vac. Sci. Techn., vol.11, p. 506 (1974).
- [13] A.R. Calawa, 'On the use of AsH₃ in the molecular beam epitaxial growth of GaAs', Appl. Phys. Lett., vol. 38 n°9, p. 701 (1981).
- [14] W.T. Tsang, J. Cryst. Growth, vol. 81, p. 267 (1987).
- [15] F.G. Johnson, G.W. Wicks, R.E. Viturro, R. Laforce, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 11, p. 823 (1993).
- [16] M.B. Panish, H. Temkin, 'Gas Source Molecular Beam Epitaxy – Growth and Properties of Phosphorus containing III-V Heterostructures', Springer series in materials science 26, Springer-Verlag Berlin (1993).
- [17] M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig), vol. 47, p. 697 (1915).
- [18] R. Chow, Y.G. Chai, J. Vac. Sci. Techn. A 1, vol. 49, (1983).
- [19] M. Lambert, 'Épitaxie par jets moléculaires d'InGaAs et InP avec différentes sources pour les composés V', Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (1984).
- [20] J.F. Lampin, 'Application des contraintes biaxiales à l'amélioration du transport vertical des trous dans les hétérostructures', Thèse en électronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1997).
- [21] B.A. Foxon, C.T. Joyce, 'Kinetic studies of the growth of III-V compounds using modulated molecular beam techniques', J. Cryst. Growth, vol. 31, p. 122 (1975).
- [22] C.T. Foxon, B.A. Joyce, 'Interaction kinetics of As₂ and Ga on (100) GaAs surfaces', Surf. Science, vol. 64, p. 293 (1977).

CHAPITRE IV

CROISSANCE DES MATERIAUX PHOSPORES PAR EJM A SOURCES GAZEUSES

Nous abordons tout d'abord la croissance des matériaux phosphorés en accord de maille sur substrat GaAs. Par cette étude, nous définissons les conditions optimales de croissance (température, débit de phosphine) qui seront utilisées par la suite. La caractérisation physique des alliages $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$ est réalisée par DDX et photoluminescence. Enfin le dopage silicium en volume et par plan est abordé. La deuxième partie du chapitre concerne une gamme de matériaux beaucoup moins connus, les alliages GaInP contraints en tension et en compression sur GaAs. Nous comparons le comportement de ces alliages à celui du système voisin GaInAs/InP.

Sommaire du Chapitre IV

A	Croissance des matériaux en accord de maille	119
1	Paramètres de la croissance	119
1.a)	Détermination du Tcs	119
1.b)	Choix des paramètres de croissance.....	121
2	Qualité des matériaux épitaxiés.....	122
2.a)	Double diffraction X.....	122
2.b)	Photoluminescence.....	123
3	Détermination de la transition Γ -X.....	126
4	Ordre ou désordre en GS-MBE ?	127
5	Le dopage des matériaux phosphorés.....	128
5.a)	Le dopage volumique	128
5.b)	Les plans de dopage.....	129
B	Etude de GaInP contraint sur GaAs	131
1	Rappels sur la croissance des systèmes contraints	131
1.a)	La notion d'épaisseur critique	131
1.b)	La référence : InGaAs sur InP	133
1.c)	L'alliage GaInP contraint.....	134
2	Conditions expérimentales	134
3	GaInP en compression.....	135
3.a)	Observation de la transition 2D-3D	136
3.b)	A la recherche des dislocations	138
4	GaInP en tension	142
4.a)	Observations sur toute la gamme de composition	142
4.b)	Que se passe-t-il pour $x < 0,35$?	145
5	En résumé	149
C	Conclusion.....	150
D	Références Bibliographiques	151

A Croissance des matériaux en accord de maille

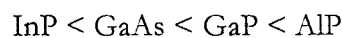
Cette partie est consacrée aux études de croissance des alliages phosphorés AlGaInP sur substrat GaAs. Chronologiquement, ces expériences ont été abordées dès le début de ce travail. Toujours dans l'optique de réaliser des échantillons à finalité composants, il a fallu mettre rapidement en place une procédure de croissance des alliages phosphorés permettant d'obtenir des couches semi-conductrices d'une qualité suffisante pour réaliser les étapes technologiques nécessaires à la réalisation de composants à effet de champ. Nous décrivons les paramètres de croissance retenus ainsi que la qualité des échantillons. Après une courte discussion sur les effets d'ordre-désordre dans les alliages, nous abordons l'étude du dopage des matériaux phosphorés.

1 Paramètres de la croissance

Pour simplifier la détermination des flux des cellules et éviter une recherche fastidieuse de l'accord de maille, nous avons choisi de réaliser des alliages à 50% indium. Ils sont donc contraints en compression sur le substrat, mais la contrainte restant très faible ($\Delta a/a$ théorique = 0,1%) nous pourrions épitaxier des épaisseurs importantes (quelques milliers d'Angströms) sans risque de dégrader le matériau.

1.a) Détermination du Tcs

La température de sublimation congruente (Tcs) caractérise la température maximale en dessous de laquelle un alliage III-V en arrêt de croissance reste stable. Au-dessus du Tcs, il y a décomposition de l'alliage par désorption des éléments V et formation de gouttelettes d'éléments métalliques ; pour préserver la stœchiométrie de l'alliage, un flux permanent d'éléments V est nécessaire, même en arrêt de croissance. Le Tcs est conditionné par les énergies de liaisons des binaires III-V mis en présence ; ainsi c'est le binaire possédant la plus faible énergie de liaison qui limitera la stabilité thermique d'un alliage III-III-V. Dans le cas des binaires qui nous intéressent, les Tcs sont classés comme suit :



Pour donner un ordre de grandeur, la température de sublimation congruente de GaAs est de 620°C, alors que celle d'InP est de seulement 365°C [1]. C'est donc la concentration en indium des alliages GaInP et AlInP qui limitera leur stabilité en température.

Le passage du Tcs est facilement repérable lors de la croissance des semi-conducteurs arséniés (GaAs par exemple). Lorsque la température augmente progressivement, le Tcs se manifeste par une inversion de la reconstruction de surface (passage d'une surface stabilisée As 2×4 à stabilisée Ga 4×2). Pour des températures proche du Tcs, le RHEED inversé présente toujours un diagramme caractéristique d'une surface 2D et la situation est facilement "récupérable". Ce n'est pas le cas des matériaux phosphorés pour lesquels il n'y a pas d'inversion. Le diagramme RHEED d'une surface d'InP sans phosphore reste 2×4 et devient de plus en plus diffuse à cause de la formation de gouttelettes d'indium. Pour les ternaires, il y a développement d'une rugosité de surface (RHEED du type spotty) et évolution rapide vers la formation d'îlots (surface 3D). Il est donc primordial de connaître la température de sublimation congruente de GaInP et AlInP.

Nous avons déterminé le Tcs des alliages à 50% d'indium en montant progressivement la température de l'échantillon à partir de 400°C . A température stabilisée, le débit de phosphine est réduit progressivement puis fermé (position VENT). Le Tcs est déterminé en suivant l'évolution du diagramme RHEED le long de la direction $[1\bar{1}0]$ (Figure IV- 1). L'apparition de tache 3D servira pour qualifier la température de sublimation congruente de GaInP et AlInP.

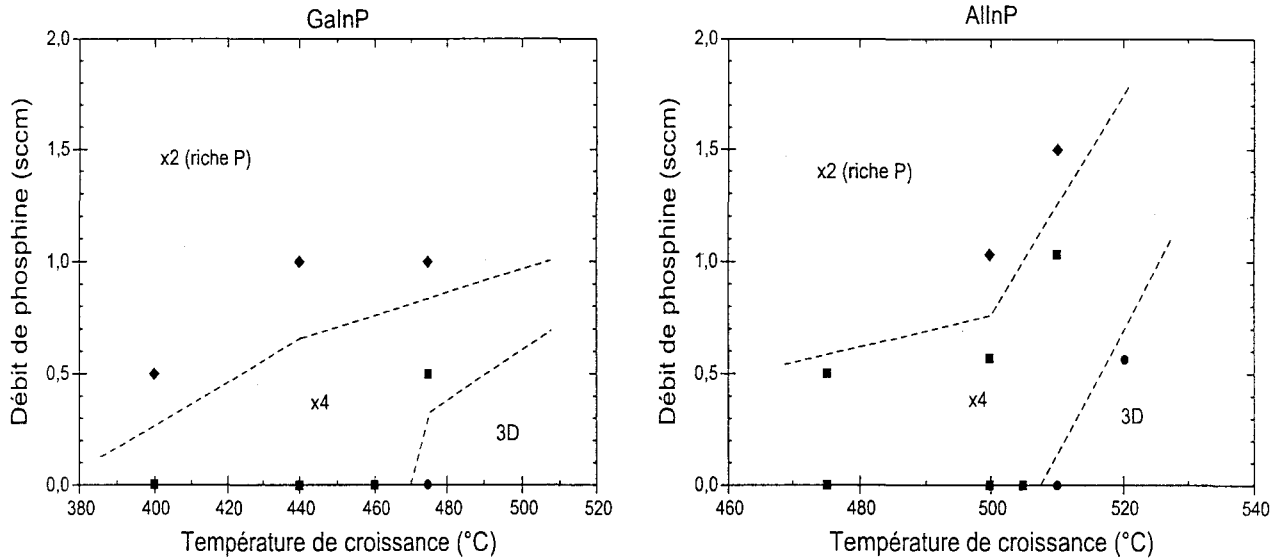


Figure IV- 1 : Evolution de la reconstruction de surface le long de $[1\bar{1}0]$ en fonction du débit de phosphine sur une surface de GaInP et AlInP.

A très basse température, une première transition est observée. Elle correspond au passage d'une reconstruction $x4$ à une $x2$ lorsque le flux de phosphore augmente. La reconstruction $x2$ le long de $[1\bar{1}0]$ est caractéristique d'une surface riche phosphore. A cette température et sans phosphore, le RHEED n'évolue pas et reste $x4$ plusieurs minutes sans apparition de points 3D. Pour des

températures supérieures, il y a apparition d'une transition rapide $\times 4$ – taches 3D. Le Tcs de $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ est estimé à 470°C , celui d' $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ est légèrement supérieur et vaut 505°C .

1.b) Choix des paramètres de croissance

La température de croissance de GaInP et AlInP doit être choisie avec précaution. Elle doit être suffisamment élevée pour maintenir une bonne mobilité des ad-atomes en surface et donc une surface de bonne qualité avec des vitesses de croissance raisonnables de l'ordre de 1 mc/s ; mais pas trop pour éviter la désorption de l'indium. La Figure IV- 2 présente le taux de ré-évaporation de l'indium en fonction de la température de croissance de GaInP pour différents rapports de flux V/III. Cela définit une température limite de 550°C . Pour GaInP épitaxié à plus haute température et même avec un débit de phosphine important ($6,5 \text{ sccm}$), il apparaît une rugosité importante de surface (RHEED spotty) qui évolue vers une croissance tridimensionnelle, représentée sur la photographie prise au microscope optique de la Figure IV- 3. Lors de la croissance d'AlInP, bien que thermiquement plus stable, la même observation a été faite.

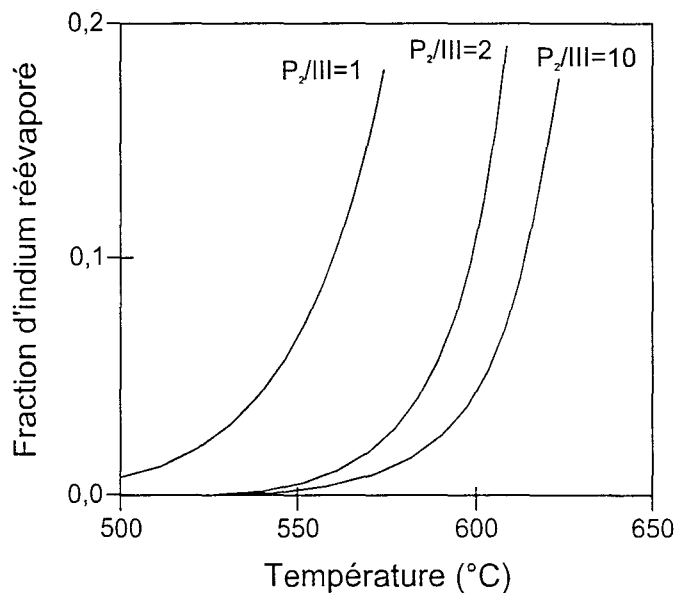
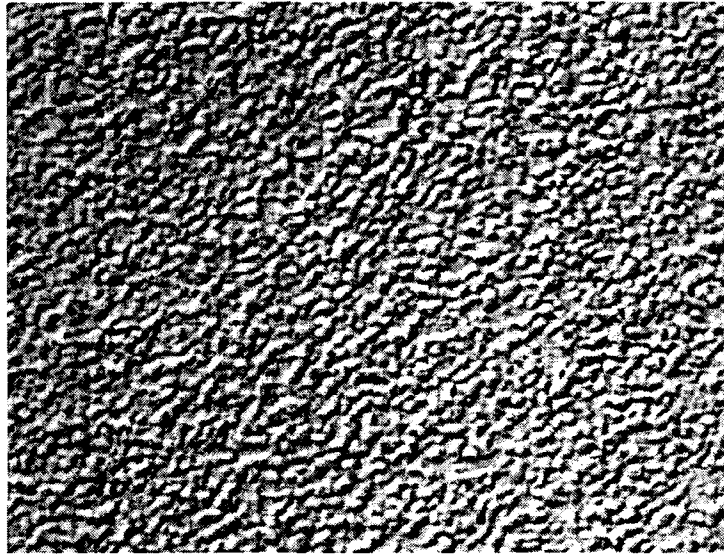


Figure IV- 2 : Taux de ré-évaporation de l'indium lors de la croissance de GaInP ($v = 1 \mu\text{m/h}$) en fonction du rapport des flux P_2/III (d'après [1]).

Nous avons donc choisi les paramètres de croissance suivants :

- ◆ Température = 520°C
- ◆ Débit de phosphine = $3,5 \text{ sccm}$ à une vitesse de croissance de 1 mc/s .

Le débit de phosphine a été fixé à 3,5 sccm pour préserver un excès d'éléments V en surface et une croissance 2D. Pour une vitesse de croissance de 1 mc/s et à 520°C, le débit minimum utilisable est de 1,5 sccm ; en dessous, la surface se dégrade rapidement et la croissance devient 3D.



*Figure IV- 3 : Aspect d'une surface de $Ga_{0,51}In_{0,49}P$ épitaxiée à 560°C
épaisseur = 5000 Å – $PH_3 = 6,5$ sccm – grandissement x100.*

2 Qualité des matériaux épitaxiés

Dans les conditions de croissance exposées précédemment, la surface des échantillons est de type "miroir" avec peu de défauts. La qualité cristallographique de nos échantillons, ainsi que leurs propriétés, ont été vérifiées par double diffraction de rayon X et photoluminescence à basse température.

2.a) Double diffraction X

La composition des échantillons a été vérifiée à l'aide de la technique de double diffraction de rayons X (DDX). Comme exemple, la Figure IV- 4 présente le spectre obtenu sur un échantillon de 5000 Å de $(Al_{0,70}In_{0,30})_{0,50}In_{0,50}P$ épitaxié sur GaAs.

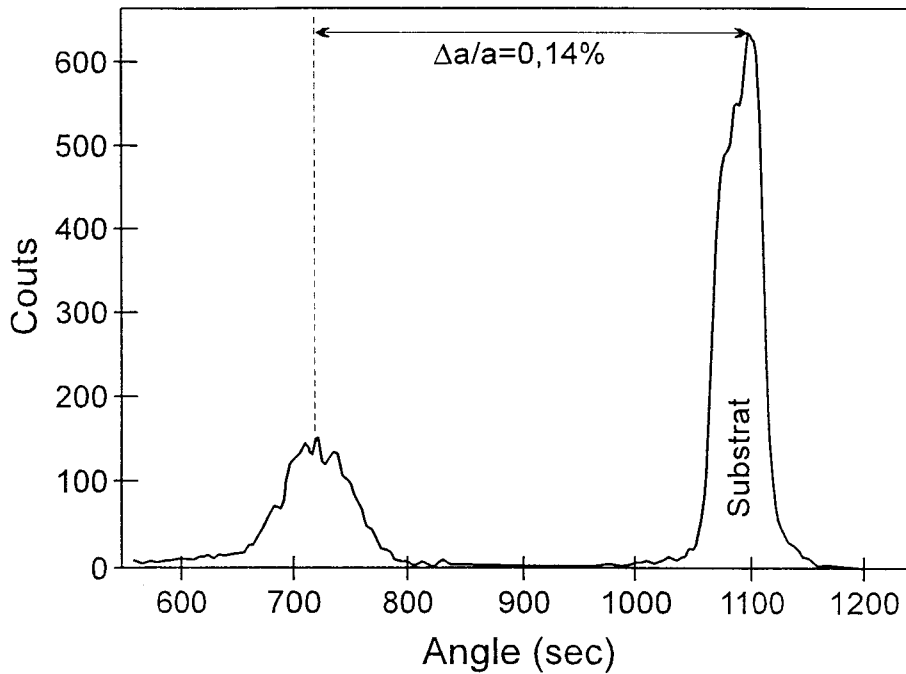


Figure IV- 4 : Spectre de DDX d'une couche massive de $(Al_{0,70}Ga_{0,30})_{0,50}In_{0,50}P$.

La différence angulaire $\Delta\Theta$ entre le pic du substrat et celui de l'alliage quaternaire donne un désaccord de maille de $\Delta a/a=0,14\%$; si on néglige l'effet des concentrations d'aluminium et de gallium sur le désaccord de maille, cette valeur correspond bien à une concentration de 50% en indium.

2.b) Photoluminescence

La Figure IV- 5 représente les spectres de photoluminescence à 10K des alliages $Ga_{0,50}In_{0,50}P$, $Al_{0,50}In_{0,50}P$ et $(Al_{0,50}In_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P$.

Le spectre de GaInP présente un pic à 1,962 eV avec une largeur à mi-hauteur de 14 meV ; cette dernière est comparable aux meilleurs résultats publiés dans la littérature [2-3]. La transition mesurée est de 10 meV inférieure à la valeur théorique pour un alliage à 50% d'indium, ce qui correspond à un écart de composition de seulement -0,5%.

$Al_{0,50}In_{0,50}P$ présente deux pics larges d'énergies respectives 2,304 et 2,259 eV [4]. Le premier de plus grande intensité correspond à la transition indirecte bande à bande à zéro phonon (effet des fluctuations d'alliage). Le second 45 meV plus bas en énergie peut être associé à une réplique phonon en accord avec les travaux de Ishitani [5] et Bour [6]. Tout comme AlGaAs, AlInP possède deux modes de phonons optiques : un de type AlP d'énergie 52-57 meV et l'autre de type InP d'énergie 40-43 meV.

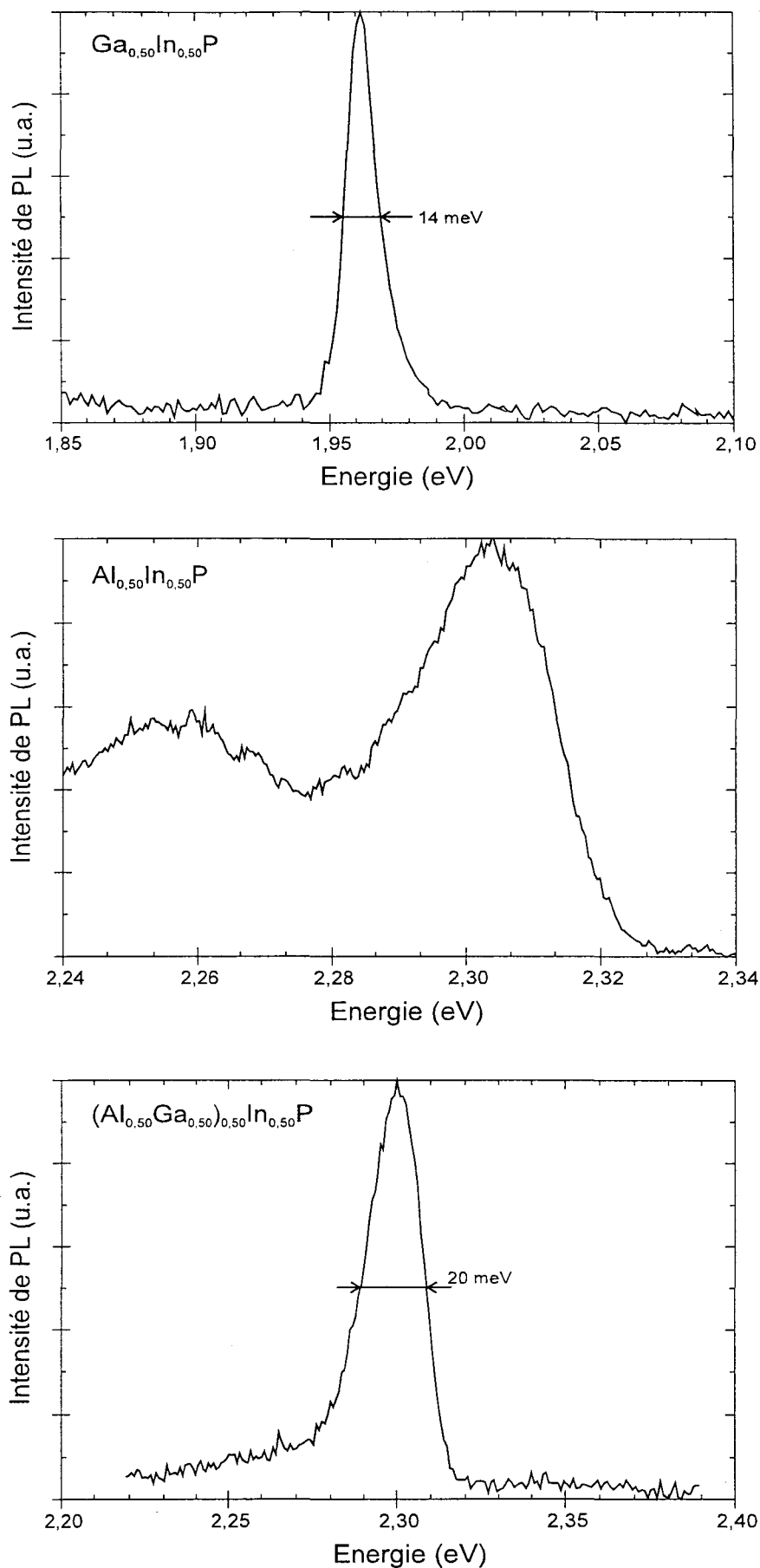


Figure IV- 5 : Spectres de photoluminescence à 10K de $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$, $\text{Al}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ et $(\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50})_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$.

Quant à l'alliage quaternaire $(Al_{0,50}Ga_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P$, la transition bande à bande à 10K est observée à 2,300 eV avec une largeur à mi-hauteur du pic de seulement 20 meV. Cette valeur est en accord avec l'observation de J.S. Nelson et al. [7].

Ces trois spectres de photoluminescence démontrent la bonne qualité de nos échantillons. Pour pousser plus loin la caractérisation de nos matériaux, nous avons effectué des mesures de photoluminescence en température. La Figure IV- 6 présente l'évolution de la transition observée en PL sur un échantillon de $Ga_{0,50}In_{0,50}P$. De 300K à 10K, le gap évolue continûment de 1,887 à 1,962 eV. L'évolution du gap en fonction de la température peut alors être décrite par la formule suivante :

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

avec $E_g(0) = 1,9625$ eV, $\alpha = 7,4 \cdot 10^{-4}$ eV.K⁻¹ et $\beta = 557$ K.

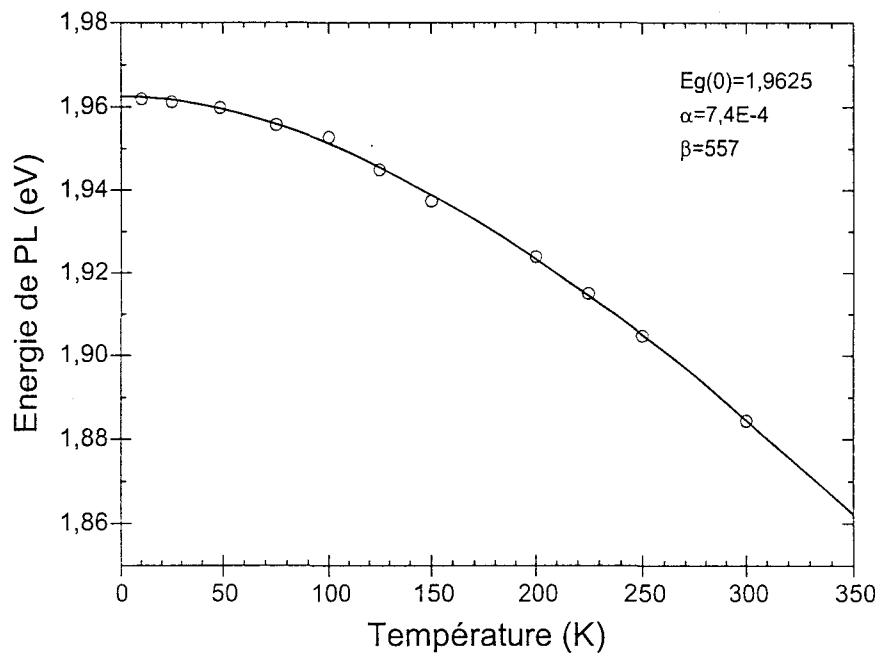


Figure IV- 6 : Evolution de l'énergie de photoluminescence de $Ga_{0,50}In_{0,50}P$ en fonction de la température.

De la même manière nous avons représenté sur la Figure IV- 7, l'évolution en température de la transition observée en photoluminescence dans le cas d'un alliage $(Al_{0,50}Ga_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P$. Contrairement à GaInP, l'évolution n'est pas ici continue et ne peut pas être décrite par une formule du type (IV- 1).

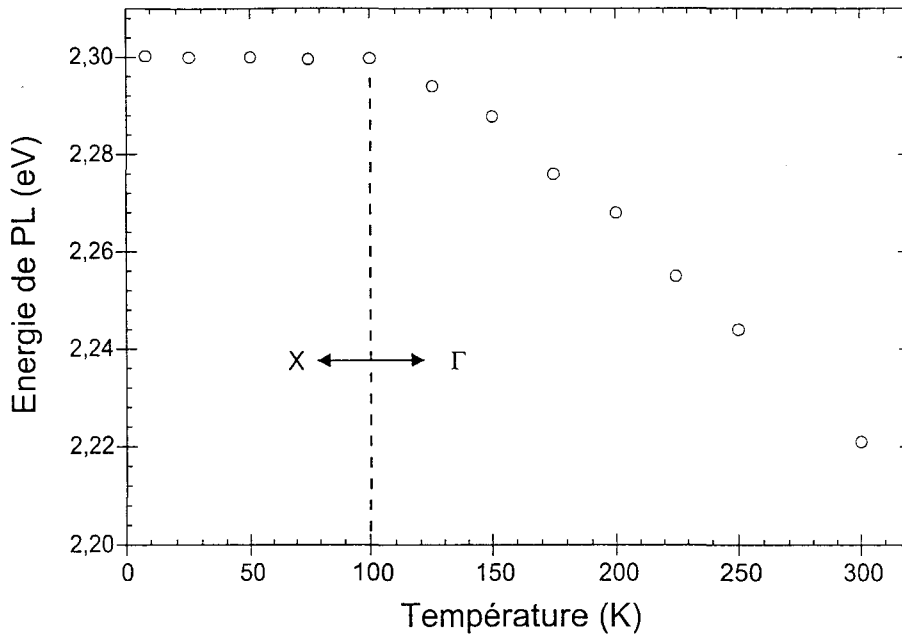


Figure IV- 7 : Evolution en température de l'énergie de photoluminescence de $(Al_{0,50}Ga_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P$.

En dessous de 100K, la transition détectée est constante à 2,300 eV. Ce phénomène peut être attribué au passage gap direct-gap indirect de l'alliage, cependant aucune diminution significative de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température n'a été observée.

3 Détermination de la transition Γ -X

Nous avons montré dans le Chapitre II que la composition critique à la transition directe-indirecte des alliages (AlGa)InP possède un grand intérêt car elle correspond au maximum de décalage de bandes de conduction. Il est donc primordial de déterminer ce point pour la famille $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$. Les mesures à température ambiante ont été réalisées par A. Datsi [8], lors de son stage de DEA ; nous y avons ajouté quelques mesures à 10K. De plus, nous avons fait l'hypothèse que les variations en température de l'énergie de bande interdite indirecte sont faibles [9] et peuvent être négligées. Les points expérimentaux sont représentés sur la Figure IV- 8.

La composition critique en aluminium est trouvée à 61% à température ambiante et est en bon accord avec les travaux de H.K. Yow [10] ($x_c=0,58$ pour un alliage à 48% d'indium) et de S. Adachi [11] ($x_c=0,63$ pour $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$). A 10K, toujours dans l'hypothèse que seul le gap Γ augmente, la transition directe-indirecte s'effectue vers 50% d'aluminium, en accord avec D.J. Mowbray et al.[9].

Les variations du gap direct avec la composition sont linéaires, justifiant les hypothèses que nous avons faites au Chapitre I pour déterminer les paramètres de l'alliage quaternaire ; celui-ci s'exprime alors à température ambiante par l'équation :

$$E_g(x) = 1,887 + 0,668x \quad (IV-2)$$

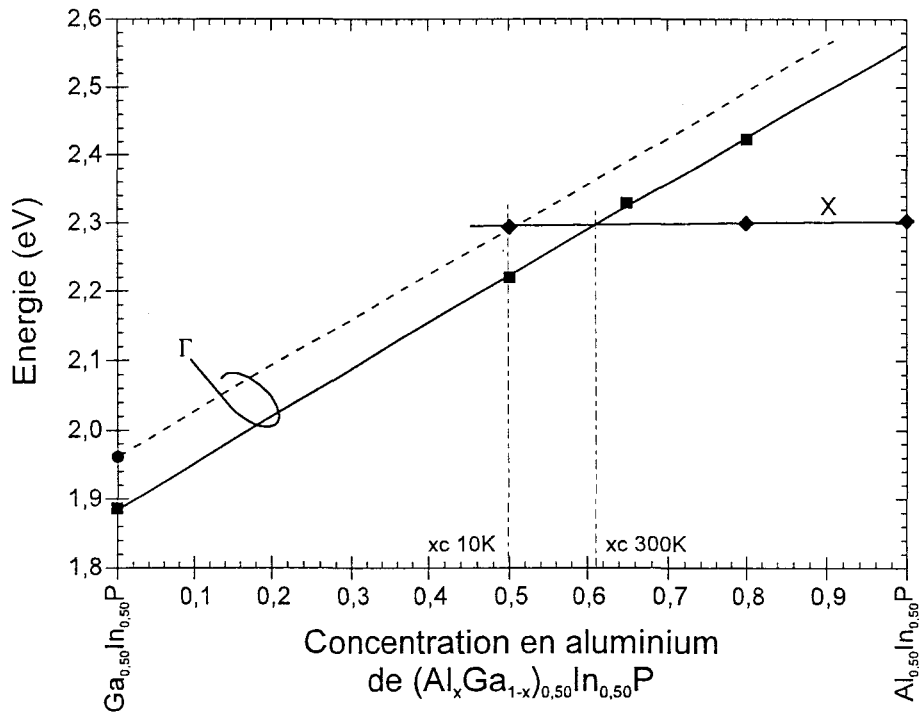


Figure IV- 8 : Détermination de la transition Γ -X de $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$ à 300K et 10K.

4 Ordre ou désordre en GS-MBE ?

Nous avons vu au Chapitre I que les matériaux phosphorés peuvent présenter des domaines ordonnés (structure CuPt). L'investigation de la présence d'ordre dans nos échantillons n'a pas été réalisée systématiquement ; cependant plusieurs indications laissent penser que le GaInP épitaxié en EJM-SG dans les conditions présentées ci-dessus ne présente pas ou peu d'ordre :

- ◆ Aucune diminution significative de l'énergie de bande interdite à 300K et à 10K par rapport aux valeurs théoriques n'a été observée.
- ◆ L'hétérostructure GaAs/GaInP est de type I (voir Chapitre V), alors qu'elle est de type II lorsque GaInP présente des domaines ordonnés [12].

On rappelle que l'ordre dans GaInP a toujours été observé sur des échantillons élaborés par EPVOM à haute température ($> 600^\circ\text{C}$) ; cependant, T-Y. Seong et al. [13] ont montré récemment, par diffraction et microscopie électronique en transmission, la présence de domaines ordonnés dans les alliages élaborés par épitaxie par jets chimiques entre 490°C et 590°C , associée à une diminution du gap de moins de 40 meV. Même si les processus de croissance entre l'EJM et l'EJC sont différents, nous ne pouvons donc pas affirmer à 100% que nos échantillons soient totalement désordonnés, mais en tout cas les effets d'ordre restent faibles.

5 Le dopage des matériaux phosphorés

Dans l'optique de réaliser des structures à modulation de dopage avec les matériaux phosphorés, nous avons effectué une étude rapide du dopage silicium en volume et par plans dans ces matériaux. Les échantillons ont été caractérisés par effet Hall et par C-V.

5.a) Le dopage volumique

Nous avons réalisé plusieurs échantillons de matériaux massifs dopés en volume d'épaisseur 5000 Å ; comme référence nous utiliserons une couche épaisse de GaAs, dopée dans des conditions identiques (même vitesse de croissance, même flux de silicium).

La Figure IV- 9 présente l'évolution de la densité de Hall mesurée à 300K en fonction de la concentration en aluminium de l'alliage $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ dopé en volume. La densité nominale de silicium est de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; la densité de Hall mesurée sur la référence de GaAs est de $1,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. On observe une forte dépendance de la densité de Hall avec la composition de l'alliage. Dans $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$, la densité est de $1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, celle-ci chute de plus d'une décade pour atteindre $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour l'alliage à 50% d'aluminium, puis remonte légèrement en dessous de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$. Ainsi le minimum de densité semble se situer aux alentours de la transition Γ -X de l'alliage quaternaire. Dans cette gamme de composition, on observe à basse température un phénomène de photoconductivité persistante (PPC).

Ce comportement de la densité de porteurs libres avec la composition en aluminium a déjà été observé par J. Mäkinen et al. [14] et a été associé à la présence de centres profonds de type DX dans les

alliages dont la composition est proche de la transition gap direct-gap indirect. Un comportement similaire est observé sur AlGaAs [15].

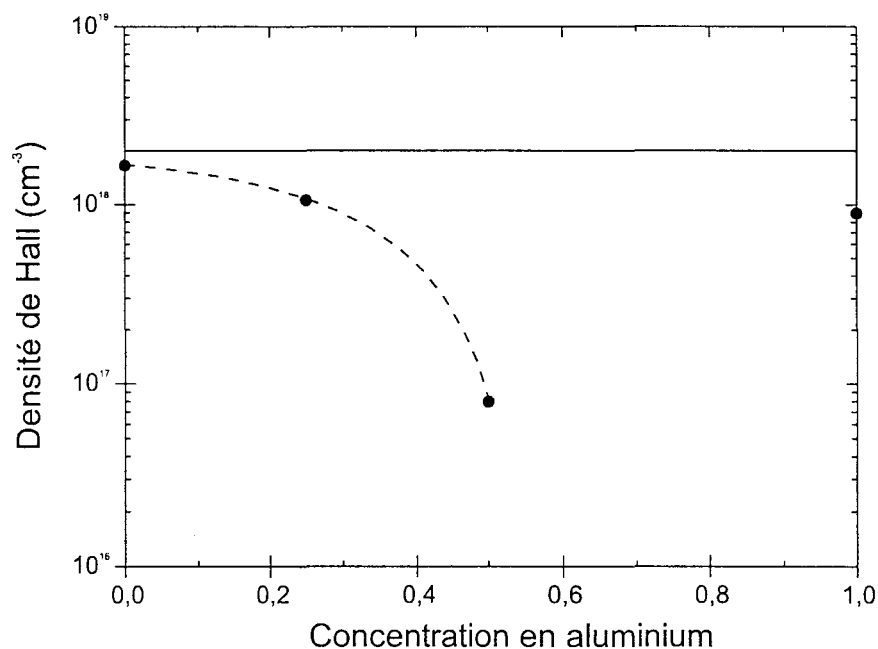


Figure IV- 9 : Evolution de la densité de Hall en fonction de la concentration en aluminium de l'alliage $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$.

Le dopage d'alliages riches en aluminium n'est donc pas efficace, et peut poser problème lors de la réalisation d'hétérostructure à modulation de dopage ; on aura alors intérêt à doper dans une fine couche de GaInP¹. Le dopage silicium dans GaInP ne présente pas de difficulté et peut être réalisé sur une large gamme de température. Ainsi, aucune différence sur la densité de Hall n'a été observée lors du dopage d'échantillons dont la température du substrat est comprise entre 400°C et 520°C.

5.b) Les plans de dopage

Pour les structures composants, on préférera utiliser un dopage planaire plutôt qu'un dopage volumique (meilleure efficacité de transfert de charge). Afin de caractériser les plans de dopage dans

¹ Ces observations ont conditionné l'utilisation d'un pseudo-alliage constitué par un super-réseau AlInP/GaInP de faible période où le dopage est effectué dans GaInP, en remplacement du matériau massif AlGaInP dans les structures à modulations de dopage ; ceci sera abordé au Chapitre VI.

GaInP, nous en avons réalisé cinq séparés par 500 Å et de densité nominale $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ chacun ; la croissance a été réalisée à 520°C.

La densité surfacique de Hall totale est de $4,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (somme de la densité des plans) avec une mobilité de $2100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; le profil obtenu par C-V est représenté sur la Figure IV- 10. Celui-ci permet de distinguer trois des cinq plans réalisés ; les deux autres, proches de la surface, sont déplétés par le potentiel de barrière de la Schottky. Les trois pics observés sont bien séparés de 500 Å. L'élargissement de la base des pics n'est pas représentatif du profil réel mais est dû à la méthode expérimentale utilisée (voir annexe).

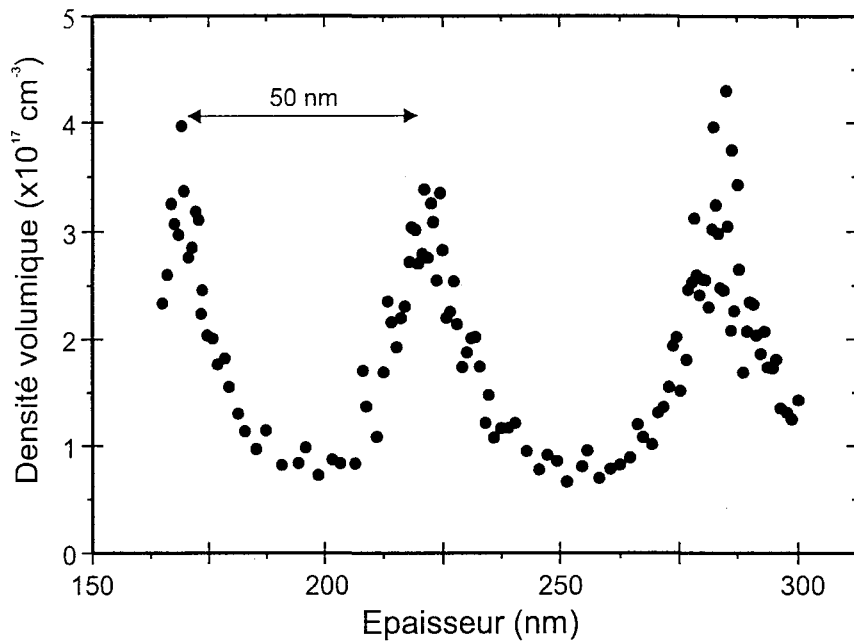


Figure IV- 10 : Signature de plans de dopage Si dans $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ obtenue par C-V.

B Etude de GaInP contraint sur GaAs

Toujours dans la même optique "composants", nous avons vu dans le Chapitre II que l'alliage GaInP épitaxié sur GaAs possède un maximum de décalage de bande de conduction lorsqu'il est contraint en tension. De plus, GaInP est le candidat idéal pour réaliser des structures sans aluminium. Le premier essai de croissance de couches composants à base d'alliages contraints s'est révélé désastreux, avec un passage en croissance tridimensionnelle très rapide. Cet échec a motivé l'étude de la croissance de GaInP contraint sur GaAs². Nous présentons tout d'abord quelques généralités sur la croissance des systèmes contraints et prenons comme références les nombreuses études effectuées sur les systèmes InGaAs sur substrat InP et GaAs. Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental utilisé. La croissance de GaInP contraint est ensuite présentée en deux parties : GaInP en compression (alliages riches indium) puis en tension (alliages riches gallium).

1 Rappels sur la croissance des systèmes contraints

1.a) La notion d'épaisseur critique

L'épitaxie sans génération de défauts d'un matériau contraint est possible à condition de ne pas dépasser une certaine épaisseur appelée *épaisseur critique*. Celle-ci correspond à la limite de déformation élastique du matériau déposé. Pour de faibles épaisseurs, il est énergétiquement favorable pour le matériau contraint de se déformer élastiquement et d'adopter le paramètre de maille du substrat dans le plan des couches ; le mode de croissance est alors bidimensionnel (2D). Plus l'épaisseur augmente, plus l'énergie emmagasinée s'accroît et celle-ci devient suffisante pour engendrer des dislocations (relaxation plastique) ou pour former des îlots (relaxation élastique). Dans ce dernier cas, la croissance n'est plus 2D mais présente un caractère tridimensionnel (3D). Afin de distinguer ces deux types de relaxation, nous utiliserons deux épaisseurs critiques :

- ◆ H_{3D} correspond à l'épaisseur critique de la transition 2D-3D.
- ◆ H_{MD} : correspond à l'épaisseur critique déduite de la relaxation plastique de l'alliage contraint, c'est à dire avec formation de dislocations (MD pour *Misfit Dislocations*).

² Chronologiquement, cette étude est très récente et fort éloignée dans le temps des résultats expérimentaux présentés dans la première partie. Cependant, pour un souci de cohérence du mémoire, nous en parlons ici.

Plusieurs modèles d'épaisseur critique ont été développés, fournissant une estimation quantitative de cette grandeur. Deux approches à l'équilibre thermodynamique sont généralement évoquées pour exprimer l'épaisseur critique : une approche d'équilibre énergétique et une approche d'équilibre de forces. Comme base de comparaison pour nos expériences nous avons choisi les deux modèles les plus connus [16].

- ◆ Le modèle de People et Bean [17] est basé sur une comparaison entre l'énergie élastique emmagasinée dans la couche et l'énergie d'une dislocation. Ceci conduit à l'expression de l'épaisseur critique H_{PB} en fonction du désaccord de maille ε suivante :

$$H_{PB} = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \frac{b^2}{16\pi\sqrt{2} a \varepsilon^2} \ln \frac{H_{PB}}{b} \quad (IV-3)$$

où ν est le coefficient de Poisson, b la norme du vecteur de Burgers, a le paramètre de maille de la couche épitaxiée.

- ◆ Le modèle de Matthews [18-19], lui, repose sur l'égalité entre les forces que subit une dislocation : la force résultant de la contrainte (force de Peach et Kohler) et la tension de ligne. L'épaisseur critique H_M s'exprime alors par :

$$H_M = \frac{b(1-\nu \cos^2 \Theta)}{8\pi(1+\nu)\varepsilon \cos \lambda} \left[\ln \left(\frac{H_M}{b} \right) + 1 \right] \quad (IV-4)$$

où Θ est l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers et λ est l'angle entre la direction de glissement et la direction du plan de l'interface. Si on considère la relaxation par création de dislocations à 60° généralement observées dans les systèmes III-V, $\cos \Theta$ et $\cos \lambda$ sont égaux à $1/2$. La norme du vecteur de Burgers vaut $a/\sqrt{2}$.

Ces deux modèles sont cependant à prendre avec précaution car ils reposent sur des considérations d'équilibre thermodynamique et négligent les effets de la surface. Or les conditions de l'épitaxie par jets moléculaires ne sont pas des conditions d'équilibre. Ainsi, des effets cinétiques sont à prendre en compte, tels que la vitesse de croissance et l'influence de la température sur ces effets. L'énergie de surface est aussi un paramètre important ; B.A. Joyce [20] a montré que des couches d'InAs sur GaAs relaxent de manières différentes suivant l'orientation (100) ou (111) de la surface de croissance alors que la contrainte est identique. De plus ces modèles décrivent uniquement la relaxation plastique par formation de dislocations et ne tiennent pas compte de la transition 2D-3D. D'une manière générale, et pour les faibles contraintes, on admet que le modèle de Matthews sous-estime

l'épaisseur critique alors que celui de People et Bean la surestime. Nous utiliserons donc ces deux modèles uniquement comme référence, définissant un minimum et un maximum d'épaisseur critique.

1.b) La référence : InGaAs sur InP

Le système InGaAs/InP ressemble étrangement à celui que nous allons étudier (permutation des éléments V). De plus, avec GaInP/GaAs, c'est le seul système qui permet la croissance de couches contraintes en tension et en compression. Il est donc intéressant de comparer le comportement de ces deux systèmes. Plusieurs études ont été effectuées sur le comportement des couches d'InGaAs contraintes sur InP, nous rassemblons ici quelques observations.

Le comportement des alliages InGaAs contraints en compression sur InP a été résumé par M. Gendry et al. [21] et est le suivant : il existe une contrainte critique aux alentours de $\varepsilon = 2\%$ qui définit deux modes de relaxation bien différents. La croissance des alliages faiblement contraints ($\varepsilon < 2\%$) a lieu couche par couche (2D) et ils relaxent par formation de réseaux de dislocations ; la transition de mode de croissance 2D-3D n'est pas observée. Au contraire les alliages fortement contraints relaxent d'abord par formation d'îlots (croissance 3D) avant la formation de dislocations. La Figure IV- 11 représente l'évolution des épaisseurs critiques de InGaAs contraint en compression sur InP. On notera que l'épaisseur critique est fortement dépendante de la température. Un comportement identique avait été observé auparavant dans le système InGaAs sur GaAs [22-23], où la relaxation par croissance 3D est observée pour des compositions supérieures à 30% d'indium.

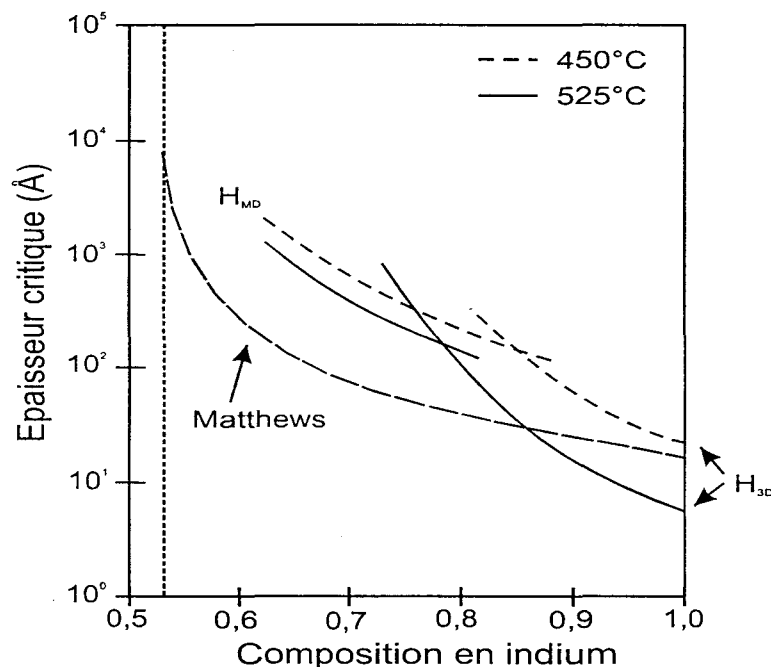


Figure IV- 11 : Variations de l'épaisseur critique de InGaAs contraint en compression sur InP [21].

Le comportement d'InGaAs en tension sur InP est plus vague. La croissance des couches se déroule tout d'abord avec le développement d'une rugosité de surface [24] puis avec la formation de "creux" (croissance 3D). La relaxation des contraintes est fortement asymétrique et est toujours plus efficace le long de $[011]$ que le long de $[0\bar{1}1]$.

1.c) L'alliage GaInP contraint

Si le système InGaAs/InP a été largement étudié, peu de données sont rapportées dans la littérature sur l'alliage GaInP contraint. M.J. Matragano et al. [25] ont étudié la relaxation de couches légèrement contrainte ($\pm 0,5\%$) de GaInP élaborées par EPVOM en utilisant la technique de double diffraction de rayons X. Ils ont montré que les contraintes relaxent de façon anisotrope et que cette anisotropie est plus prononcée pour les échantillons contraints en tension que ceux en compression. Cette anisotropie suit la direction des dislocations qui changent de $[110]$ en tension à $[1\bar{1}0]$ en compression. L. Gonzales et al. [26] ont étudié le comportement de $Ga_{1-x}In_xP$ ($0,5 < x < 0,7$) contraint en compression et épitaxié par ALMBE. Ils ont montré que ni les conditions de croissance (vitesse et température) ni le dopage n'ont une influence sur la relaxation de l'alliage.

Cette mauvaise connaissance du comportement de $Ga_{1-x}In_xP$ contraint a donc motivé notre étude. Nous l'avons étendue à toute la gamme de composition de $x = 0$ (GaP) à $x = 1$ (InP).

2 Conditions expérimentales

La croissance des échantillons a été réalisée comme suit (Figure IV- 12) : après la croissance d'une couche tampon de GaAs à 580°C , la température du substrat est diminuée pour atteindre 520°C pendant un arrêt de croissance de trois minutes. Une couche de GaInP en accord de maille (typiquement 250 \AA) est alors réalisée, en utilisant un débit de phosphine de 3 sccm. Cette couche sert à prévenir de l'effet d'un échange des éléments V lors de la commutation entre arsine et phosphine (voir Chapitre V), sur le comportement de la couche contrainte. Les flux de gallium et d'indium, déterminant la vitesse de croissance et la composition de l'alliage contraint, sont étalonnés avant croissance par oscillations RHEED sur substrat GaAs et InP. Pour les couches en compression, le flux d'indium est fixé à $0,5 \text{ mc/s}$ et la composition de l'alliage est ajustée en faisant varier le flux de gallium de $0,5$ à 0 . Au contraire, les couches en tension ont été réalisées en gardant le flux de gallium à $0,5 \text{ mc/s}$ et en ajustant le flux d'indium. De cette manière, la vitesse de croissance est d'autant plus faible que la contrainte est

forte. On s'affranchit ainsi des effets cinétiques qui tendent à augmenter l'épaisseur critique quand la vitesse de croissance augmente.

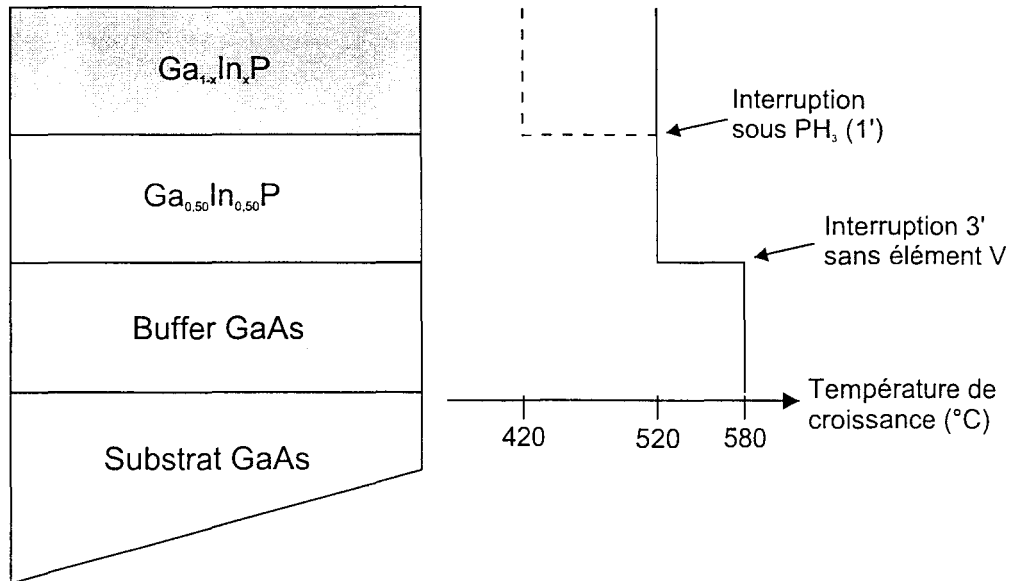


Figure IV- 12 : Structure épitaxiale des échantillons.

Nous avons enregistré les diagrammes RHEED en cours de croissance en utilisant une caméra CCD et un magnétoscope. Pour chaque composition, quatre échantillons ont été réalisés : un pour chaque température de croissance (520°C et 420°C) et pour les deux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ du diagramme de diffraction RHEED.

Deux informations ont été extraites de l'analyse des diagrammes de RHEED. La première concerne la rugosité microscopique de surface pendant la croissance et donc la transition d'un mode de croissance bidimensionnelle à un mode de croissance tridimensionnelle. Cette transition se caractérise par une brusque diminution de l'intensité de la tache spéculaire accompagnée de l'apparition de taches de Bragg synonymes d'une surface recouverte d'îlots. La deuxième information est la relaxation de la couche contrainte, déduite du changement du paramètre de maille en surface. Celui-ci est mesuré à partir de l'espacement des raies de diffraction.

3 GaInP en compression

Intéressons-nous tout d'abord aux alliages $Ga_{1-x}In_xP$ contraints en compression, c'est à dire dont la concentration en indium se situe entre $0,48 < x \leq 1$.

3.a) Observation de la transition 2D-3D

La Figure IV- 13 représente l'évolution du diagramme RHEED durant la croissance. Avant le début de la couche contrainte, la surface de GaInP en accord de maille maintenue sous flux de phosphine présente une reconstruction (2×4) où la $\times 2$ est très diffuse et a tendance à ressembler à une $\times 1$. On notera sur la $\times 2$, une légère tendance "spotty" indiquant une rugosité de surface. Après quelques monocouches de matériaux contraints, le diagramme RHEED exhibe une reconstruction fine (2×4) quelle que soit la température de croissance. Ce RHEED indique une surface de type InP et donc en enrichissement en indium de la surface.

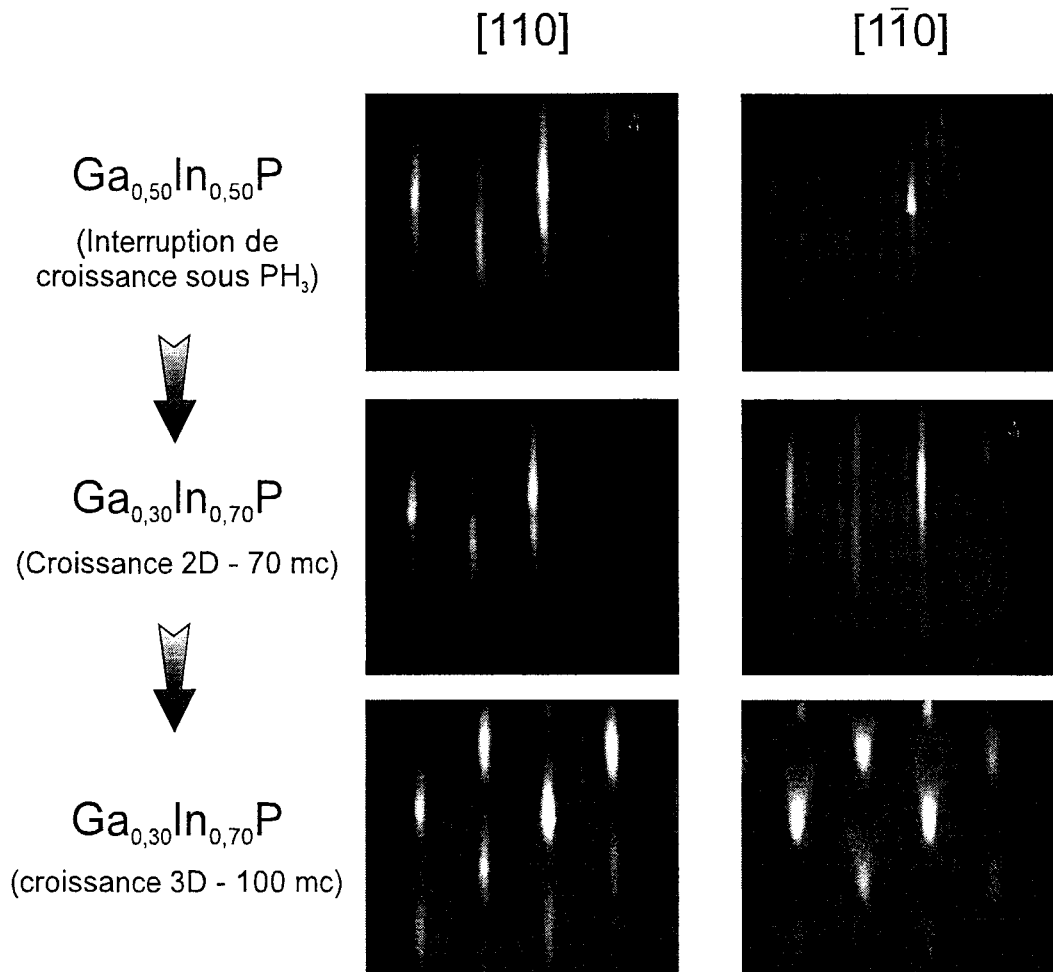


Figure IV- 13 : Evolution du diagramme RHEED durant la croissance de $Ga_{0,30}In_{0,70}P$, à $520^\circ C$.

La transition 2D-3D caractérisée par l'apparition de taches de Bragg est observée aussi bien à $420^\circ C$ qu'à $520^\circ C$, selon les deux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Selon $[110]$, les raies de diffraction sont encore visibles mais présentent des ondulations ; dans la direction $[1\bar{1}0]$, les raies de diffraction disparaissent immédiatement et font place à des points intenses puis à des chevrons. Le changement de mode de croissance est observé pour toutes les compositions en indium, c'est à dire quelle que soit la

contrainte de la couche épitaxiée. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure IV- 14 (a), l'évolution de l'intensité d'une tache de Bragg au cours de la croissance de $\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{P}$ à 420°C .

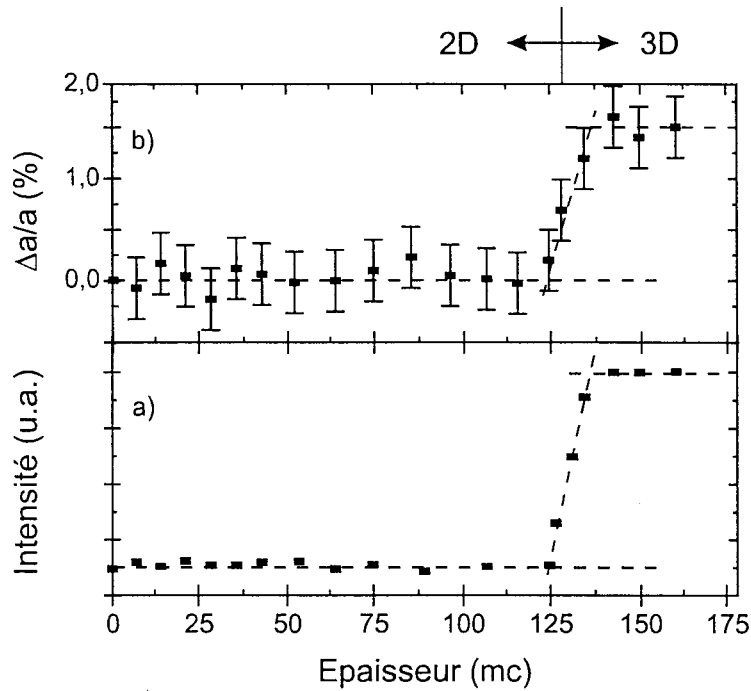


Figure IV- 14 : Evolution de l'intensité d'une tache de Bragg (a) et du désaccord de maille $\Delta a/a$ (b) d'une couche de $\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{P}$ sur GaAs, à 420°C ($v = 0,714 \text{ mc/s}$).

L'augmentation rapide de l'intensité du point 3D est parfaitement corrélée avec la relaxation du paramètre de maille en surface, déterminé directement sur le diagramme RHEED (Figure IV- 14 (b)). Celle-ci n'a été observée que dans deux cas : $\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30}\text{P}$ et InP. En effet, l'observation de la relaxation du paramètre de maille à partir du diagramme RHEED est très difficile ; nous sommes limités par la résolution de la caméra CCD. Ainsi, la distance entre raies peut dans le meilleur des cas être évaluée sur 300 à 400 pixels. Un désaccord de maille de 1% se traduit donc par une différence de position de seulement 3 à 4 pixels sur l'image numérisée. Ceci implique que les diagrammes RHEED doivent être particulièrement nets avec des raies fines et intenses, ce qui exclue toute mesure sur un diagramme diffus.

L'évolution de l'épaisseur critique H_{3D} expérimentale est représentée sur la Figure IV- 15 pour toute la gamme de composition ($0,48 < x \leq 1$). Nous y avons ajouté les deux modèles de référence de People et Matthews. L'effet de la température de croissance sur l'épaisseur critique H_{3D} déduite du graphe intensité en fonction du temps de croissance est faible. Ainsi le passage d'une température de croissance de 520°C à 420°C , n'augmente l'épaisseur critique que de 20% tout au plus, en accord avec les résultats de Gonzales et al [26]. On remarque la cassure dans l'évolution de l'épaisseur critique, aux

alentours d'une concentration en indium de 0,75. Pour des concentrations inférieures, l'épaisseur critique H_{3D} est proche du modèle de People et Bean ; au-delà, elle subit une forte diminution atteignant une décade et se retrouve en dessous du modèle de Matthews. Pour cette composition "critique" de 75% d'indium, le désaccord de maille est de $\Delta a/a = 1,96\%$. Ce changement de comportement pour une contrainte avoisinant 2% ressemble étrangement au comportement d'InGaAs contraint en compression sur InP comme nous l'avons mentionné précédemment et pour lequel les couches faiblement contraintes ($\epsilon < 2\%$) relaxent par formation de dislocations ; une cassure dans l'évolution de l'épaisseur critique est aussi observée (Figure IV- 11).

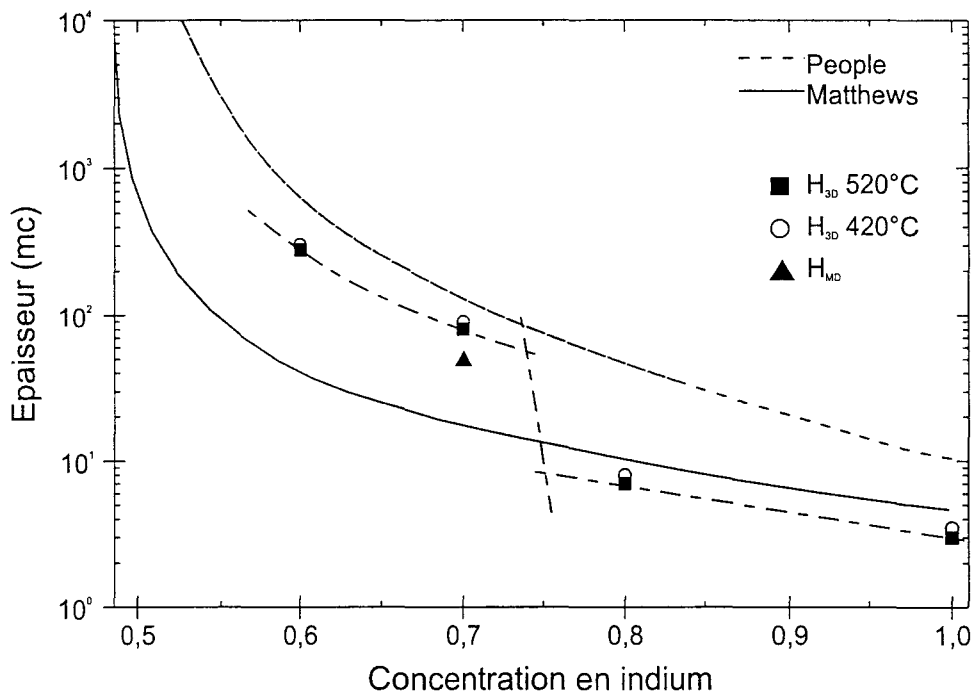


Figure IV- 15 : Variations de l'épaisseur critique associée à la transition 2D-3D (H_{3D}) à 520°C (carré) et à 420°C (cercle), et de celle associée à la relaxation (H_{MD} : triangle), lors de la croissance de GaInP contraint en compression sur GaAs.

3.b) A la recherche des dislocations

Pour vérifier la présence de dislocations dans les couches de $Ga_{1-x}In_xP$ faiblement contraintes ($x < 0,75$) nous avons utilisé la technique de photoluminescence. Il est maintenant bien établi que les dislocations agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives [27]. Nous allons donc comparer les intensités de photoluminescence de puits quantiques de différentes épaisseurs. Le matériau de puits sera $Ga_{1-x}In_xP$ contraint en compression dont la concentration en indium a été fixée à

$x = 0,70$; l'épaisseur critique attendue est donc inférieure à 100 mc. En ce qui concerne le matériau de barrière, il est préférable que celui-ci soit en accord de maille sur le substrat, pour ne pas interférer avec la croissance du matériau contraint (addition ou compensation de contrainte) et ne pas fausser la mesure de l'épaisseur critique. On évitera aussi l'utilisation d'une barrière arséniée (AlGaAs par exemple), pour s'affranchir des problèmes de commutation des éléments V aux interfaces. Une solution simple consisterait à utiliser $Ga_{0,50}In_{0,50}P$. Du point de vue de la croissance, le passage barrière-puits se fera simplement par commutation entre les deux cellules d'indium. Cependant, si l'hétérojonction $Ga_{0,50}In_{0,50}P/Ga_{0,30}In_{0,70}P$ possède un décalage de bande de conduction raisonnable (valeur estimée à $\Delta E_c = 170$ meV), le décalage de bandes de valence est très faible ($\Delta E_{v,hh} = 40$ meV). Notre choix s'est donc porté sur le matériau $Al_{0,50}In_{0,50}P$ qui possède des décalages de bandes avec $Ga_{0,30}In_{0,70}P$ plus favorables ($\Delta E_c = 300$ meV et $\Delta E_{v,hh} = 370$ meV).

Nous avons tout d'abord réalisé deux échantillons (Figure IV- 16) comportant trois puits contraints séparés par des barrières suffisamment épaisses (300 Å) pour éviter le couplage des puits et diminuer la contrainte moyenne. Le premier comporte des puits d'épaisseur 50, 75 et 100 Å ; pour le deuxième échantillon, nous avons repris le puits de 100 Å et lui avons ajouté un puits de 125 Å et un de 150 Å. Enfin, un troisième échantillon comportant un puits unique de 150 Å a été réalisé.

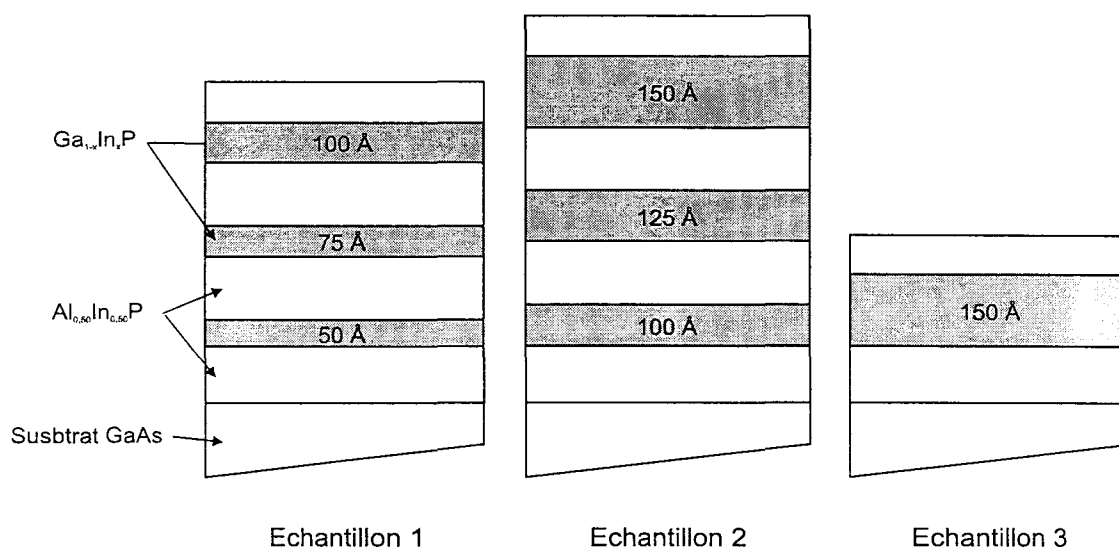


Figure IV- 16 : Schéma des structures à puits contraints de $Ga_{0,30}In_{0,70}P$ dans $Al_{0,50}In_{0,50}P$.

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées à 10K à l'aide d'un laser à argon ionisé (488 nm) et d'un photomultiplicateur à photocathode InGaAs. Les spectres sont présentés sur la Figure IV- 17.

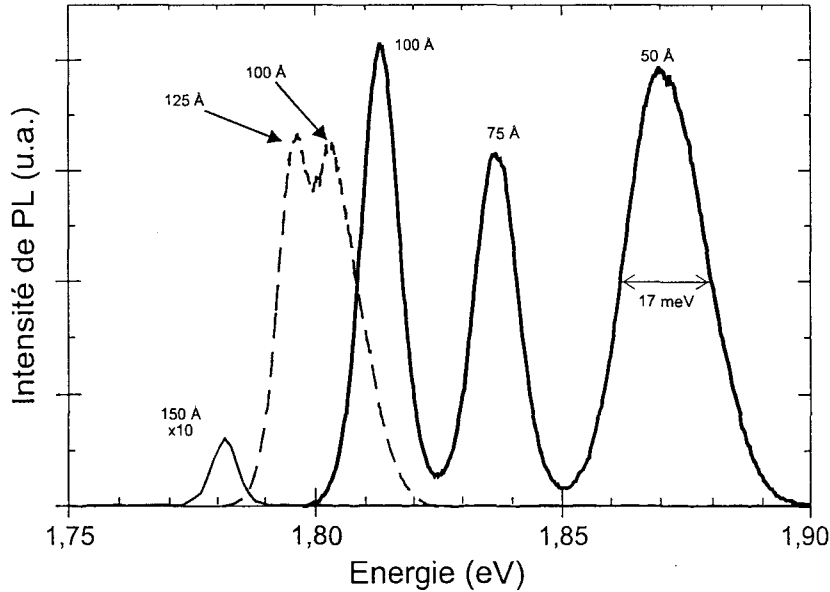


Figure IV- 17 : Spectre de photoluminescence à 10K des structures à puits contraints.

Le spectre de l'échantillon 1 présente trois pics distincts d'énergies 1,870 , 1,836 et 1,812 eV respectivement pour les puits de 50, 75 et 100 Å. Le rendement de luminescence est énorme et la luminescence rouge de l'échantillon est visible à l'œil nu même à très faible excitation (60 mW/cm² si on considère une surface d'impact du faisceau laser de 10⁻² mm²). On notera une largeur à mi-hauteur du puits de 50 Å de seulement 17 meV, caractéristique d'un puits de bonne qualité. Le deuxième échantillon (puits de 100, 125 et 150 Å) ne présente plus que deux pics d'énergies 1,802 et 1,796 eV (traits en pointillés sur la Figure IV- 17). L'exploitation de ce spectre n'est pas évidente. On peut supposer que les deux pics observés correspondent aux puits les plus fins. La différence d'énergie de 10 meV entre les puits de 100 Å de l'échantillon 1 et de celui de l'échantillon 2 est due soit à une fluctuation d'épaisseur entre les deux échantillons soit à un écart de composition. Il reste donc à vérifier que c'est bien le puits de 150 Å qui ne luminesce pas ! C'est pourquoi nous avons réalisé le troisième échantillon à puits unique de 150 Å. L'énergie de luminescence est de 1,780 eV et l'intensité de cet échantillon est 60 fois plus faible que celle des précédents, preuve de la présence de dislocations dans cet échantillon. Pour s'affranchir des fluctuations d'épaisseurs ou de compositions entre échantillons, nous avons représenté sur la Figure IV- 18 l'écart énergétique des transitions de photoluminescence entre chaque puits. Les points expérimentaux déduits des trois échantillons précédents (cercles) sont comparés à l'écart théorique calculé (trait). Ce dernier nous montre que l'énergie de PL du puits de

150 Å devrait se situer à environ 5 meV de celle du puits de 125 Å. Or expérimentalement, nous avons un écart de plus de 15 meV. La transition du puits de 150 Å est donc décalée vers les basses énergies ; cette observation va bien dans le sens d'une relaxation plastique du puits. La contrainte compressive augmente l'énergie de bande interdite de $\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{P}$ (1,765 eV contre 1,704 eV pour le matériau non contraint). La relaxation plastique a donc pour effet de diminuer le gap du puits, ce qui explique le décalage vers le rouge de la transition observée.

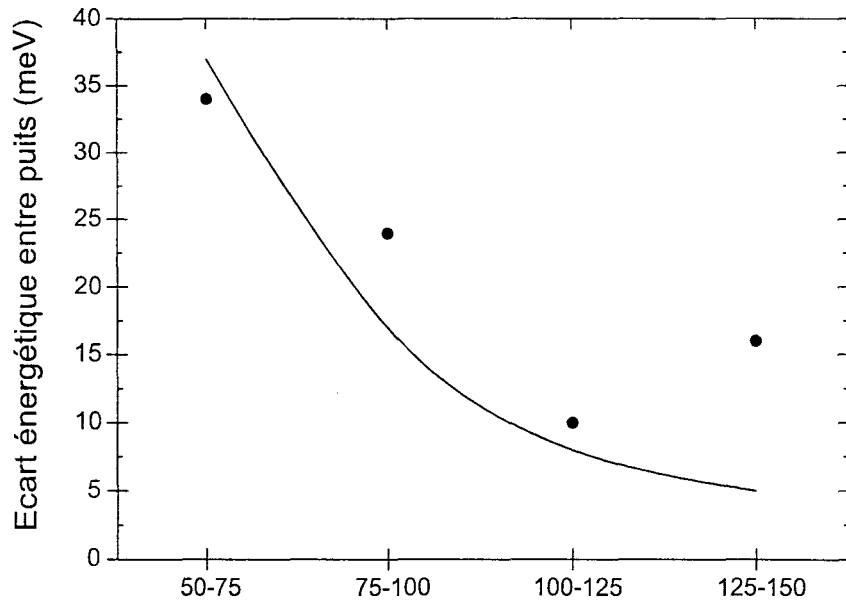


Figure IV- 18 : Ecart énergétique entre puits. Comparaison théorie - expérience.

Le taux de relaxation du puits de 150 Å a été évalué en comparant l'énergie de luminescence expérimentale à l'énergie théorique calculée pour différents taux de relaxation de la couche contrainte (Figure IV- 19).

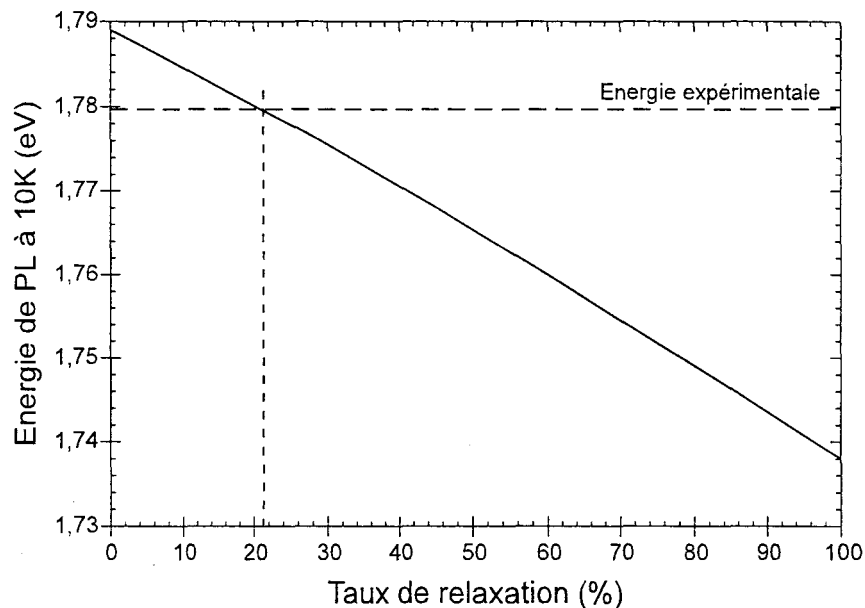


Figure IV- 19 : Evaluation du taux de relaxation du puits de $\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{P}$ de 150 Å à partir de l'énergie de photoluminescence à 10K..

Un taux de relaxation d'environ 20% est trouvé pour le puits de 150 Å de $\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{P}$. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer un taux de relaxation relativement faible : tout d'abord, l'épaisseur de 150 Å peut correspondre au début de la formation des dislocations, leurs densités étant encore faibles, elles ne peuvent relaxer qu'une partie de la couche contrainte. La deuxième hypothèse vient de la technique utilisée ; en effet, la majeure partie de l'intensité de photoluminescence mesurée peut venir de zones de matériau non encore relaxées, vu leur meilleur rendement. L'énergie du pic de photoluminescence sous-estimerait alors la relaxation moyenne.

La photoluminescence nous a donc clairement montré que le matériau $\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{P}$ contraint en compression sur GaAs relaxe par formation de dislocations (relaxation plastique) avant la transition de mode de croissance 2D-3D. L'épaisseur critique déduite (H_{MD}) est symbolisée par un triangle sur la Figure IV- 15.

4 GalnP en tension

Nous nous sommes ensuite intéressés aux alliages $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ contraints en tension, c'est à dire dont la composition x en indium se situe entre $0 \leq x < 0,48$.

4.a) Observations sur toute la gamme de composition

La Figure IV- 20 représente l'évolution des reconstructions visibles au RHEED durant la transition 2D-3D de $\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30}\text{P}$ à 420°C et 520°C. Contrairement à la compression, les diagrammes de diffraction sont ici fortement dépendants de la température de croissance. A basse température, la reconstruction est de type (3×1) ou (3×2) très diffus, vraisemblablement caractéristique d'une surface riche phosphore et l'évolution de l'intensité des taches de Bragg le long des deux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ est lente. A 520°C, le RHEED laisse apparaître une reconstruction (2×1) durant la croissance 2D. La transition 2D-3D est ici abrupte avec des taches de Bragg intenses le long de $[110]$ et des chevrons très diffus le long de $[1\bar{1}0]$.

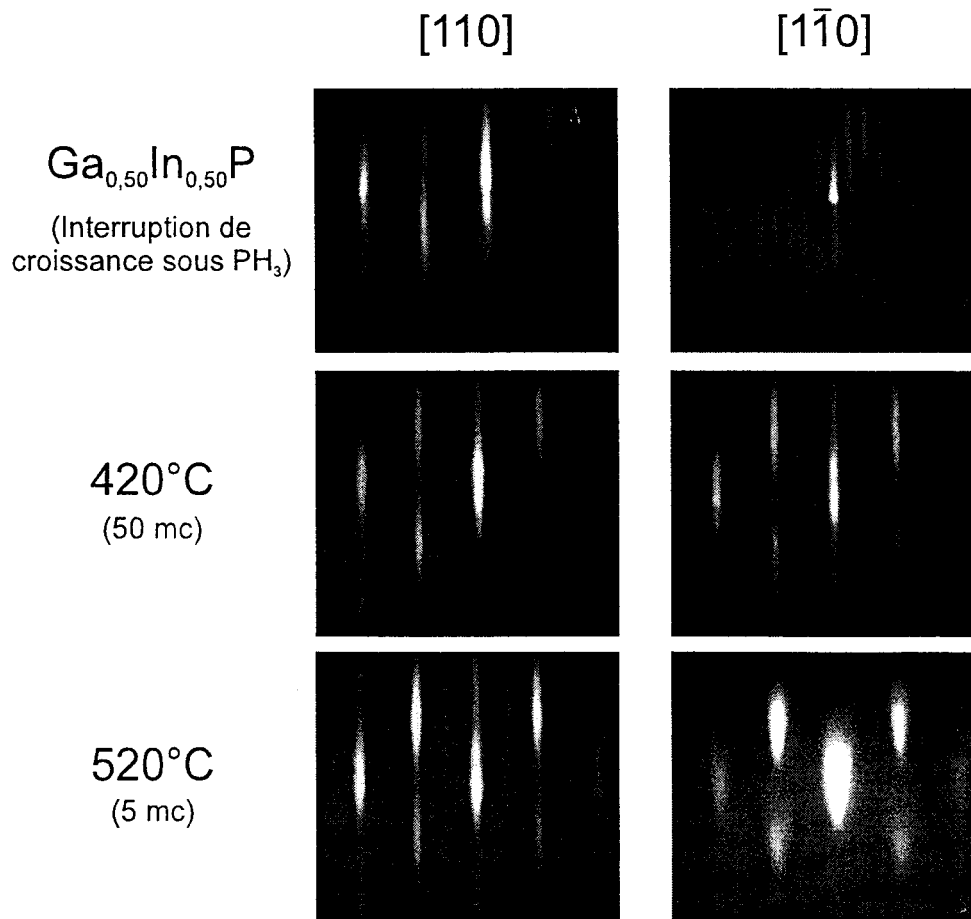


Figure IV- 20 : Evolution du diagramme RHEED de $\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30}\text{P}$ en fonction de la température de croissance.

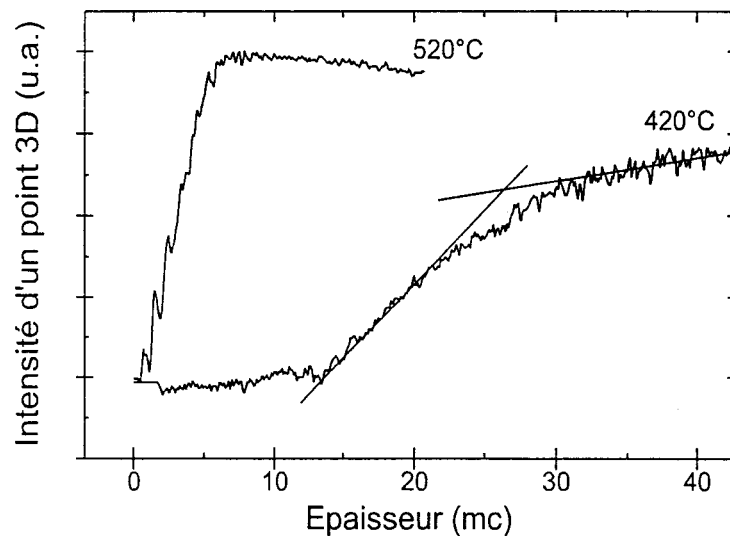


Figure IV- 21 : Evolution de l'intensité d'une tache de Bragg au cours de la croissance de $\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30}\text{P}$ à 420°C et 520°C.

La Figure IV- 21 présente l'évolution temporelle de l'intensité d'une tache de Bragg au cours de la croissance de $\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30}\text{P}$. A 520°C, celle-ci est rapide et atteint son maximum au bout de 10 secondes. A 420°C, l'intensité est constante pendant 20 secondes (croissance 2D) puis évolue

lentement vers son maximum ; cela semble indiquer le développement d'une rugosité de surface avant le passage 3D.

L'évolution de l'épaisseur critique H_{3D} déduite du RHEED en fonction de la concentration en indium de $Ga_{1-x}In_xP$ est représenté sur la Figure IV- 22. Malheureusement, la relaxation du paramètre de maille n'a pas pu être évaluée car les diagrammes RHEED sont très diffus. Il est clair que le comportement de l'alliage contraint en tension est très différent de celui en compression. A basse température, l'épaisseur critique H_{3D} a un comportement "normal" et évolue de manière continue légèrement au-dessus du modèle de Matthews.

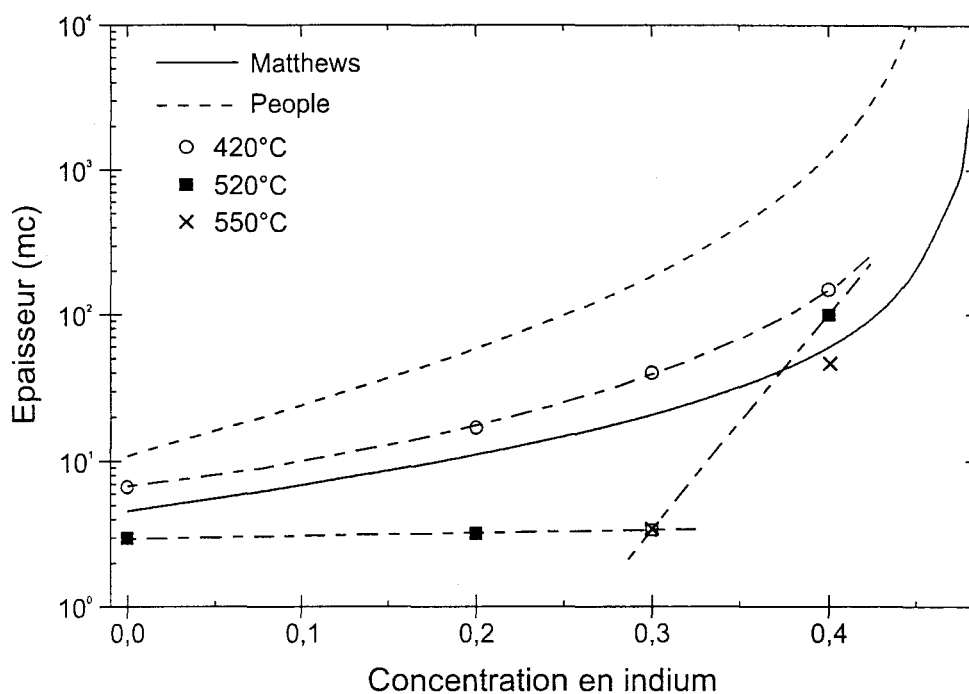


Figure IV- 22 : Variations de l'épaisseur critique associée à la transition 2D-3D (H_{3D}) à 420°C (cercles), 520°C (carrés) et 550°C (croix) lors de la croissance de GaInP contraint en tension sur GaAs.

Le comportement de l'alliage à 520°C est beaucoup plus complexe. On observe une rupture franche dans l'évolution de H_{3D} pour une composition en indium voisine de 0,35 (soit une contrainte $\varepsilon = 1\%$). Entre 40 et 30% d'indium, l'épaisseur critique chute d'un facteur 100. De plus, pour des contraintes supérieures à 1% (de $Ga_{0,70}In_{0,30}P$ à GaP), H_{3D} est indépendante de la composition et se situe à 3 monocouches. L'augmentation du flux de phosphore n'a aucun effet sur ce comportement. Les oscillations RHEED présentées sur la Figure IV- 23 confirment ce phénomène. A 420°C, une dizaine d'oscillations sont visibles sans perte notable d'intensité. A 520°C, nous observons une décroissance rapide de l'intensité de la tache spéculaire qui atteint zéro après 3 monocouches, en accord avec l'épaisseur critique H_{3D} déduite de l'intensité des taches de Bragg.

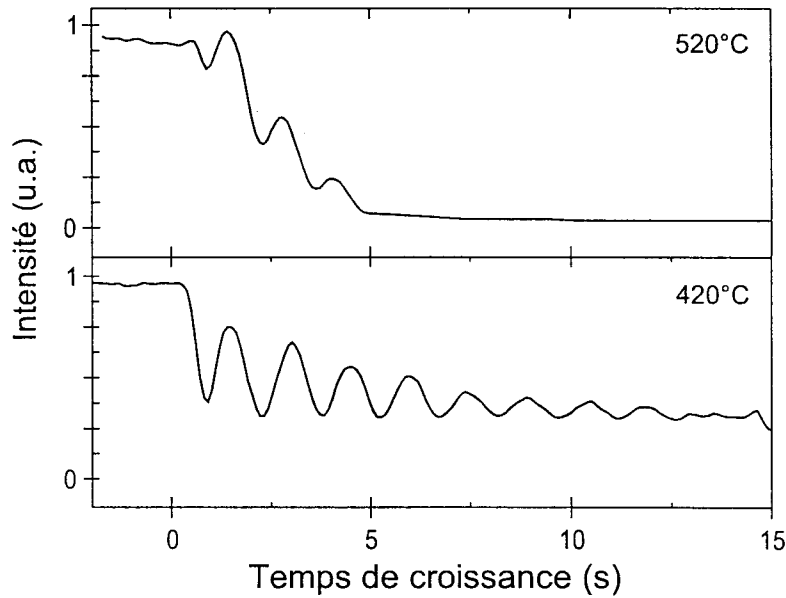


Figure IV- 23 : Evolution de l'intensité de la tache spéculaire (oscillations de RHEED) au cours de la croissance $Ga_{0,70}In_{0,30}P$ à 420°C et 520°C.

4.b) Que se passe-t-il pour $x < 0,35$?

Le comportement de GaInP contraint en tension sur GaAs et épitaxié à 520°C est pour le moins curieux. On pourrait penser à un taux de couverture en phosphore insuffisant ; cependant plus l'alliage est riche en gallium, plus il est stable en température car le Tcs de GaP est largement supérieur à 520°C. Du fait que l'épaisseur critique est indépendante de la concentration en indium de l'alliage, nous émettons l'hypothèse qu'il y a formation d'une phase riche en gallium (de type GaP). C'est cette phase qui doit limiter l'épaisseur critique. L'alliage GaInP contraint en tension sur GaAs serait donc le siège d'une séparation de phase [28]. Il faut la différencier du phénomène d'ordre présenté au Chapitre I. La séparation de phase consiste en un regroupement en amas d'atomes d'éléments III de même nature ; elle est donc fondamentalement différente du phénomène d'ordre qui correspond à un arrangement périodique à l'échelle de la maille, des atomes d'éléments III le long d'une direction cristallographique préférentielle.

La séparation de phase, aussi appelée décomposition spinodale, a été observée dans certaines conditions lors de la croissance des alliages ternaires AlInAs [29], GaInAs [30] et quaternaires GaInAsP [31] en accord de maille sur InP. Elle se présente sous la forme de modulations anisotropes de composition dont la période peut atteindre plusieurs centaines d'angströms. Il a été montré que la séparation de phase se produit en surface par décomposition de l'alliage sur le front de croissance.

L'origine de la décomposition spinodale dans un alliage ternaire provient de la répartition des atomes de nature différente qui crée des distorsions au niveau des liaisons entre atomes et donc une contrainte locale. La séparation de phase apparaît lorsque l'énergie de contrainte est plus grande pour l'alliage aléatoire que pour l'alliage démixé.

J.W. Gibbs [32] a proposé, à la fin du siècle dernier, un modèle thermodynamique simple permettant de prédire le domaine de température pour lequel un alliage est instable. On considère que la décomposition spinodale est un processus isotherme. La variation de l'énergie libre de mélange $(\Delta G)_m$ du système est :

$$(\Delta G)_m = (\Delta H)_m - T (\Delta S)_m \quad (IV- 5)$$

où T est la température (en Kelvin), $(\Delta H)_m$ est l'enthalpie de mélange et $(\Delta S)_m$ l'entropie de mélange (en Joules/mol).

En considérant l'alliage $Ga_{1-x}In_xP$ comme un mélange de binaire $(GaP)_{1-x}(InP)_x$, l'enthalpie et l'entropie de mélange s'expriment en fonction des enthalpies d'interaction des paires GaP-GaP, InP-InP et GaP-InP et de leur abondance. Si on considère l'alliage comme une solution régulière, où la répartition initiale des éléments III est aléatoire, $(\Delta H)_m$ et $(\Delta S)_m$ s'expriment simplement par des considérations statistiques [33]:

$$\begin{aligned} (\Delta H)_m &= x (1 - x) \Omega(x) \\ (\Delta S)_m &= -R (x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \end{aligned} \quad (IV- 6)$$

où x est la concentration en indium de l'alliage et R la constante des gaz parfait.

Le terme $\Omega(x)$ est appelé paramètre d'interaction, il rend compte des interactions répulsives entre les paires d'atomes de nature différente. Considérons un alliage $A_{1-x}B_x$ où B est le plus petit atome de l'alliage ; il est clair que l'incorporation d'un gros atome A dans le sous-réseau B requiert plus d'énergie que l'insertion d'un petit atome B dans une grande maille A . De ce fait, le paramètre d'interaction suit la relation : $\Omega(x=0) < \Omega(x=1)$. Pour être tout à fait correct, il faudrait tenir compte des variations du paramètre d'interaction avec la température ; manquant de données, nous avons négligé ces variations. Dans le cas de $Ga_{1-x}In_xP$, nous utilisons les valeurs définies à 800K en fonction de la concentration en indium par Wei et al [34] et représentées sur la Figure IV- 24.

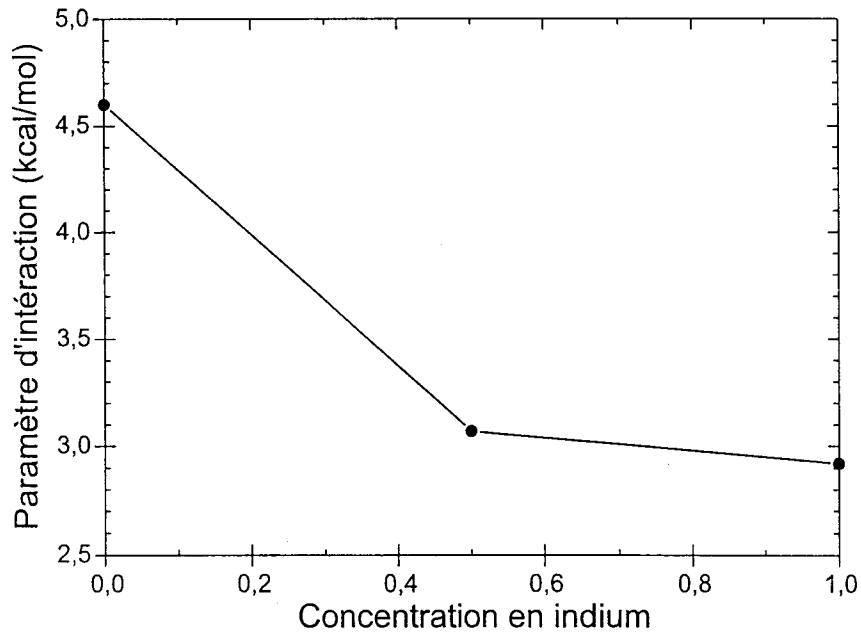


Figure IV- 24 : Paramètre d'interaction $\Omega(x)$ de $Ga_{1-x}In_xP$ (d'après [34]).

A température et pression constantes, le critère d'instabilité de l'alliage est donné par les variations de l'énergie libre de Gibbs :

$$\left(\frac{\partial^2 (\Delta G)_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} \leq 0 \quad (IV- 7)$$

Il faut aussi tenir compte de l'état de contrainte macroscopique de l'alliage. Les variations de volume qui en découlent, engendrent une force élastique qui agit comme un frein au développement de la décomposition spinodale. Cahn [35] a redéfini le critère d'instabilité de l'alliage par l'inégalité :

$$\left(\frac{\partial^2 (\Delta G)_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} \leq - \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \quad (IV- 8)$$

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et η le taux de contrainte définit par $\eta = 3 \Delta a/a$.

Pour chaque température et en utilisant les équations (IV- 5) à (IV- 8), il est donc possible de définir les compositions extrêmes correspondant à la frontière entre le domaine d'instabilité et celui de stabilité de l'alliage. Sur la Figure IV- 25 nous avons représenté ce domaine dans le cas de GaInP contraint sur GaAs. Une telle courbe est appelée "spinode". La température maximale (température critique), au-delà de laquelle l'alliage est stable quelle que soit sa composition est égale à 875K.

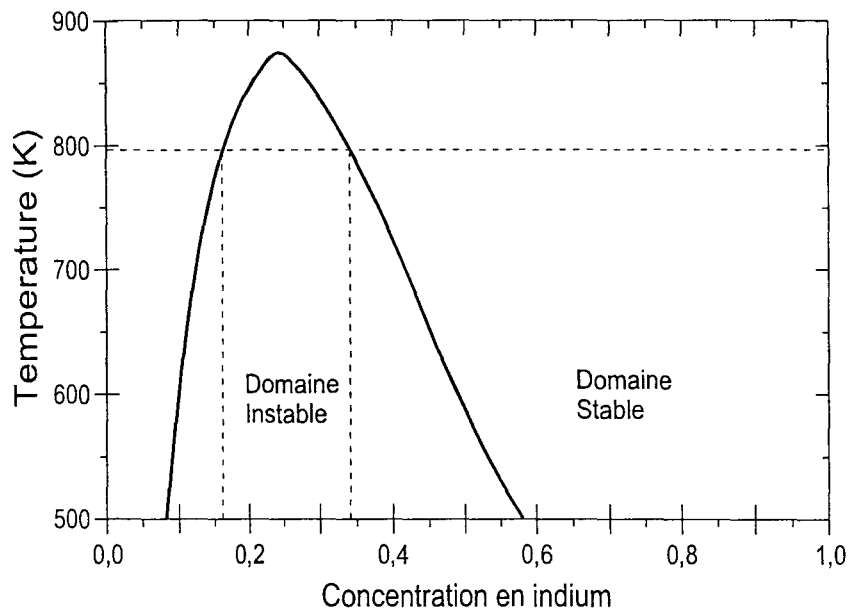


Figure IV- 25 : Domaine de décomposition spinodale de $Ga_{1-x}In_xP$ contraint sur GaAs

Les lignes en pointillés sur la Figure IV- 25 , correspondent à la température de croissance utilisée ($520^{\circ}C$) et aux compositions extrêmes de stabilité. Pour cette température, l'alliage GaInP est donc le siège de décomposition spinodale pour une gamme de composition comprise entre $0,16 \leq x \leq 0,34$. Cette dernière composition est en bon accord avec la "cassure" du comportement de l'épaisseur critique expérimentale.

Il faut rappeler que le modèle utilisé repose uniquement sur des considérations thermodynamiques. Ainsi, à la vue de la Figure IV- 25, la décomposition spinodale doit s'étendre sur une gamme plus importante de compositions si l'on baisse la température. Or, ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement à $420^{\circ}C$. A cette température, la mobilité des ad-atomes en surface est réduite et doit gêner la séparation de phase. La décomposition serait alors bloquée par des facteurs cinétiques qui ne sont pas pris en compte dans le modèle présenté. Ce modèle prévoit aussi qu'une augmentation de température réduit le domaine d'instabilité. Cependant la température critique ($\approx 600^{\circ}C$) est trop élevée pour la croissance de GaInP en EJM-SG. Une tentative a été faite en augmentant la température de croissance jusqu'à $550^{\circ}C$ (croix sur la Figure IV- 22), mais sans succès. A cette température, l'épaisseur critique de $Ga_{0,70}In_{0,30}P$ est toujours de trois monocouches.

5 En résumé

La croissance de GaInP contraint en compression et en tension sur GaAs a montré que son comportement est différent du système voisin InGaAs/InP.

En compression, la relaxation de GaInP est similaire à celle de InGaAs/InP. Pour de faibles contraintes ($\varepsilon < 2\%$), la relaxation de l'alliage se fait par formation de dislocations, alors qu'à fort désaccord de maille il relaxe par formation d'îlots et croissance 3D. Cependant, il diffère par la transition 2D-3D qui est observée dans toute la gamme de composition et par la quasi-indépendance de l'épaisseur critique H_{3D} avec la température. Récemment, la croissance de GaInP contraint en tension sur InP a été réalisée. Le comportement de ces couches est comparable à GaInP de même composition, contraint en compression sur GaAs. On observe aussi un changement de régime de relaxation au voisinage d'une contrainte de 2%. Il semble donc que pour les alliages GaInP riches en indium et à composition identique, c'est le taux de contrainte qui fixe le mode de relaxation.

En tension, nous avons émis l'hypothèse que GaInP est le siège d'une décomposition spinodale pour un désaccord de maille supérieur à 1% et une température de croissance de 520°C. A basse température, la séparation de phase est bloquée cinétiquement et l'évolution de l'épaisseur critique H_{3D} a un comportement normal. Néanmoins, la relaxation plastique de l'alliage n'a pas pu être observée.

Cette étude s'est avérée très intéressante mais par manque de temps elle n'a pas été poussée plus loin. D'autres observations devront être menées afin de valider l'hypothèse de la décomposition spinodale et de répondre à plusieurs questions. On pourra par exemple essayer de passer des échantillons en microscopie électronique en transmission (MET) afin de révéler les modulations de composition dans l'alliage ou la présence de dislocations dans GaInP contraint en tension.

C Conclusion

La croissance des matériaux phosphorés massifs en accord de maille n'a pas posé beaucoup de problèmes. Les conditions expérimentales de croissance retenues et la maîtrise de la composition permettent d'obtenir des échantillons de très bonne qualité. Les caractéristiques physiques des alliages obtenus sont conformes aux prédictions théoriques exposées aux Chapitre I et II. Les essais de dopage silicium en volume ou par plan de dopage ont mis en évidence des problèmes liés à la présence de pièges ou de centres profonds dans les matériaux riches en aluminium. On préférera donc par la suite doper dans GaInP qui ne présente pas ces inconvénients.

Nous avons abordé la croissance des alliages GaInP contraints en tension et en compression sur substrat GaAs ; on soulignera le fait que ce sujet a rarement été abordé dans la littérature. Le système GaInP/GaAs ressemble par certains cotés à son homologue InGaAs/InP lorsqu'ils sont contraints en compression. Par contre, il est complètement différent en tension ; dans ce cas et à haute température, nous avons émis l'hypothèse que l'alliage GaInP pouvait être le siège d'une décomposition spinodale. Cette étude mérite d'être poursuivie par le biais de nouvelles mesures par microscopie électronique par exemple.

Si tout s'est relativement bien passé jusqu'à présent, de gros problèmes sont apparus lorsque nous nous sommes intéressés à la réalisation d'hétérostructures GaInP/GaAs ; ceux-ci sont intimement liés à l'interface entre arséniures et phosphures, qui fera l'objet du chapitre suivant.

D Références Bibliographiques

- [1] M.B. Panish, H. Temkin, 'Gas source molecular beam epitaxy – Growth and properties of phosphorus containing III-V heterostructures', Springer series in materials science, vol. 26 (1993).
- [2] H. Sai, H. Fujikura, H. Hasegawa, 'Growth of high-quality InGaP on GaAs by GSMBE using tertiarybutylphosphine', Proceeding of the international conference on Indium Phosphide and Related Materials IPRM'97, p. 328 (1997).
- [3] J.M. Kuo, E.A. Fitzgerald, 'High quality InGaP grown by gas source molecular beam epitaxy', J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 10 n°2, p. 959 (1992).
- [4] J-F. Houé, 'Etude de la structure de bandes du système AlGaInP', DEA en Electronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, (1998).
- [5] Y. Ishitani, E. Nomoto, T. Tanka, S. Minagawa, 'The energy band alignment of X_c , Γ_c and Γ_v points in $(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P/Al_xIn_{1-x}P$ heterostructures', J. Appl. Phys., vol. 81 n°4, p. 1763 (1997).
- [6] D.P. Bour, J.R. Shealy, G.W. Wicks, W.J. Schaff, 'Optical properties of AlInP grown by organometallic vapor phase epitaxy', Appl. Phys. Lett., vol. 50 n°10, p. 615 (1987).
- [7] J.S. Nelson, E.D. Jones, S.M. Myers, D.M. Follstaedt, H.P. Hjalmarson, J.E. Schirber, R.P. Schneider, J.E. Fouquet, V.M. Robbins, K.W. Carey, 'Compositional dependence of the luminescence of $In_{0.49}(Al_yGa_{1-y})_{0.51}P$ alloys near the direct-indirect band gap crossover', Phys. Rev. B, vol. 53 n°23, p. 15893 (1996).
- [8] A. Datsi, 'Etude de la structure de bande électronique du quaternaire AlGaInP ; Etude de l'interface entre les matériaux GaAs et GaInP', DEA en Electronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, (1997).
- [9] D.J. Mowbray, O.P. Kowalski, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, J.P.R. David, 'Electronic band structure of AlGaInP grown by solid-source molecular-beam epitaxy', Appl. Phys. Lett., vol. 65 n°2, p. 213 (1994).
- [10] H.K. Yow, PA Houston, M Hopkinson, 'Conduction band discontinuities in GaInP-AlGaInP heterojunctions measured by internal photoemission', Appl Phys. Lett, vol 66 n°21, p 2852 (1995).
- [11] S. Adachi, S. Ozaki, M. Sato, K. Ohtsoka, 'Ellipsometric and thermoreflectance spectra of $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ alloys', J. Appl. Phys., vol. 79 n° 1, p. 439 (1996).
- [12] S. Froyen, A. Zunger, A. Mascarenhas, 'Polarization fields and band offsets in GaInP/GaAs and ordered/ disordered GaInP superlattices', Appl. Phys. Lett., vol. 68 n°20, p. 2852 (1996).
- [13] T-Y. Seong, J-J. yang, M.Y. Ryu, J-I. Song, P.W. Yu, 'Structural and optical properties of GaInP layers grown by chemical beam epitaxy', J. Elect. Materials, vol. 27 n°5, p. 409 (1998).
- [14] J. Mäkinen, T. Laine, J. Partnen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, K. Tappura, T. Hakkarainen, H. Asonen, M. Pessa, J.P. Kauppinen, K. Vääntinen, M.A. Paalanen, J. Likonen, 'Donors levels and the

microscopic structure of the DX center in n-type Si-doped AlGaInP grown by molecular beam epitaxy, Phys. Rev. B., vol. 53 n° 12, p. 7851 (1996).

[15] K. Okamoto, H. Koizumi, K. Yamagoshi, 'DX centers in Si-doped AlGaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition', J. Appl. Phys., vol. 68 n°4, p. 1669 (1990).

[16] voir par exemple : C. Herbeaux, 'Etude par microscopie électronique en transmission des défauts structuraux induits par les contraintes dans les hétérostructures GaInAs/InP et GaInAs/GaAs', Thèse en Science des Matériaux de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1990).

[17] R. People, J.C. Bean, Appl. Phys. Lett., vol. 47, p. 322 (1985).

[18] J.W. Matthews, A.E. Blakesley, 'Defects in epitaxial multilayers', J. Cryst. Growth, vol. 27, p. 118 (1974).

[19] J.W. Matthews, J. Vac. Sci. Technol., vol. 12, p. 126 (1975).

[20] B.A. Joyce, 'In-situ studies of semiconductor growth by molecular beam epitaxy', Proc. Tenth International Conference on MBE, Cannes, p. 40 (1998).

[21] M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli, G. Hollinger, C. Miozzi, M. Pitaval, 'Growth modes and relaxation mechanisms of strained InGaAs layers grown on InP (001)', J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 10 n°4, p. 1829 (1992).

[22] S. Guha, A. Madhukar, K. Rajkumar, 'Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained InGaAs on GaAs (001)', Appl. Phys. Lett., vol. 57 n°20, p. 2110 (1990).

[23] B. Elman, E.S. Koteles, P. Melman, C. Jagannath, J. Lee, D. Dugger, 'In situ measurements of critical thickness and optical studies of InGaAs quantum wells grown on GaAs substrates', Appl. Phys. Lett., vol. 55 n°16, p. 1659 (1989).

[24] A. Dieguez, A. Vilà, A. Cornet, S.A. Clark, D.I. Westwood, J.R. Morante, 'Defects, surface roughening, and anisotropy on the tensile InGaAs/InP system', J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 15 n°3, p. 687 (1997).

[25] M.J. Matragano, D.G. Ast, J.R. Shealy, V. Krishnamoorthy, 'Anisotropic strain relaxation of GaInP epitaxial layers in compression and tension', J. Appl. Phys, vol. 79 n° 11, p. 8371 (1996).

[26] L. Gonzales, Y. Gonzales, G. Aragon, M.J. Castro, M.L. Dotor, D.J. Dunstan, 'Relaxation behavior of undoped $In_xGa_{1-x}P$ ($0.5 < x < 0.7$) grown on GaAs by atomic layer molecular beam epitaxy', J. Appl. Phys., vol. 80 n° 6, p. 3327 (1996).

[27] B. Elman, E.S. Koteles, P. Melman, C. Jagannath, J. Lee, D. Dugger, 'In-situ measurements of critical layer thickness and optical studies of InGaAs quantum wells grown on GaAs substrates', Appl. Phys. Lett., vol. 55 n°16, p. 1659 (1989).

[28] J.W. Cahn, 'Spinodal decomposition', Transactions Of The Metallurgical Society Of Aime, vol. 242, p. 166 (1968).

-
- [29] M. Oustric, 'Défauts et séparation de phase dans $AlInAs$ préparé par épitaxie par jets moléculaires – influence sur les propriétés électriques', Thèse en Science des Matériaux et des Surfaces de l'Ecole Centrale de Lyon (1996).
- [30] P. Charsley, R.S. Deol, 'Observations of long wavelength microstructures in $GaInAs$ grown by MOCVD', J. Cryst. Growth, vol. 74, p. 663 (1986).
- [31] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H. Launois, 'Composition modulation in liquid phase epitaxial $InGaAsP$ lattice matched to InP substrates', Appl. Phys. Lett., vol. 40 n°11, p. 693 (1982).
- [32] J.W. Gibbs, 'The scientific paper of J. William Gibbs', p. 105 (1961).
- [33] Y. Quéré, 'Physique des Matériaux', Edition Ellipses, Paris (1988).
- [34] S.H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger, 'First principles calculation of temperature-composition phase diagrams of semiconductor alloys', Phys. Rev. B, vol. 41 n°12, p. 8240 (1990).
- [35] J.W. Cahn, 'On spinodal decomposition', Acta Metallurgica, vol. 9, p. 795 (1961).

CHAPITRE V

LES INTERFACES ARSENIURES- PHOSPHURES

Nous présentons tout d'abord les résultats expérimentaux qui mettent clairement en évidence les problèmes aux interfaces. Ils ont débouché sur une première tentative de modélisation des interfaces GaAs/GaInP. Dans un deuxième temps, l'utilisation de la spectroscopie de photo-électrons, nous permet de définir plus précisément le profil des éléments V aux interfaces. Nous proposons alors une séquence de commutation optimisée pour minimiser ces problèmes.

Sommaire du Chapitre V

A	Introduction.....	157
B	Mise en évidence des problèmes aux interfaces et premier modèle	160
1	Dans les puits quantiques	160
1.a)	Les premiers puits GaInP/GaAs.....	160
1.b)	Un regard sur chaque interface	163
2	Observations au RHEED.....	164
2.a)	Surface de GaAs sous flux de phosphore	165
2.b)	Surface de GaInP sous flux d'arsenic	166
3	Un premier modèle d'interface	167
4	Conclusion	170
C	Analyse de l'interface GaAs-GaInP par XPS	171
1	Mise en évidence de la présence d'arsenic dans GaInP	171
1.a)	Analyse XPS	171
1.b)	Discussion.....	173
2	Profil de composition à l'interface GaAs-GaInP	173
3	Optimisation des commutations.....	175
4	Conclusion	179
D	Conclusion.....	181
E	Références Bibliographiques	182

A Introduction

L'obtention d'interfaces abruptes entre semi-conducteurs III-V en EJM est principalement limitée par des phénomènes d'interactions entre atomes en surface. Pour les hétérostructures possédant des éléments V identiques, l'élargissement de l'interface est causée par la ségrégation des éléments III. La ségrégation consiste en un échange entre les différents éléments III de manière à faire remonter en surface l'élément le plus faiblement lié ; elle se traduit donc par une composition de surface différente de celle du volume. Elle dépend fortement des facteurs cinétiques de la croissance ; ainsi, une baisse de la température de croissance réduit la ségrégation.

Dans le cas d'hétérostructures nécessitant un changement d'anions et de cations, comme c'est le cas pour GaInP/GaAs, outre les phénomènes de ségrégation des éléments III qui restent actifs, il vient s'y ajouter l'interaction entre l'arsenic et le phosphore. De nombreuses études rapportent l'optimisation des procédures de croissance (commutation des flux, arrêt de croissance, purge) pour obtenir des interfaces abruptes dans les systèmes GaInAs/InP [1-2], GaInP/GaAs et AlInP/GaAs [3-4]. Pour le premier système, il ressort de ces études que le temps de la commutation entre l'arsenic et le phosphore doit être court pour obtenir des interfaces abruptes.

Dans le cas des deux autres systèmes, la situation est beaucoup moins claire. Les premières études sur des puits quantiques GaInP/GaAs ne mettent pas en évidence l'existence d'interdiffusion As/P [5-6]. Néanmoins, les valeurs d'énergies obtenues sont généralement différentes de celles calculées théoriquement et pour une même épaisseur de puits, elles s'étendent sur une large gamme d'énergie pouvant atteindre 100 meV [5-9] (Figure V- 1). L'effet mis en cause est souvent une ségrégation de l'indium de la barrière vers le puits [8-10-11]. Cependant plusieurs résultats expérimentaux confirment l'interdiffusion de l'arsenic et du phosphore aux interfaces. Nittono et al. [12] en réalisant des puits quantiques asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP, montrent que l'interdiffusion As/P concerne majoritairement l'interface GaAs sur GaInP ; elle est responsable de l'apparition d'une transition intense d'énergie inférieure à celle du GaAs (appelée "*Q-line*"), à la place de celle du puits. Par des mesures de diffraction X [13], ils en déduisent la présence d'une couche d'interface du type $\text{In}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}$, c'est à dire d'une région dans la barrière où tous les atomes de phosphore ont été remplacés par de l'arsenic.

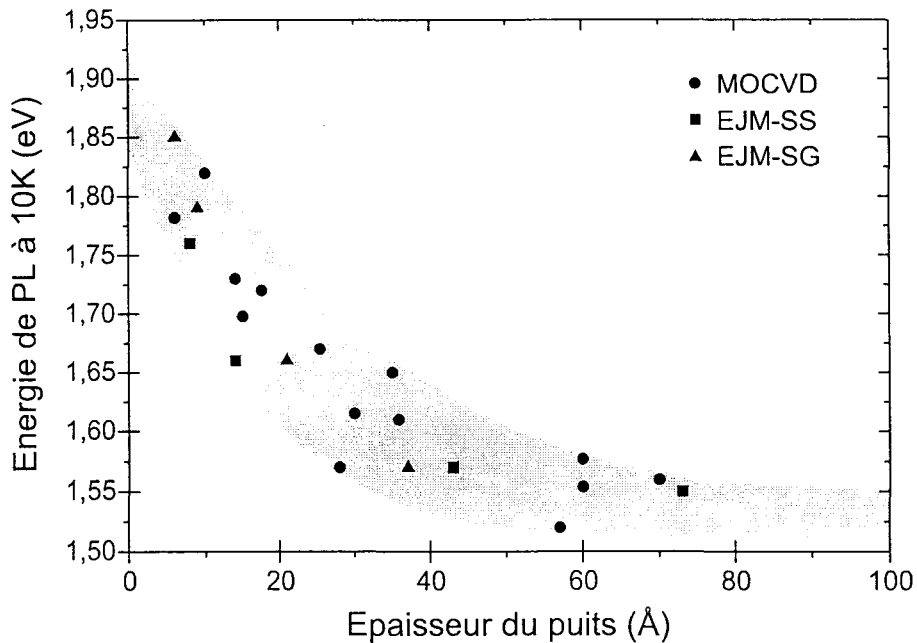


Figure V- 1 : Dispersion des énergies de photoluminescence à 10K de puits quantiques GaInP/GaAs/GaInP. (Résultats publiés dans la littérature pour diverses techniques de croissance).

D'autres résultats expérimentaux de photoluminescence ou de diffraction X montrent l'existence d'une interdiffusion As/P aussi bien à l'interface GaInP sur GaAs qu'à son inverse [14], avec la formation de zones contraintes respectivement de $\text{GaAs}_{0,50}\text{P}_{0,50}$ et de $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}_{0,50}\text{P}_{0,50}$ s'étendant sur 1 à 5 monocouches. Ces résultats sont en accord avec les observations au RHEED de surface de GaAs sous flux de phosphore et de surface de GaInP sous flux d'arsenic. Selon la littérature, l'évolution d'une surface de GaInP sous flux d'arsenic est lente [15] ; elle se traduit sur le diagramme RHEED, tout d'abord par élargissement des raies de diffraction puis par l'apparition de points au bout de plusieurs minutes à 500°C, indiquant l'apparition d'îlots de type GaInAs ou InAs à la surface. Cela est probablement dû à la ré-évaporation des atomes de phosphore de GaInP ($T_{cs} < 500^\circ\text{C}$) et à leur remplacement par des atomes d'arsenic. Cet échange As-P a aussi été observé sur des surfaces d'InP sous flux d'As₄ [16]. Il a été montré que 90 à 95% des atomes de phosphore peuvent être échangés sur une profondeur pouvant atteindre 5 monocouches pour des temps d'exposition longs. De la même manière, l'interaction d'un flux de phosphore avec une surface de GaAs induit la formation lente d'une couche de GaP en surface (1 mc) [17].

Deux phénomènes peuvent être invoqués : le premier extrinsèque, souvent appelé "effet mémoire", est lié à l'incorporation de l'élément V résiduel dans la couche suivante ; ainsi, l'arsenic résiduel de la croissance de GaAs peut facilement être incorporé lors du début de la croissance de GaInP, car son coefficient d'incorporation est nettement supérieur à celui du phosphore. Il y a aussi un problème lié à l'utilisation des gaz et d'un craqueur. Si, avec des sources solides, la commutation des

flux atomiques est quasi-idéale grâce à l'ouverture et à la fermeture de caches mécaniques ; la commutation des flux avec des sources gazeuses est plus problématique car elle est réalisée en amont du craqueur. Ainsi, des éléments V résiduels peuvent être encore présents dans la cellule lors de la commutation, induisant ici aussi un mélange des espèces. L'effet mémoire peut être évité en réalisant des interruptions de croissance longues aux interfaces afin d'éliminer les éléments résiduels. Le second, intrinsèque, est l'échange des éléments V compte tenu de la différence des énergies des liaisons Ga-P et Ga-As [2]. Les énergies des liaisons In-As et In-P sont très proches (respectivement 48,0 et 47,3 kcal/mol). Par contre l'énergie de la liaison de Ga-P (54,9 kcal/mol) est nettement supérieure à celle de Ga-As (50,1 kcal/mol). Ainsi, il est moins facile de casser une liaison Ga-P qu'une liaison Ga-As. Les atomes de gallium forment plutôt des liaisons avec du phosphore qu'avec de l'arsenic, induisant une substitution des atomes d'arsenic par des atomes de phosphore.

Les séquences de commutations relevées dans la littérature pour obtenir des interfaces abruptes utilisent généralement des expositions longues des surfaces de GaAs et de GaInP à des flux de phosphore et d'arsenic, expositions qui peuvent atteindre plusieurs minutes pour certains auteurs [3-4-18]. Ceci va à l'encontre des observations RHEED qui tendraient à minimiser les temps d'exposition pour éviter l'incorporation d'arsenic ou de phosphore. Les phénomènes de ségrégation et/ou d'interdiffusion aux interfaces GaInP/GaAs et AlInP/GaAs ne sont donc pas clairs et dépendent généralement des conditions expérimentales utilisées (type de machine, commutation aux interfaces ...). Cela souligne la difficulté de séparer les effets expérimentaux (extrinsèques), des effets intrinsèques aux matériaux quant à leur implication sur la qualité des interfaces.

Dès la réalisation des premières hétérostructures GaInP/GaAs nous avons été confrontés à ce problème. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons tout d'abord les résultats expérimentaux qui mettent en évidence les problèmes aux interfaces et qui ont débouché sur une première tentative de modèle des interfaces As/P. Par la suite, l'utilisation de la spectroscopie de photo-électrons, technique de caractérisation sensible aux différents éléments chimiques, nous a permis de définir plus précisément le profil de composition aux interfaces. Nous proposons alors une séquence de commutation optimisée pour minimiser ces problèmes.

B Mise en évidence des problèmes aux interfaces et premier modèle

Nous présentons, ici, les différents résultats expérimentaux qui mettent en évidence les problèmes aux interfaces. Nous montrons leurs conséquences sur la réalisation de puits quantiques GaInP/GaAs/GaInP. L'étude de chaque interface est réalisée par l'utilisation de structures asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP. Ces résultats ainsi que des observations au RHEED de la surface de GaAs sous flux de phosphore et de la surface de GaInP sous flux d'arsenic, nous permettent d'établir un premier profil "grossier" de composition aux interfaces.

1 Dans les puits quantiques

1.a) Les premiers puits GaInP/GaAs

Nous avons réalisé des simples et des doubles puits quantiques GaInP/GaAs/GaInP, dont la structure est schématisée sur la Figure V- 2. Après la désoxydation du substrat GaAs semi-isolant à 660°C, une couche tampon (buffer) de 2500 Å de GaAs est réalisée à 580°C. La croissance est alors interrompue et la température du substrat diminuée jusqu'à 520°C, température de croissance des structures GaInP/GaAs. L'échantillon 1 se compose d'un puits unique de GaAs de 19 monocouches (54 Å) intercalé entre des barrières épaisses de GaInP (1000 Å). Le numéro 2 possède deux puits de 19 et 9 monocouches ; les barrières ont été réduites à 500 Å en début et fin de structure, 200 Å de GaInP séparent les deux puits. Enfin l'échantillon 3 est identique au précédent mais toutes les barrières ont une épaisseur de 1000 Å.

Les commutations aux interfaces As/P ont été choisies de manière à minimiser les arrêts de croissance tout en évitant d'envoyer en même temps arsenic et phosphore. Elles sont réalisées comme suit (Figure V- 3) :

- A l'interface GaAs/GaInP : arrêt de croissance d'une seconde (Ga, In et P fermés), flux d'arsenic (débit AsH₃=1,5 sccm) pendant 1 seconde, puis croissance de GaAs.
- A l'interface GaInP/GaAs : arrêt de croissance (gallium fermé et arsine coupée), la surface de l'échantillon est alors maintenue une seconde sans élément V, puis la ligne de phosphine (débit 3,5 sccm) est ouverte pendant une seconde avant d'envoyer les éléments III (Ga et In).

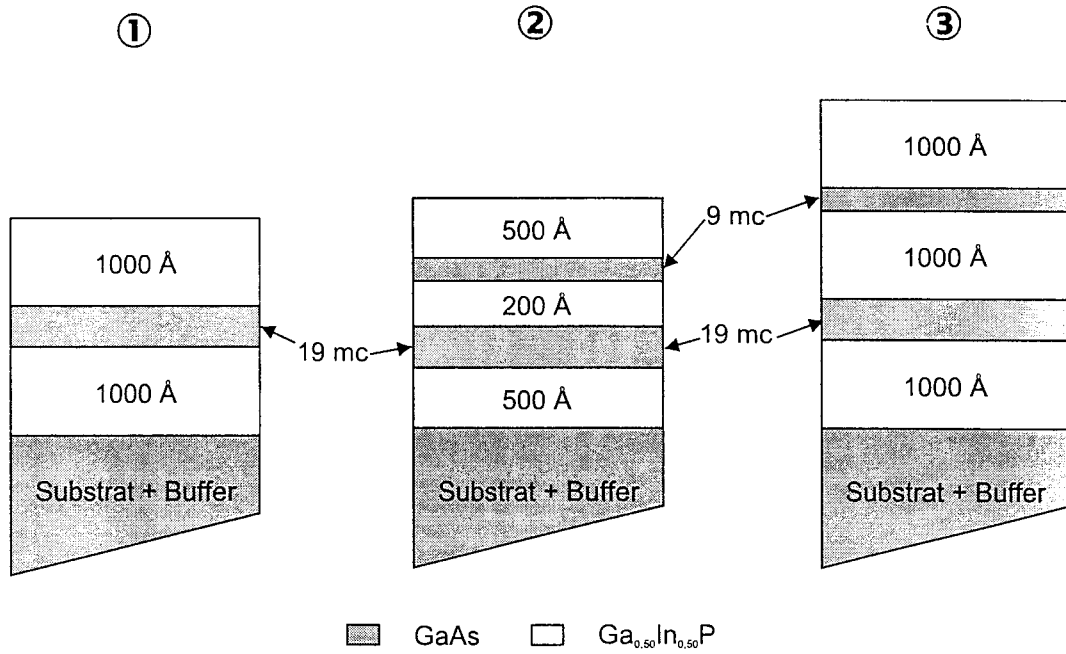


Figure V- 2 : Structures épitaxiales des puits quantiques GaInP/GaAs/GaInP.

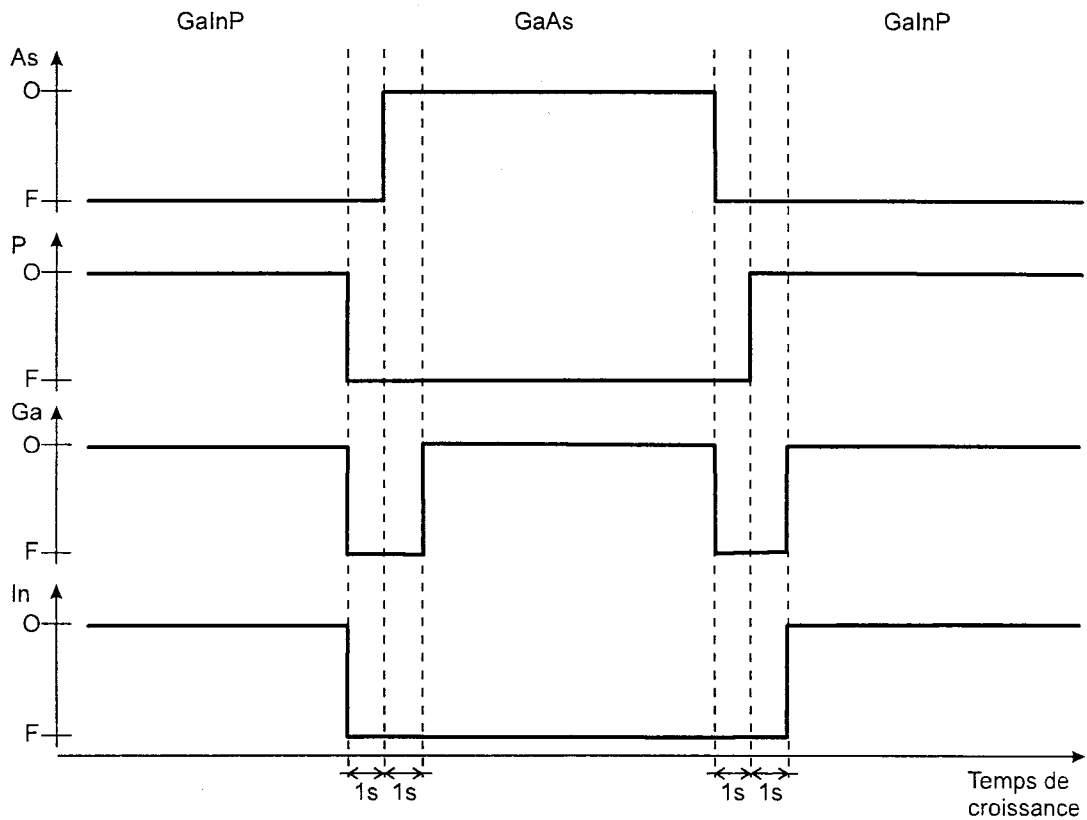


Figure V- 3 : Séquence de commutation des éléments III et V aux interfaces GaInP/GaAs.

Les échantillons ont été caractérisés par photoluminescence à 10K (puissance d'excitation : 240 mW/cm²). La Figure V- 4 représente les spectres obtenus sur les trois échantillons. Les énergies de transition observées sont comparées aux valeurs calculées par notre logiciel "puits-quantiques" en tenant compte d'une énergie de liaison constante de l'exciton de 10 meV. Elles sont symbolisées par les traits en pointillés et valent respectivement 1,58 et 1,66 eV pour les puits de 19 et 9 monocouches.

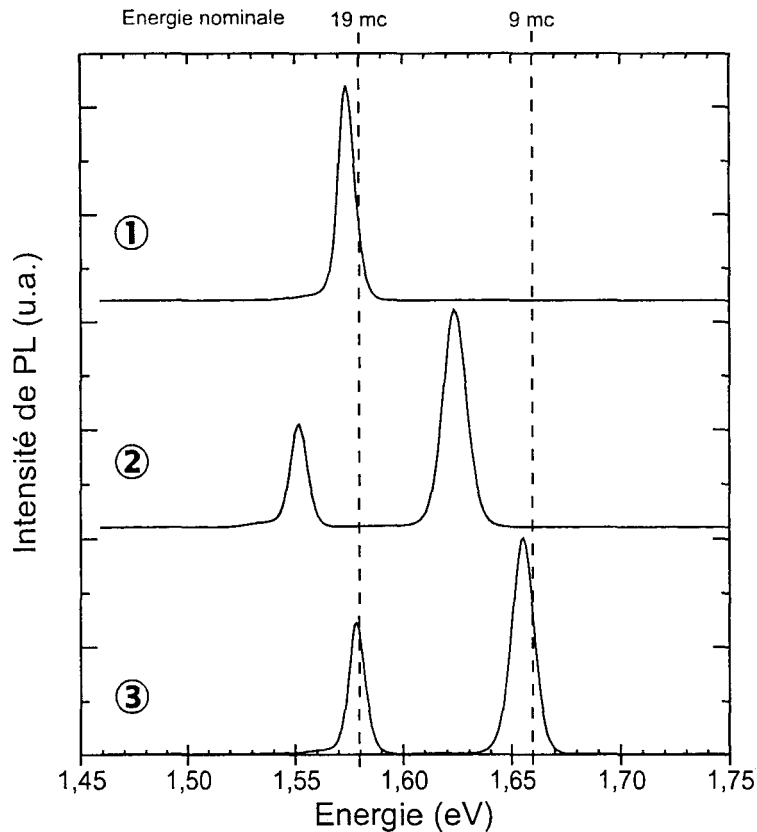


Figure V- 4 : Spectres de photoluminescence à 10K des structures simples et double puits GaInP/GaAs/GaInP.

L'échantillon 1 présente une raie fine, d'une largeur à mi-hauteur de 9 meV et d'une énergie en accord avec le calcul. La situation se complique rapidement au regard du spectre de l'échantillon 2. Si les largeurs à mi-hauteur des raies restent faibles (10 meV et 15 meV), on observe un violent décalage vers les basses énergies des transitions des deux puits. Ces décalages sont d'environ 30 meV pour les deux puits, ce qui est beaucoup trop important pour mettre en cause une fluctuation d'épaisseur des puits. Un couplage électronique peut induire un décalage vers le rouge des transitions, cependant la barrière entre les puits est suffisamment épaisse (200 Å) pour rendre ce phénomène négligeable. Cela semble d'autant plus curieux qu'une augmentation à 1000 Å de l'épaisseur des barrières GaInP (échantillon 3) permet de retrouver l'accord avec le calcul.

Comment expliquer que l'échantillon à puits unique est apparemment bon, alors qu'avec deux puits la situation se dégrade ? Cette situation nous a interrogé pendant un long moment. Sa complexité vient du fait qu'il y a dans ces échantillons deux interfaces As/P, à savoir GaAs sur GaInP et GaInP sur GaAs, qui peuvent être le siège d'effets différents et pouvant se compenser plus ou moins. Un début de compréhension est alors venu lorsque nous avons décidé de traiter séparément chaque interface.

1.b) Un regard sur chaque interface

Afin de pouvoir étudier séparément chaque interface, nous avons réalisé des structures à puits quantiques asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP, en supposant que les interfaces AlGaAs/GaAs directes et indirectes sont quasi-parfaites. La structure des échantillons à puits unique de 19 monocouches est représentée schématiquement sur la Figure V- 5. La température de croissance de la structure quantique est gardée constante à 520°C pour le puits et les barrières. Les séquences de commutation As/P aux interfaces sont identiques aux précédentes.

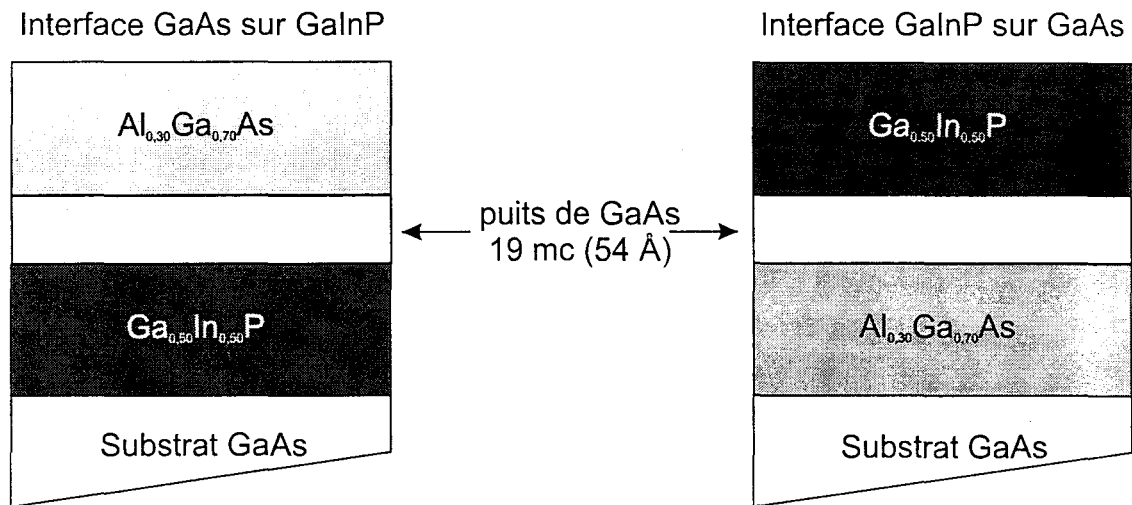


Figure V- 5 : Structure des puits quantiques asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP.

Les spectres de photoluminescence à 10K obtenus, sont représentés sur la Figure V- 6. Alors que les deux structures sont électroniquement parlant identiques, l'allure et la position des raies sont fortement différentes. Comme précédemment, nous comparerons les transitions observées à la valeur prédite par le calcul ($\approx 1,59$ eV). Ainsi, les positions des raies des deux échantillons ne sont pas en accord avec le calcul. La transition de l'échantillon comportant l'interface GaAs sur GaInP est trouvée décalée de plus de 20 meV vers les hautes énergies (décalage vers le bleu). Au contraire, l'autre interface, GaInP sur GaAs, cause un décalage de plus de 25 meV vers les basses énergies (décalage vers le rouge). Dans les deux cas, on ne peut pas mettre en cause une différence d'épaisseur du puits ; cela

correspondrait à une différence de près de 10 monocouches entre les deux puits, ce qui est bien au delà des aléas expérimentaux (rappelons que les vitesses sont mesurées préalablement à la croissance par oscillations RHEED).

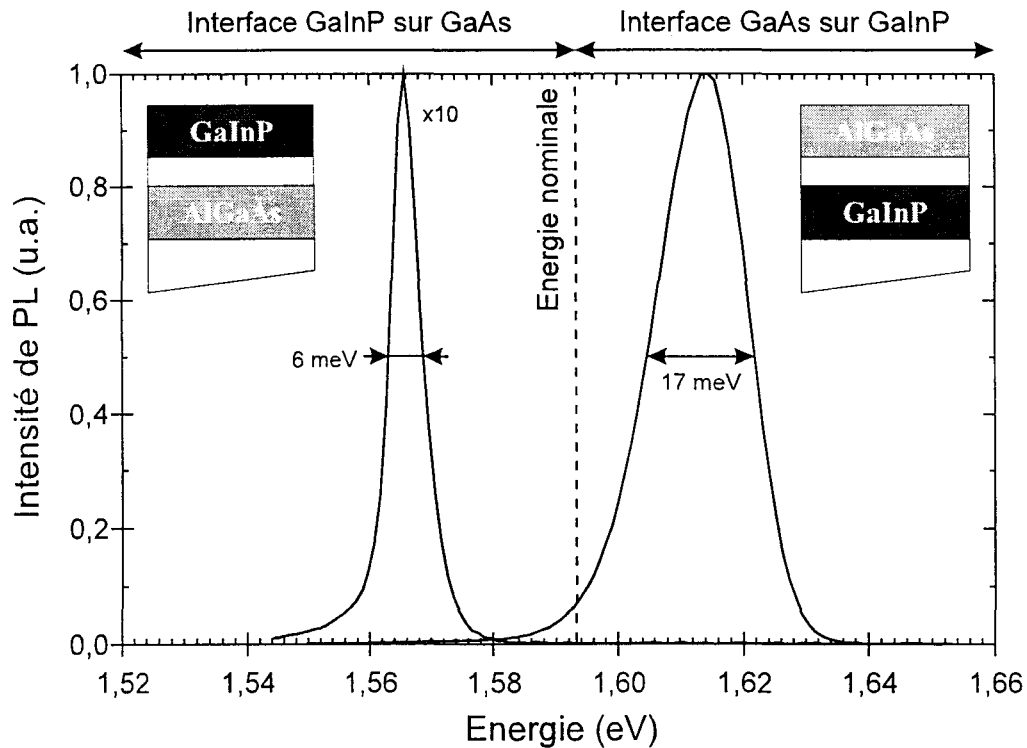


Figure V- 6 : Spectres de photoluminescence à 10K des puits quantiques asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP.

L'allure des pics est aussi fortement différente. Le pic associé à l'interface GaAs sur GaInP possède une largeur à mi-hauteur trois fois plus importante que celle de l'interface GaInP sur GaAs (respectivement 17 meV et 6 meV) ce qui indique une rugosité d'interface importante. Par contre, son intensité est dix fois supérieure ; cette baisse d'intensité peut être expliquée par une fuite systématique des électrons vers la surface car la discontinuité de bandes de conduction entre GaInP et GaAs est faible.

2 Observations au RHEED

Toujours pour mettre en évidence les problèmes aux interfaces, nous avons étudié au RHEED l'évolution de la surface de GaAs sous flux de phosphore et de celle de GaInP sous flux d'arsenic.

2.a) Surface de GaAs sous flux de phosphore

Le comportement au RHEED d'une surface de GaAs à 520°C sous flux de phosphore a été observé par O. Dehaese [19]. La Figure V- 7 présente les diagrammes RHEED le long des directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, d'une surface de GaAs soumise à un flux de phosphore (débit de $\text{PH}_3 = 1 \text{ sccm}$) pour des temps d'exposition de 0, 75 et 600 secondes.

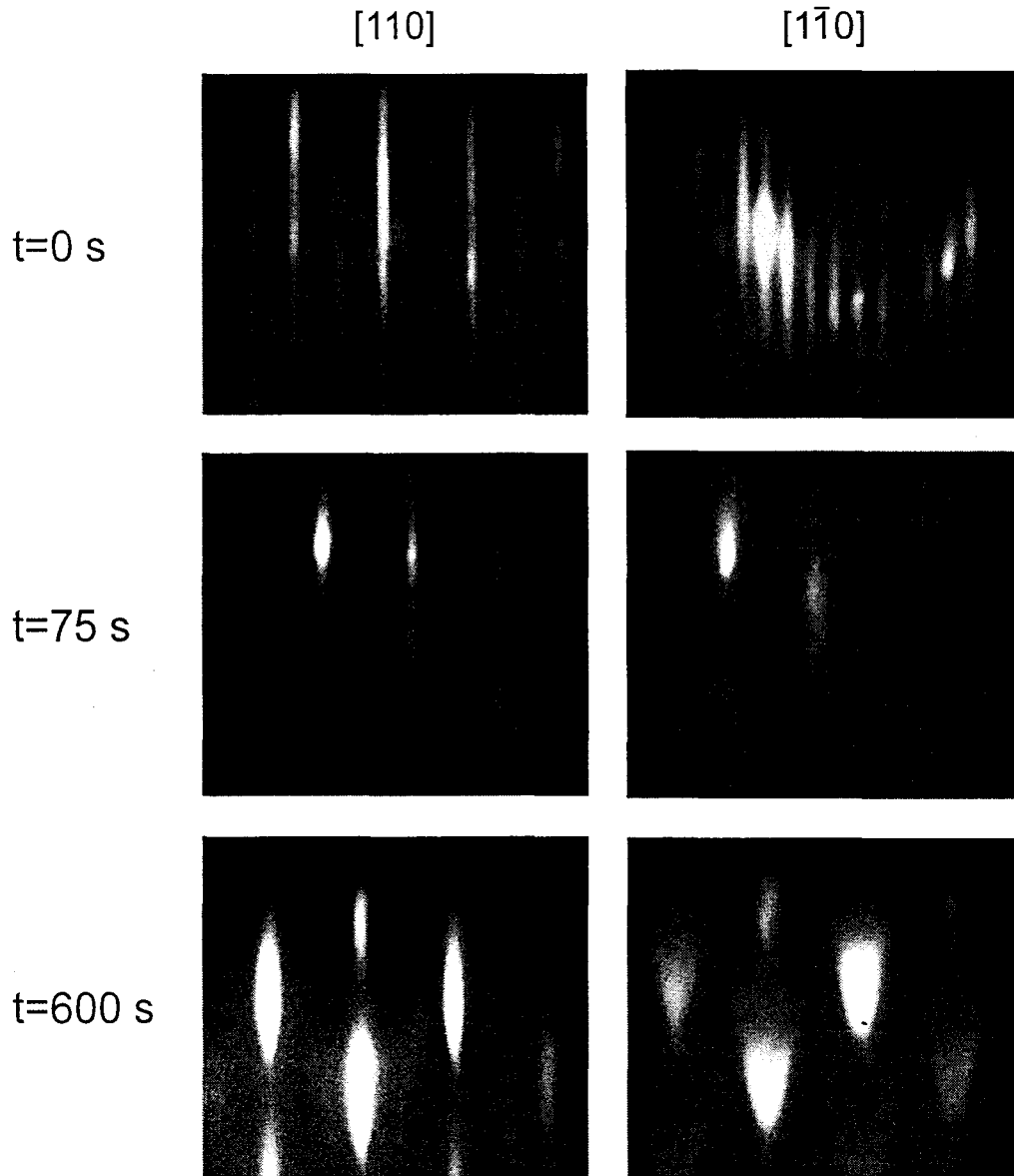


Figure V- 7 : Evolution du diagramme RHEED de GaAs à 520°C sous flux de phosphore ($\text{PH}_3=1 \text{ sccm}$) [19].

La surface initiale de GaAs ($t=0 \text{ s}$) présente une reconstruction (2×4) caractéristique d'une surface stabilisée arsenic. Au bout de 20 secondes d'exposition, le RHEED présente toujours des raies

finies et les périodicités double et quadruple sont toujours visibles. A 60 secondes, la $\times 4$ disparaît et laisse apparaître un diagramme très diffus de type $\times 1$; la $\times 2$ quoique faible est toujours visible. Elle ne disparaît qu'au bout de 75 secondes, pour laisser place à une $\times 1$, très diffuse. Si on poursuit l'exposition ($t=600$ s), le RHEED évolue vers un diagramme de points 3D allongés suivant $[110]$ et de chevrons dans la direction $[1\bar{1}0]$; ces diagrammes sont typiques d'une surface à caractère tridimensionnel. Des résultats similaires ont été observés et associés à l'apparition de facettes $\{311\}$ ou $\{411\}$ [2]. Cette évolution vers un état 3D indique le remplacement progressif des atomes d'arsenic par des atomes de phosphore. En effet, l'incorporation de phosphore dans le GaAs induit la formation d'une zone contrainte de type $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ en surface qui peut rapidement se relaxer par création d'îlots. Le remplacement des atomes d'arsenic a été confirmé par des mesures XPS en angles rasants [19] qui détectent la présence de phosphore sur les deux premiers plans de surface, dès 60 secondes d'exposition. Pour des temps plus long, l'augmentation de la quantité de phosphore dans l'échantillon se traduit par une pénétration plus en volume des atomes de phosphore.

Cette évolution est lente, il faut au moins une minute pour obtenir une dégradation notable de la surface de GaAs. Cette durée, est très supérieure aux quelques secondes utilisées lors des commutations. Ainsi, il semble que l'échange As/P ne soit pas très actif à cette interface. Cependant, ces observations ont été réalisées hors croissance, elles sont donc essentiellement liées à la ré-évaporation des éléments V. Il est possible que la présence d'un flux d'éléments III accélère ce processus d'échange. De plus, le débit de phosphine utilisé en croissance (3,5 sccm) est plus du triple de celui utilisé ici, ce qui peut encore une fois accélérer le processus d'échange As/P.

2.b) Surface de GaInP sous flux d'arsenic

De la même manière, nous avons étudié le comportement d'une surface de GaInP à 500°C soumise à un flux d'arsenic. Même pour des faibles flux d'arsenic (débit $\text{AsH}_3=0,5$ sccm), le RHEED laisse rapidement apparaître au bout d'une minute d'exposition, un diagramme constitué de points 3D très intenses. Des observations en microscopie à force atomique (AFM), réalisées par D. Stievenard à l'IEMN, montrent que la surface est constituée d'îlots d'une quinzaine de nanomètres de hauteur et de diamètre à la base de 50 nm (Figure V- 8).

Ces îlots sont vraisemblablement constitués de InGaAs. En effet, si on suppose un mécanisme semblable au cas précédent (GaAs sous P), il est énergétiquement plus favorable pour la surface de

$\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}$, de former des îlots 3D que d'absorber l'énergie de contrainte par déformation élastique de sa maille ; les désaccords de maille avec le substrat étant de 3,58%.

Dans l'état actuel de cette étude nous ne pouvons pas en dire plus. La surface de GaInP est beaucoup plus réactive à l'arsenic que celle de GaAs au phosphore. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à 500°C, la ré-évaporation du phosphore n'est pas négligeable (le Tcs est de 470°C), les atomes d'arsenic ont alors beaucoup plus de chance de trouver un site vacant et de s'incorporer dans la couche.

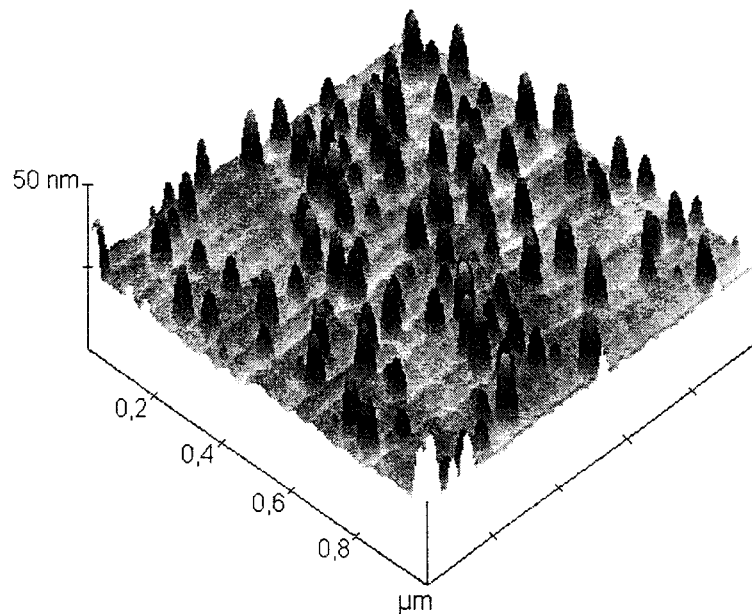


Figure V- 8 : Relief observé en AFM, d'une surface de GaInP exposée 60'' à un flux d'arsenic (débit de $\text{AsH}_3=0,5$ sccm).

3 Un premier modèle d'interface

Grâce à toutes les observations décrites ci-dessus, nous pouvons faire maintenant quelques hypothèses quand aux phénomènes se déroulant aux interfaces As/P. Hormis les premiers puits quantiques GaInP/GaAs, dont le comportement ne peut pas encore être expliqué, nous retenons les deux points suivants :

- Des surfaces de GaAs et de GaInP respectivement sous flux de phosphore et d'arsenic, indiquent un échange plus ou moins rapide des éléments V.
- L'interface GaInP sur GaAs induit un décalage vers le rouge de la transition d'un puits quantique asymétrique AlGaAs/GaAs/GaInP, alors que l'interface GaAs sur GaInP cause un décalage du spectre de photoluminescence vers les hautes énergies.

Nous émettons maintenant l'hypothèse qu'il y a échange des éléments V à l'interface et sur une certaine épaisseur que nous appellerons "longueur de permutation". Cet échange est supposé total et nous ne tenons pas compte des gradients de composition aux interfaces. Ainsi, tel que représenté sur la Figure V- 9, le remplacement de l'arsenic par du phosphore dans le puits de GaAs crée une zone contrainte de GaP ; de la même manière, l'arsenic remplace le phosphore dans GaInP et crée une zone de petit gap de $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}$. De part et d'autre de l'interface, nous avons donc formation d'une barrière (GaP) dans GaAs et d'un puits secondaire (GaInAs) dans GaInP. Bien que simpliste, ce modèle a l'avantage de conserver la matière et de pouvoir facilement être intégré dans une simulation.

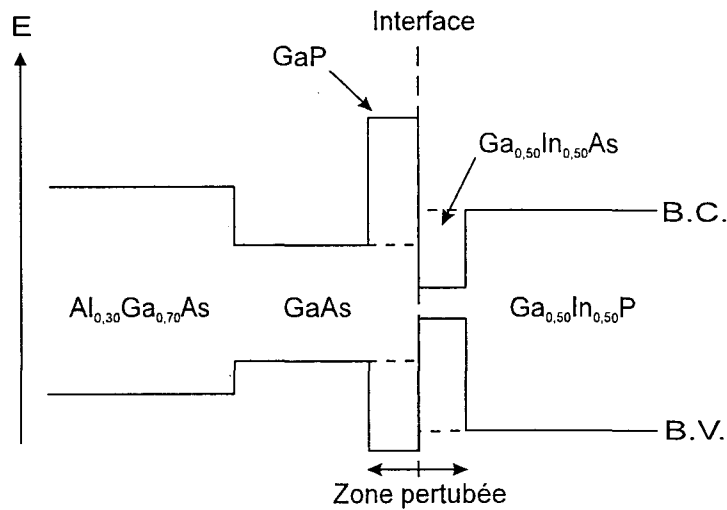


Figure V- 9 : Modèle d'interface GaInP/GaAs.

A l'aide de ce modèle, nous avons calculé l'énergie de la transition fondamentale d'un puits asymétrique AlGaAs-GaAs-GaInP. L'épaisseur nominale du puits est de 19 monocouches. Les paramètres des couches contraintes de GaP et de GaInAs, utilisés par notre programme "puits quantiques" sont les suivants :

Matériaux	$\Delta E_c/\text{GaAs}$ (meV)	$\Delta E_v/\text{GaAs}$ (meV)	m^*e	m^*hh
GaP	+703	-389	0,170	0,790
$\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}$	-366	+194	0,045	0,470

Figure V- 10 : Paramètres en vallée Γ de GaP et $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}$ contraints sur GaAs, utilisés pour la simulation.

La Figure V- 11 représente les variations, à 10 K, de la transition fondamentale Ee1-Ehh1 en fonction de la longueur de permutation. L'énergie de transition ne varie pas de façon monotone ; on distingue deux zones. Dans la première zone qui correspond à une longueur de permutation inférieure

à 6 monocouches, l'énergie de la transition augmente doucement et est supérieure à l'énergie du puits nominal ; elle atteint un maximum de 1,62 eV. Au delà de 6 monocouches (zone 2), l'énergie décroît rapidement pour atteindre 1,47 eV pour une épaisseur perturbée de seulement 10 monocouches.

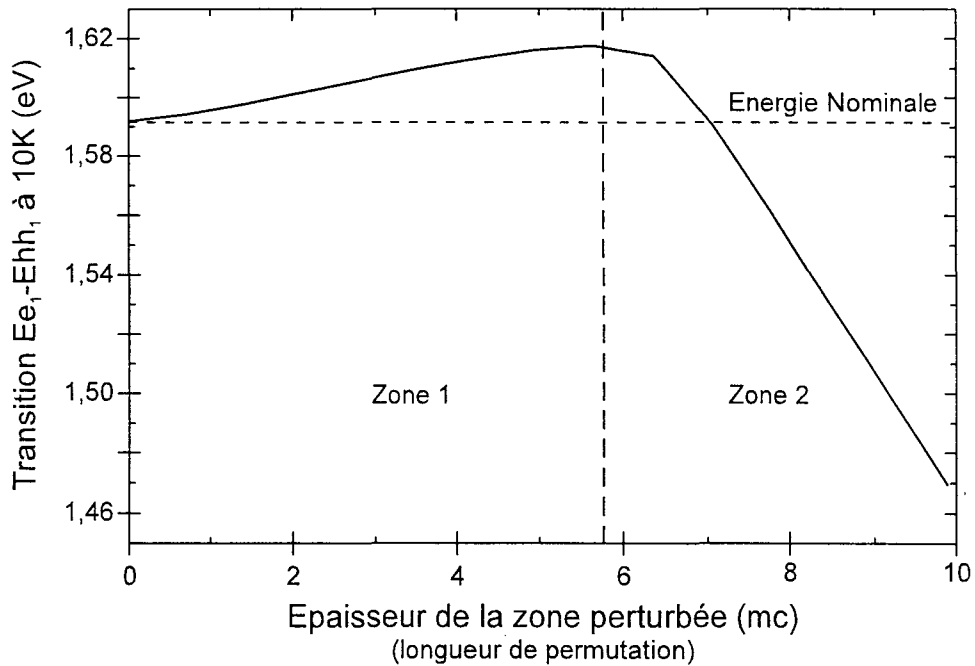


Figure V- 11 : Evolution de la transition fondamentale $E_{e_1}-E_{hh_1}$, à 10K en fonction de l'épaisseur de la zone perturbée.

Ce comportement s'explique facilement grâce aux diagrammes de bandes représentés sur la Figure V- 12. Nous y avons représenté les bandes de conduction et de valence du puits asymétrique AlGaAs-GaAs-GaInP, la position des niveaux d'énergies (électrons et trous lourds) ainsi que les fonctions enveloppes associées.

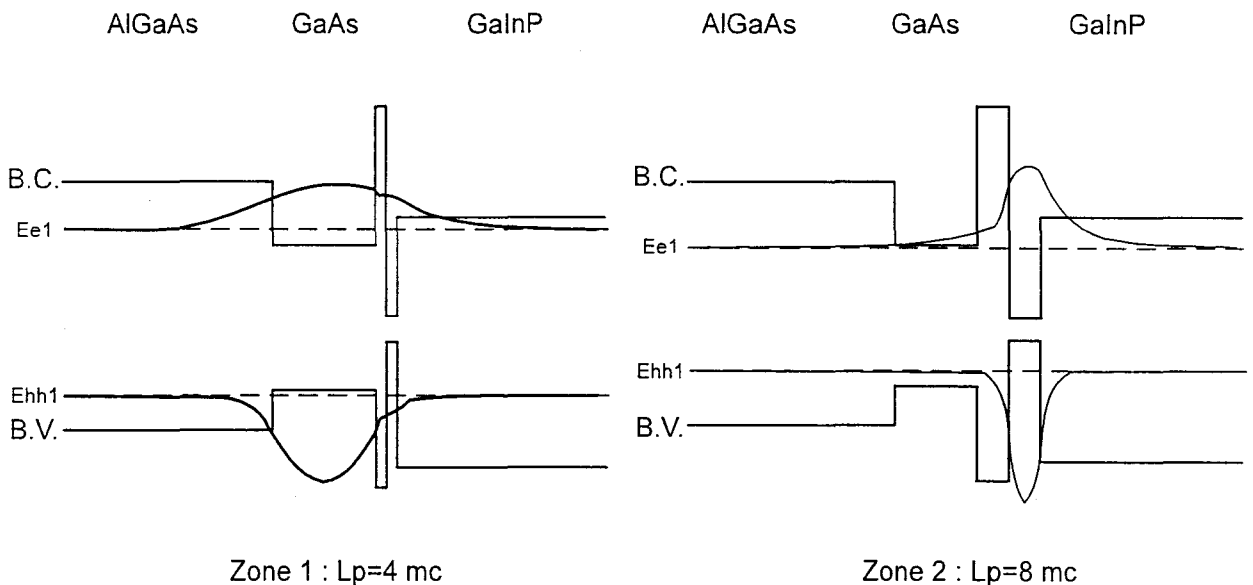


Figure V- 12 : Structure des bandes, position des niveaux d'énergie et allure de la fonction enveloppe d'un puits asymétrique, pour deux longueurs de permutation : 4 et 8 mc.

Pour de faibles longueurs de permutation (zone 1), l'échange As/P à l'interface et la formation d'une couche de GaP dans GaAs a surtout pour effet de réduire l'épaisseur "efficace" du puits ; l'énergie de la transition augmente. Au delà de 6 monocouches, le puits "parasite" d'InGaAs devient actif ; la fonction enveloppe y est alors principalement localisée et ses niveaux liés rentrent dans le gap de GaAs. Il s'en suit une diminution rapide de l'énergie de transition.

Ce modèle d'interface permet donc d'expliquer les effets des deux types d'interfaces observés sur les structures à puits asymétriques. Ainsi, à l'interface GaAs sur GaInP qui induit une transition supérieure à l'énergie nominale (décalage vers le bleu), correspond une longueur de permutation de 4 monocouches. L'interface inverse, GaInP sur GaAs, responsable d'un décalage vers le rouge de la transition optique, possède une zone perturbée d'environ 8 monocouches (Figure V- 12).

4 Conclusion

Bien que simpliste, le premier modèle d'interface que nous avons développé, permet de comprendre les résultats de photoluminescence obtenus sur des puits quantiques asymétriques tout en étant en accord avec les observations RHEED qui mettent en évidence un échange As/P aux interfaces. Cependant, l'échange total des atomes d'arsenic et de phosphore est certainement loin de la réalité. En effet, la probabilité d'échange d'un atome incident doit diminuer progressivement lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Si échange il y a, celui-ci doit donc conduire à un profil graduel des éléments V aux interfaces. De plus, il reste à prouver que c'est bien un mécanisme d'interdiffusion As/P, phénomène intrinsèque au matériau, qui est responsable de la formation d'interface diffuse. D'autres mécanismes liés au dispositif expérimental peuvent avoir lieu, comme par exemple un effet mémoire. Il nous faut donc déterminer précisément le profil en éléments V aux interfaces. Pour cela, nous avons utilisé la technique de spectroscopie de photo-électrons, méthode sensible aux espèces chimiques.

C Analyse de l'interface GaAs-GaInP par XPS

L'analyse de l'interface GaInP sur GaAs par spectroscopie de photo-électrons est décrite en détail dans la thèse de O. Dehaese [19], nous la présentons donc rapidement. Cette étude a joué un rôle primordial dans la détermination du profil de concentration à l'interface et dans la recherche de la source des problèmes aux interfaces. Nous proposons ensuite une séquence de commutation des gaz afin de minimiser les problèmes aux interfaces.

1 Mise en évidence de la présence d'arsenic dans GaInP

Des couches épaisses de $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ ont été réalisées et analysées en XPS. Des conditions de croissance identiques ont été utilisées pour tous les échantillons : après désoxydation à 660°C du substrat de GaAs (001) prêt à l'emploi, une couche tampon de 2000 \AA de GaAs est réalisée à 580°C . La température du substrat est abaissée à la fin de la couche tampon puis stabilisée à 500°C sous flux d'arsenic. La séquence de commutation est la suivante : l'arsine est commutée dans la ligne d'évent (position VENT) puis, après deux secondes de purge, la phosphine est envoyée dans le craqueur ; simultanément les caches de gallium et d'indium sont ouverts. Dès le début de la croissance de la couche phosphorée, une reconstruction (2×1) est observée. Celle-ci évolue vers une (2×4) en fin de croissance.

1.a) Analyse XPS

Les couches de GaInP sont transférées sous ultra-vide dans le bâti ESCA immédiatement après refroidissement, pour analyse. La Figure V- 13 (a) présente pour différentes épaisseurs de GaInP, les spectres XPS du niveau $2p_{3/2}$ de l'arsenic obtenus en utilisant une source Al $K\alpha$ monochromatique ($1486,6 \text{ eV}$). Le niveau As $2p_{3/2}$ possède une profondeur d'échappement faible, ainsi c'est essentiellement la surface de l'échantillon qui est sondée. La Figure V- 13 (a) met donc clairement en évidence la présence d'arsenic à la surface de GaInP et même pour une épaisseur de 3000 \AA . La concentration d'arsenic en surface est estimée, en comparant ces spectres à l'intensité du spectre de référence d'As $2p_{3/2}$ sur une surface de GaAs. Cette concentration de surface est représentée sur la Figure V- 13 (b) en fonction de l'épaisseur de la couche de GaInP. Les segments de droite en pointillés ont été rajoutés pour améliorer la lisibilité de la figure. La concentration d'arsenic en surface décroît, tout d'abord, lorsque l'épaisseur de GaInP augmente ; elle se stabilise alors autour de 0,2 monocouches

pour des épaisseurs supérieures à 200 Å. Ces résultats dépendent peu de la température de croissance de 500°C à 450°C ; de plus les mêmes observations ont été faites sur des échantillons épais d'AlInP.

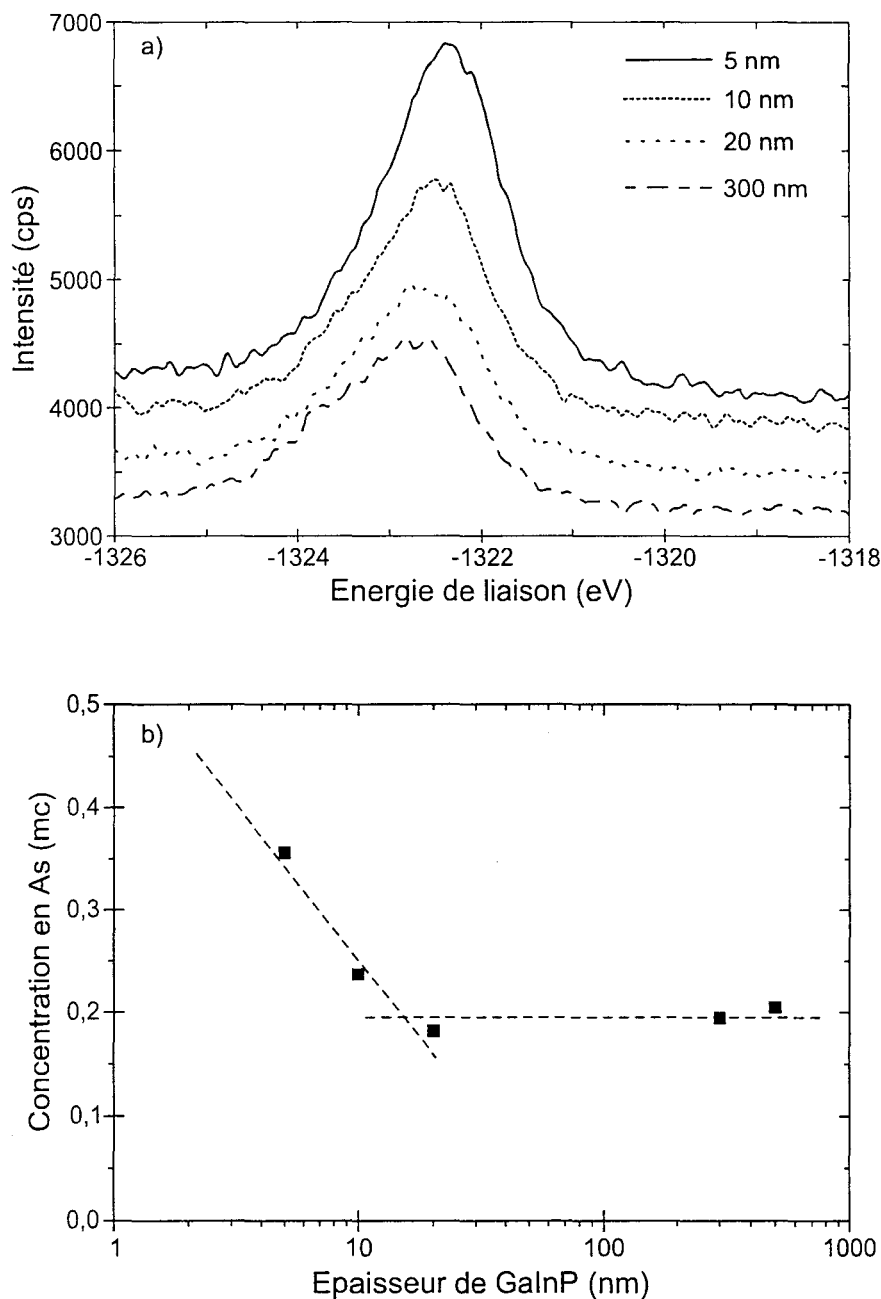


Figure V- 13 : Evolutions des spectres XPS du niveau As 2p_{3/2} (a) et de la concentration en arsenic du plan de surface déduite (b), en fonction de l'épaisseur de Ga_{0,50}In_{0,50}P.

1.b) Discussion

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la présence d'arsenic en surface de GaInP :

- Une fuite de la ligne d'arsine vers l'injecteur ou une pression résiduelle d'arsenic importante dans le bâti, qui induirait un flux d'arsenic résiduel tout au long de la croissance du phosphore. On obtiendrait alors un quaternaire contraint $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ de petit gap, or les mesures combinées de photoluminescence et de diffraction X ne révèlent ni une diminution de l'énergie de bande interdite, ni une contrainte supérieure à 0,1%. Cette hypothèse est donc à rejeter.
- On peut aussi envisager une interdiffusion à l'interface GaAs-GaInP suivie d'un phénomène de ségrégation de l'arsenic. Ce phénomène est de même nature que la ségrégation de l'indium dans GaInAs. L'arsenic est l'élément V le moins fortement lié dans GaInP. L'enrichissement de la surface de GaInP en arsenic va dans le sens d'une ségrégation. Cependant, tous les modèles de ségrégation conduisent à une décroissance plus ou moins rapide de la concentration d'arsenic avec l'épaisseur déposée ; si cela est bien le cas pour des épaisseurs faibles, ils ne peuvent pas expliquer que la composition de surface n'évolue plus au delà de 200 Å.

La ségrégation à elle seule, ne peut donc pas expliquer la concentration d'arsenic en surface de GaInP. Il faut alors supposer en plus l'existence d'un flux résiduel continu ou lentement décroissant d'arsenic que la ségrégation pousse vers la surface. Le résiduel d'arsenic doit cependant être assez faible pour ne pas être détecté en DDX ou en photoluminescence. Il est donc difficilement détectable par XPS sur des échantillons massifs ; par contre, il doit être maximum proche de l'interface. Cela nous a conduit à déterminer le profil de composition en éléments V à l'interface GaAs-GaInP

2 Profil de composition à l'interface GaAs-GaInP

Pour sonder l'interface, nous avons utilisé la méthode d'analyse des variations angulaires des pics XPS sur un échantillon peu épais de GaInP. Nous avons calculé le rapport d'intensité des niveaux de cœur de l'arsenic As 3d et du phosphore P 2p en fonction de l'angle polaire d'analyse Θ . Ces niveaux ont été choisis car leurs énergies cinétiques et donc leurs profondeurs d'échappement λ sont

très proches. Ainsi, l'épaisseur étudiée est approximativement égale à $3\lambda \sin \Theta$. Pour des angles polaires rasants, le signal XPS est principalement dû à la surface de l'échantillon (l'épaisseur sondée pour $\Theta=25^\circ$ est de 3 nm) ; au contraire, pour des angles proches de la normale, à la fois la surface et l'interface contribuent au signal XPS.

La Figure V- 14 (a) présente l'évolution du rapport d'intensité des niveaux As 3d/P 2p d'une couche de GaInP de 17 monocouches épitaxiée à 500°C, dans les mêmes conditions que précédemment. En plus des données expérimentales, nous avons représenté l'évolution du rapport d'intensité simulé à partir de trois profils d'interface : l'interface nominale abrupte, un profil dérivé d'un modèle de ségrégation (modèle à l'équilibre avec une énergie de ségrégation $E_s=0,27$ eV) et un modèle de ségrégation sur lequel nous avons rajouté un profil d'arsenic décroissant exponentiellement (temps caractéristique=2,3 s). Les profils de composition correspondant sont représentés sur la Figure V- 14 (b).

Il est clair que l'interface GaAs-GaInP ne peut pas être considérée comme abrupte ; le rapport d'intensité mesuré est toujours supérieur au modèle, ce qui indique clairement la présence d'arsenic. Si le modèle de ségrégation apporte une forte amélioration de l'accord expérience-simulation aux angles rasants, c'est à dire pour les régions proches de la surface, il n'explique pas la concentration d'arsenic mesurée vers l'interface ($\sin \Theta \approx 1$). Un meilleur accord est obtenu si on superpose au modèle de ségrégation, un flux d'arsenic décroissant de manière exponentielle de l'interface vers la surface. Il faut noter que dans ce cas, il y a incorporation d'une petite quantité de phosphore dans GaAs sur 1 mc, due à la ségrégation.

Un tel profil confirme donc l'hypothèse d'un phénomène de ségrégation de l'arsenic et met en évidence un excès d'arsenic à l'interface dont l'origine peut-être soit un phénomène d'interdiffusion As/P intrinsèque, soit un effet du dispositif expérimental. Des mesures similaires sur l'interface inverse (GaAs sur GaInP) ont été réalisées mais le développement d'une rugosité à longue échelle de la surface de GaInP perturbe l'exploitation des résultats. Tout laisse à penser qu'un phénomène similaire est responsable du décalage vers le bleu de l'énergie de luminescence d'un puits asymétrique. Cependant dans ce cas, la ségrégation du phosphore dans le GaAs est fortement improbable, le phosphore étant l'élément V le plus lié aux éléments III. Le décalage de la transition optique est alors vraisemblablement dû uniquement à une incorporation du phosphore dans le GaAs suivant un profil exponentiel décroissant.

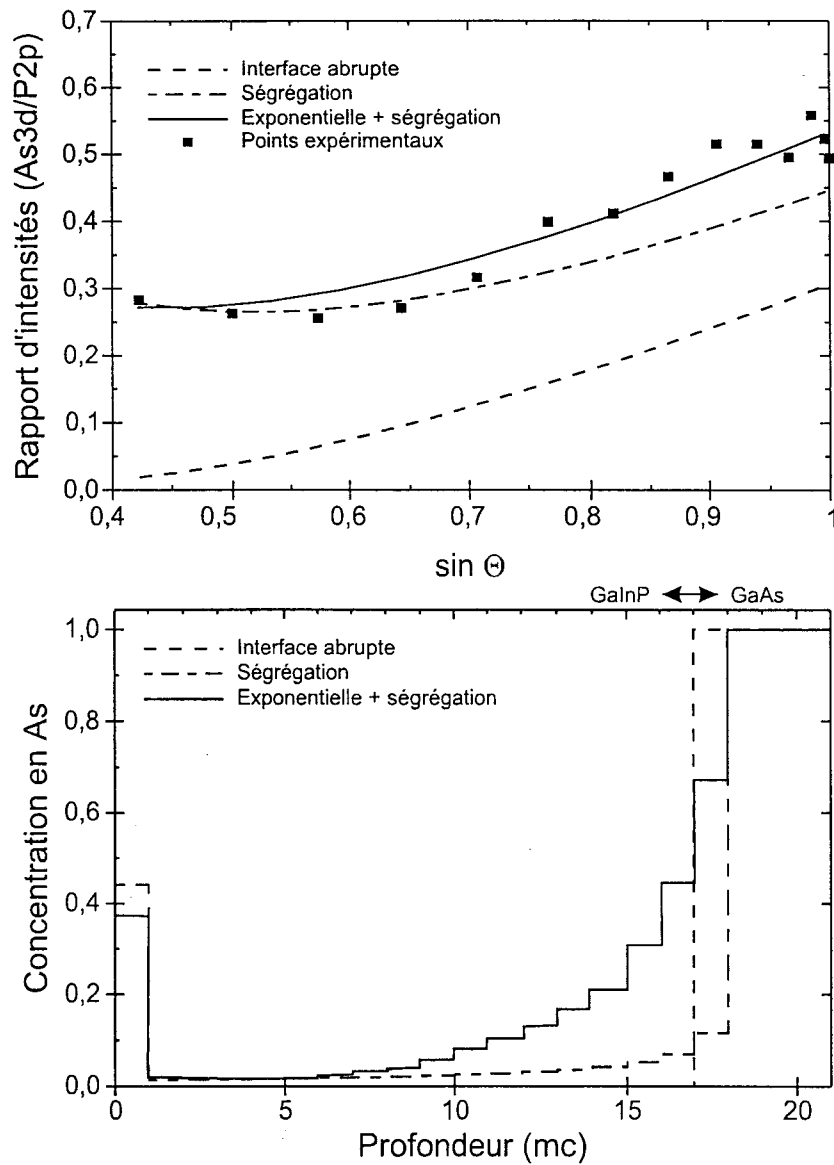


Figure V- 14 : Evolution du rapport d'intensité As 3d/P 2p en fonction de l'angle polaire d'une couche de 17 mc de GaInP sur GaAs (a) et comparaison expérience-simulation avec plusieurs modèles d'interface (b).

3 Optimisation des commutations

Pour tenter de trouver l'origine du profil exponentiel en élément V, nous avons entrepris la réalisation de plusieurs puits quantiques asymétriques identiques à ceux présentés dans la première partie de ce chapitre mais en modifiant les procédures de commutation. Si l'excès d'arsenic à l'interface est d'origine intrinsèque au matériau, il est fort à parier que les séquences de commutations ont peu d'effet ; dans le cas contraire, c'est à dire si l'excès provient du dispositif expérimental, elles auront alors un rôle primordiale. Dans ce cas, trois éléments peuvent être mis en cause :

- Le premier est l'effet mémoire du bâti. L'excès d'arsenic provient alors d'une pression partielle résiduelle d'arsenic dans l'enceinte. Le seul moyen pour le diminuer est d'utiliser des temps de purge (arrêt de croissance sans éléments V) importants de manière à éliminer ce résiduel par pompage et surtout condensation sur les parois froides.
- Cet excès d'arsenic peut provenir d'un mélange des gaz dans le système d'évent tel que nous l'avons schématisé sur la Figure V- 15. En effet, avant d'envoyer le phosphore dans le craqueur, les deux gaz sont en contact dans la ligne d'évent ; lors de la commutation de la ligne de phosphore de la position VENT à la position RUN, une partie non négligeable d'arsine peut se mêler à la phosphine. Dans ce cas, il suffit d'éviter d'envoyer simultanément les gaz dans la ligne d'évent.

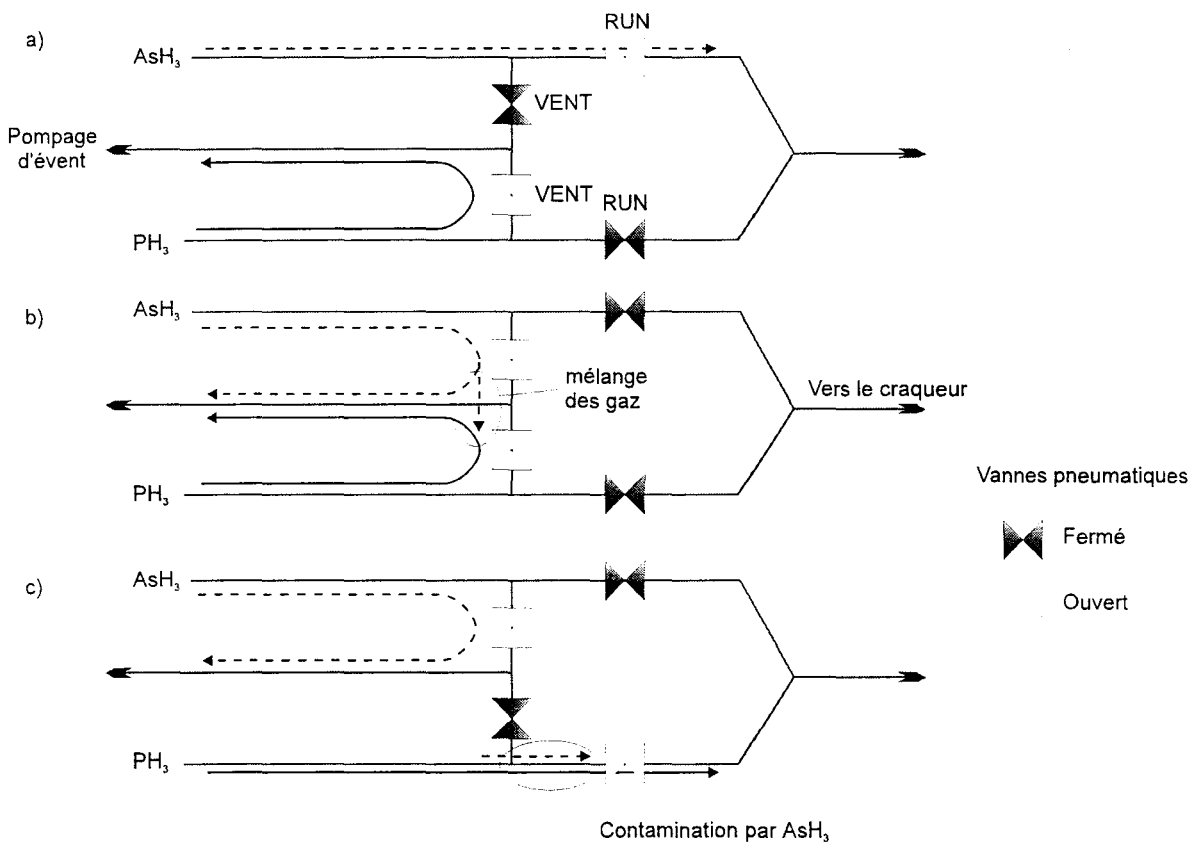


Figure V- 15 : Représentation schématique du mélange des gaz lors de la commutation au passage de GaAs à GaInP. a) croissance de GaAs : As en RUN, P en VENT. b) commutation des gaz : As et P en VENT. c) début de la croissance de GaInP : As en VENT, P en RUN.

- Enfin, il peut y avoir mélange des gaz dans la cellule craqueur. Si lors de l'envoi de la phosphine dans le craqueur, il y reste une quantité non négligeable d'arsenic, les deux éléments V vont se mélanger. Il faudra soit utiliser une purge du système en pompant la cellule par l'enceinte, soit envoyer la phosphine pendant un temps qu'il reste à définir pour "pousser" l'arsenic hors de la cellule avant le début de la croissance du matériau phosphoré. Nous parlerons alors d'anticipation des gaz.

Ces trois hypothèses sont toutes compatibles avec le profil exponentiel décroissant déterminé précédemment. Au niveau des puits quantiques asymétriques, l'efficacité de la commutation sera donc jugée via le décalage de la transition mesurée en photoluminescence comparée à l'énergie calculée. Comme point de départ, nous utiliserons une séquence de commutation constituée par une seconde de purge suivie d'une seconde d'anticipation.

Les spectres de photoluminescence à température ambiante sont représentés sur la Figure V-16. Trois commutations différentes ont été utilisées : (a) sans échange dans la ligne d'évent, (b) avec une purge de 5' et (c) avec 10'' d'anticipation des gaz (débit de $\text{PH}_3=3,5$ sccm). Comme précédemment, les spectres des structures comportant l'interface GaAs sur GaInP sont beaucoup plus larges, indiquant une rugosité à l'interface, mais sont beaucoup plus intenses. La transition électrons-trous légers est nettement visible sur les structures possédant l'interface GaInP sur GaAs ; pour l'autre interface, elle est "noyée" dans la queue haute énergie du spectre.

La Figure V- 16 (a) montre clairement que le problème aux interfaces n'est pas lié à un mélange des gaz dans la ligne d'évent ; éliminant la deuxième hypothèse que nous avons faite. De la même manière, l'utilisation du système de pompage arrière de la cellule craqueur (voir Chapitre III) est inefficace.

La Figure V- 16 (b) présente les spectres de structures dont la commutation consiste en cinq minutes de purge. On aperçoit une légère amélioration, les deux transitions se rapprochant de l'énergie nominale. On fera remarquer que pour l'échantillon comportant l'interface GaAs sur GaInP, l'arrêt de croissance sur GaInP a été effectué à une température de 450°C (inférieure au T_{cs}) de façon à minimiser la ré-évaporation du phosphore. Même si la purge est bénéfique au niveau de l'interface, un arrêt de croissance aussi long n'est pas utilisable dans la pratique (incorporation d'impuretés résiduelles par exemple). Le phénomène en cause n'est donc pas un simple effet mémoire, comme souvent observé lors de croissance en EPVOM.

Enfin, la Figure V- 16 (c) présente les spectres de structures asymétriques réalisées en utilisant une commutation par dix secondes d'anticipation des gaz. L'accord des transitions des deux interfaces avec l'énergie nominale est retrouvé, indiquant que l'anticipation des gaz est très efficace quand à l'élimination des problèmes aux interfaces.

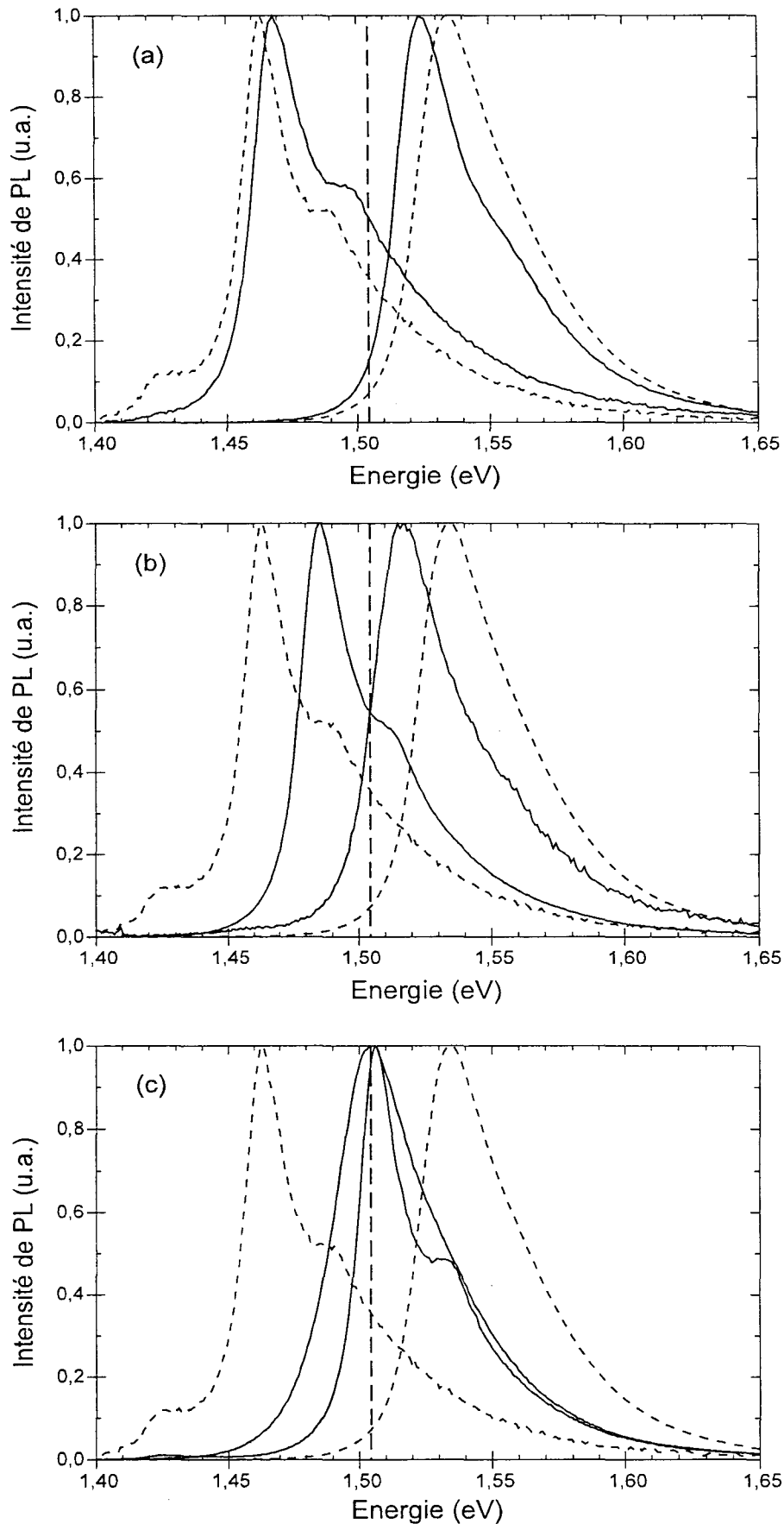


Figure V-16 : Spectres de photoluminescence à 300K de puits asymétriques de 19 mc. (a) sans échange dans la ligne d'évent. (b) avec purge de 5". (c) avec anticipation de 10". La commutation de référence (1" purge + 1" anticipation) est représentée en pointillés.

4 Conclusion

Ces résultats confortent l'hypothèse que le profil exponentiel d'incorporation des éléments V est dû à un mélange de l'arsine et de la phosphine dans la cellule craqueur, et donc plus à un effet du dispositif expérimental qu'à un phénomène intrinsèque au matériau. L'interdiffusion As/P à l'interface ne peut pas être écartée totalement, mais son domaine d'action doit être limité à une ou deux monocouches autour de l'interface. Les profils d'éléments V à l'interface retenus sont donc :

- Une ségrégation intrinsèque de l'arsenic dans GaInP (énergie de ségrégation $E_s=0,27$ eV) plus une décroissance exponentielle extrinsèque d'arsenic à l'interface GaInP sur GaAs. L'énergie de ségrégation de l'arsenic dans GaInP est comparable à celle utilisée pour rendre compte de la ségrégation de l'indium dans InGaAs (0,2 eV [20]).
- Un profil exponentiel décroissant extrinsèque de phosphore dans le GaAs pour l'interface GaAs sur GaInP.

Ces deux profils d'interfaces rendent compte des mesures de photoluminescence réalisées sur les structures à puits quantiques asymétriques, dont la structure de bandes est schématisée sur la Figure V- 17. Un phénomène reste cependant inexpliqué : il s'agit du comportement des structures à double puits GaInP/GaAs avec l'épaisseur de la barrière. Cela est probablement dû à la ségrégation de l'arsenic en surface qui doit être plus importante pour des barrières de 200 et 500 Å que pour 1000 Å. Une contamination de l'interface GaAs sur GaInP par de l'arsenic ségrégeant en surface n'est alors pas à exclure.

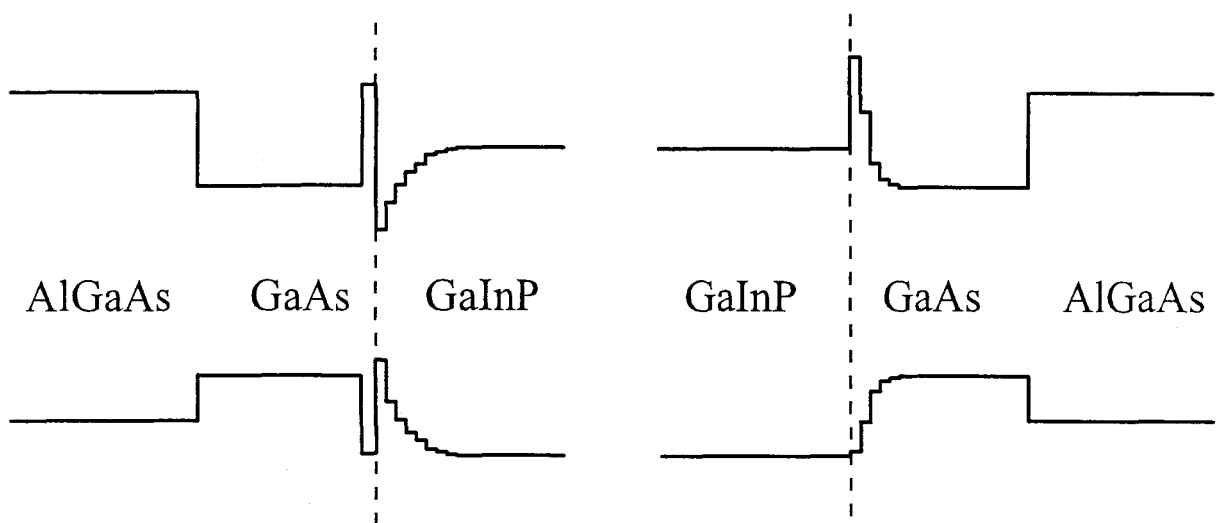


Figure V- 17 : Profils des bandes de conduction et de valence des puits quantiques asymétriques GaInP/GaAs/AlGaAs, déduits des mesures XPS.

Il ressort de cette étude que de l'arsenic et/ou du phosphore sont piégés soit dans le four soit dans les lignes d'arrivée des gaz. Il est alors nécessaire d'évacuer les espèces résiduelles en purgeant la cellule avec l'espèce qui doit être utilisée. L'inconvénient de cette méthode est que le temps d'anticipation peut être fonction du débit de gaz utilisé. Cela implique donc que les séquences de commutation doivent être systématiquement optimisées en fonction de la structure à réaliser.

D Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les conséquences néfastes des problèmes d'interfaces sur les structures à puits quantiques. Grâce à la réalisation de puits asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP, nous avons étudié chaque interface séparément. L'utilisation conjointe de la spectroscopie de photo-électrons et de la photoluminescence a permis de déterminer le profil des éléments V en surface et à l'interface. L'interface GaInP sur GaAs est le siège d'un phénomène intrinsèque de ségrégation d'arsenic alimenté par un flux d'arsenic décroissant. Le profil de composition déduit montre la présence d'arsenic à l'interface sur une épaisseur d'au moins six monocouches. Nous avons montré par optimisation des séquences de commutation, que cet excès d'arsenic provient d'un mélange des gaz dans la cellule craqueur.

L'interface GaAs sur GaInP est perturbée par l'incorporation d'une quantité non négligeable de phosphore, induite ici aussi par le dispositif expérimental. Cependant dans ce cas, bien que nous ne l'ayons pas montré expérimentalement, une ségrégation du phosphore dans le GaAs est peu probable.

L'utilisation d'une séquence de commutation comportant une anticipation des gaz de $10''$ permet de minimiser ces problèmes. Cependant elle n'est valable que dans le cas de structures GaInP/GaAs et pour les conditions de croissance décrites car la quantité d'éléments V piégés dans le craqueur est vraisemblablement fonction du débit de gaz utilisé. Ainsi, par exemple, elle ne s'avère que partiellement efficace lors de la réalisation de structures à modulation de dopage GaInP/InGaAs/GaAs.

L'effet de la qualité de l'interface sur le transfert de charges des hétérostructures à modulation de dopage est décrit dans le chapitre suivant. Une solution originale a alors été trouvée pour assurer de bonnes caractéristiques de transfert. Nous allons donc maintenant décrire la réalisation de structures HEMTs à base des alliages phosphorés ainsi que leurs performances.

E Références Bibliographiques

- [1] G.-J. Shiao, C.-P. Chao, P.E. Burrows, S. R. Forrest, 'Growth of abrupt InGaAs(P)/In(GaAs)P heterointerfaces by gas source molecular beam epitaxy', *J. Appl. Phys.*, vol. 77 n°1, p. 201 (1995).
- [2] T. Anan, S. Sugou, K. Nishi, T. Ichihashi, 'Improvement of InP/InGaAs heterointerfaces grown by gas source molecular beam epitaxy', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63 n°8, p. 1047 (1993).
- [3] S. Nagao, M. Takashima, Y. Inoue, M. Katoh, H. Gotoh, 'Abruptness of GaAs/AlInP hetero-interfaces grown by GS-MBE', *J. Cryst. Growth*, vol. 111, p. 521 (1991).
- [4] J.M. Kuo, H.C. Kuo, J.Y. Cheng, Y.C. Wang, Y. Lu, W.E. Mayo, 'Interface optimization of AlInP/GaAs multiple quantum wells grown by gas source molecular beam epitaxy', *J. Cryst. Growth*, vol. 158, p. 393 (1996).
- [5] M.J. Hafich, J.H. Quigley, R.E. Owens, G.Y. Robinson, 'High quality quantum wells and superlattices grown by molecular beam epitaxy', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54 n° 26, p. 2686 (1989).
- [6] D.J. Mowbray, O.P. Kowalski, M.S. Skolnick, M.C. Delong, M. Hopkinson, J.P.R. David, 'Solid-source molecular beam epitaxy growth of GaInP and GaInP-containing quantum wells', *J. Appl. Phys.*, vol. 75 n°4, p. 2029 (1994).
- [7] X. He, M. Razeghi, 'Optical investigations of GaAs-GaInP quantum wells grown on the GaAs, InP and Si substrates', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61 n°14, p. 1703 (1992).
- [8] F. Omnes, M. Razeghi, 'Optical investigations of GaAs-GaInP quantum wells and superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59 n° 9, p. 1034 (1991).
- [9] D.J. Mowbray, O.P. Kowalski, M.S. Skolnick, M.C. Delong, M. Hopkinson, J.P.R. David, A.G. Cullis, 'Solid-source molecular beam epitaxy growth of GaInP and GaInP-containing quantum wells', *J. Appl. Phys.* Vol. 75 n°4, p. 2029 (1994).
- [10] C.Y. Tsai, M. Moser, C. Geng, V. Härle, T. Forner, P. Michler, A. Hangleiter, F. Scholz, 'Interface characteristics of GaInP/GaAs double heterostructures grown by metalorganic vapor phase epitaxy', *J. Cryst. Growth*, vol. 145, p. 786 (1994).
- [11] M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, E. Vanelle, M. Leroux, 'Indium surface segregation during chemical beam epitaxy of GaInAs/GaAs and GaInP/GaAs heterostructures', *J. Cryst. Growth*, vol. 175, p. 1242 (1997).
- [12] T. Nittono, S. Sugitani, F. Hyuga, 'Photoluminescence characterization of InGaP/GaAs heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition', *J. Appl. Phys.*, vol. 78 n°9, p. 5387 (1995).
- [13] T. Nittono, F. Hyuga, 'X-ray diffraction analysis of InGaP/GaAs heterointerfaces grown by metalorganic chemical vapor deposition', *J. Appl. Phys.*, vol. 81 n°6, p. 2607 (1997).
- [14] H.Y. Lee, M.D. Crook, M.J. Hafich, J.H. Quigley, G.Y. Robinson, D. Li, N. Otsuka, 'InGaP/GaAs superlattices grown by gas-source molecular beam epitaxy', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55 n°22, p. 2322 (1989).

-
- [15] J.C. Garcia, P. Maurel, P. Bove, J.P. Hirtz, '*Metalorganic molecular beam epitaxy growth of GaInP/GaAs quantum well structures*', Jap. J. Appl. Phys., vol. 30 n°6, p. 1186 (1991).
- [16] B.X. Yang, L. He, H. Hasegawa, '*Properties of InAsP layer formed by As-P exchange reaction on (001) InP surface exposed to As₄ beam*', J. of Elect. Materials, vol. 25 n°3, p. 379 (1996).
- [17] A. Freundlich, A. Bensaoula, A.H. Bensaoula, V. Rossignol, '*Interface and relaxation properties of chemical beam epitaxy grown GaP/GaAs structures*', J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 11 n°3, p. 843 (1993).
- [18] S. Nagao, Y. Inoue, M. Katoh, K. Shimoyama, H. Gotoh, '*Growth of AlInP/GaAs single quantum well structure on (001) GaAs by gas source MBE using AsH₃ and PH₃ gas*', J. Cryst. Growth, vol. 95, p. 163 (1989).
- [19] O. Dehaese, '*Contribution à l'étude d'interfaces de semi-conducteurs III-V par spectroscopies de photoélectrons : cas de l'interface GaAs-GaInP*', Thèse en Sciences des Matériaux de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1997).
- [20] J.M. Gerard, J.Y. Marzin, Phys. Rev. B., vol. 45, p. 6313 (1992).

CHAPITRE VI

LES ALLIAGES AlGaInP POUR LES COMPOSANTS ELECTRONIQUES

Dans une première partie, nous montrons le rôle prépondérant de la qualité de l'interface GaInP/InGaAs sur les performances de transfert des hétérostructures à modulation de dopage. Nous proposons alors une méthode originale d'habillage de l'interface pour supprimer les effets d'interfaces diffuses. Nous présentons, dans une seconde partie, une étude du transfert dans les structures à modulation de dopage AlGaInP/InGaAs. L'optimisation des conditions de croissance des simples et doubles hétérostructures a permis de démontrer la supériorité de la filière phosphorée sur la filière AlGaAs/InGaAs, en terme de caractéristiques du gaz 2D. Dans une dernière partie, avec la réalisation de composants sub-microniques, nous mettons en avant les performances statiques et hyperfréquences de HEMTs phosphorés. Après une comparaison entre trois compositions particulières d'alliage, GaInP ressort comme étant le meilleur candidat pour l'amplification de puissance. Les résultats obtenus constituent l'état de l'art des composants à modulation de dopage de la filière AlGaInP/InGaAs. La réalisation de composants HIGFETs a aussi été abordée, démontrant les potentialités d'AlGaInP pour les applications de logique rapide.

Sommaire du Chapitre VI

A	Qualité de l'interface et transfert électronique.....	187
1	La problématique	187
2	Une solution originale : l'habillage de l'interface.....	192
3	Conclusion	195
B	Optimisation de la croissance des structures HEMTs.....	196
1	Choix d'une structure	196
1.a)	Structure épitaxiale utilisée	196
1.b)	Le pseudo-alliage.....	197
2	Performances des simples hétérostructures	199
3	Les premiers résultats sur les doubles hétérostructures	202
4	Conclusion	203
C	Performances des composants phosphorés	204
1	Les HEMTs	204
1.a)	Comparaison de trois matériaux.....	205
1.b)	GaInP pour l'amplification de puissance	210
2	Les HIGFETs	211
D	Conclusion.....	214
E	Références Bibliographiques	215

A Qualité de l'interface et transfert électronique

La qualité de l'interface canal-barrière d'une hétérostructure à modulation de dopage, ne joue généralement pas un rôle prépondérant sur les performances du composant. Le plus souvent caractérisée par le développement d'une rugosité ou un profil non abrupt, la qualité de l'interface a surtout pour effet de réduire la mobilité du gaz bidimensionnel. Nous montrons ici que le cas de l'interface GaInP sur (In)GaAs est beaucoup plus problématique pour la réalisation de structures HEMT. Nous exposons ensuite une méthode originale pour contrer les problèmes d'interfaces dans ces hétérostructures.

1 La problématique

Nous avons réalisé deux structures HEMTs à simple plan de dopage, dont la structure est schématisée sur la Figure VI- 1.

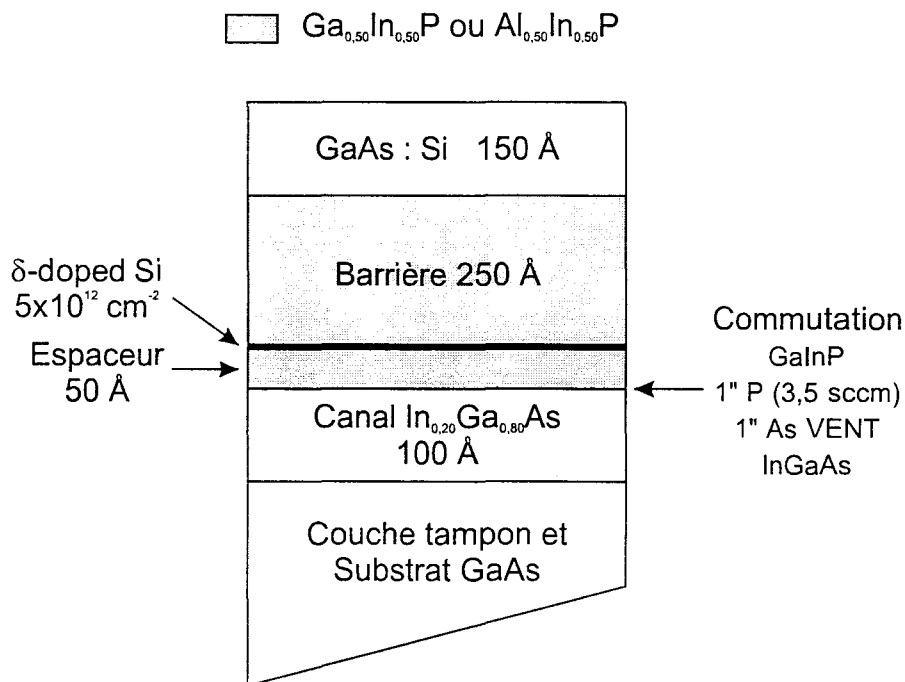


Figure VI- 1: Simple hétérostructure à modulation de dopage GaInP/InGaAs et AlInP/InGaAs.

Après la croissance d'une couche tampon GaAs à 580°C, la température du substrat est abaissée durant une interruption de croissance de 2' à 520°C, température de croissance de la structure HEMT. Les échantillons sont constitués d'un canal $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}$ de 100 Å, d'une couche espaceur de 50 Å,

d'un plan de dopage Silicium de densité $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ puis d'une barrière de 250 Å. Les deux structures diffèrent par les matériaux de barrière utilisés qui sont $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ dans un cas et $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ dans l'autre. Enfin une couche de GaAs dopé est réalisée pour faciliter la prise des contacts. La commutation des gaz à l'interface InGaAs/GaInP est réalisée par une seconde de purge suivie d'une seconde d'anticipation.

Durant la croissance des couches phosphorées, le diagramme RHEED présente une reconstruction (2x1) et ne devient pas spotty, mettant en évidence une croissance bidimensionnelle. Les structures ont été caractérisées par effet Hall à 300K et 77K. Les densités n_H et les mobilités μ_H de Hall sont présentées dans le tableau de la Figure VI- 2.

	GaInP/InGaAs		AlInP/InGaAs	
	300 K	77 K	300 K	77 K
n_H ($\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)	3,7	3,7	2,2	2,0
μ_H ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1290	1360	5600	17000

Figure VI- 2 : Densités et mobilités de Hall à 300K et 77K des hétérostructures à modulation de dopage GaInP/InGaAs et AlInP/InGaAs.

Dans le cas de la barrière GaInP, n_H et μ_H ne sont pas caractéristiques d'un gaz bidimensionnel pour deux raisons. La première est que la densité de porteurs est trop forte et presque égale à la densité du plan de dopage comme si il n'y avait pas de transfert. La seconde raison est la mobilité anormalement faible, qui n'augmente pas entre 300K et 77K. Cette mobilité ne peut être attribuée à un gaz 2D dans le canal. Au contraire, la structure à barrière AlInP présente de bonnes caractéristiques avec une densité de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité atteignant les $17000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à la température de l'azote liquide. La seule différence de décalage de bandes de conduction entre AlInP et GaInP (110 meV [1]) ne peut pas expliquer un tel écart entre les résultats. Aussi, nous en concluons que c'est l'incorporation d'arsenic dans GaInP qui "tue" le gaz 2D.

Pour mieux comprendre ce qui se passe, nous avons calculé le profil de potentiel et la répartition spatiale des charges dans la structure à l'aide de notre programme "Schrödinger-Poisson". Les résultats sont rassemblés sur la Figure VI- 3 pour le cas idéal d'une structure à interface abrupte (a) et pour une structure à interface diffuse d'après le profil obtenu en XPS (b). Nous y avons représenté le profil de potentiel de la bande de conduction, les deux premiers niveaux quantiques et la répartition

spatiale de la densité électronique totale dans chaque structure. Le niveau de Fermi est l'origine des énergies ; le potentiel de surface de GaInP a été pris égal à 0,8 eV.

Dans le cas de l'interface diffuse, l'interdiffusion d'atomes de phosphore dans $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}$ provoque la formation d'une à deux monocouches d'un matériau de grand gap $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ agissant comme une barrière pour les électrons. A l'inverse, le profil en exponentielle décroissante des atomes d'arsenic dans $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ induit la formation d'une région de petit gap $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ qui agit comme un puits parasite dans la couche espaceur.

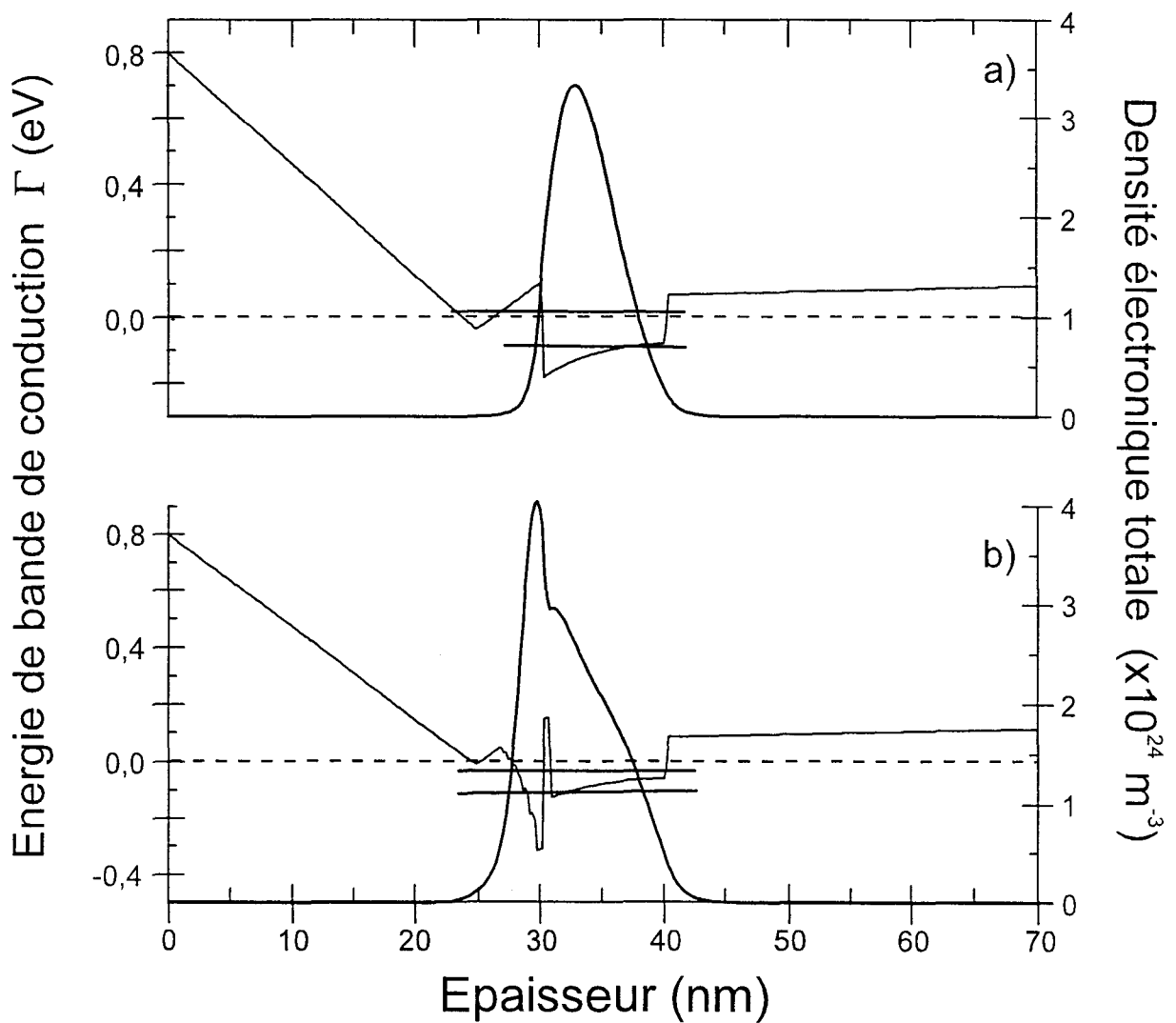


Figure VI-3 : Bande de conduction, densité électronique et position des deux premiers niveaux d'énergie d'une structure à modulation de dopage GaInP/InGaAs.
(a) : structure nominale, (b) : structure à interface diffuse.

La comparaison des deux simulations montre que dans le cas d'une interface diffuse, plus de 40% des électrons sont localisés dans le puits parasite au lieu d'être dans le canal InGaAs. Cette localisation est renforcée par la présence de la barrière $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ en haut du canal. La forte concentration de porteurs dans la barrière, dans une région très perturbée et très proche du plan de dopage explique les mauvais résultats obtenus par effet Hall. Toujours pour la structure à interface diffuse, les deux premiers niveaux d'énergie se retrouvent en dessous du niveau de Fermi. La Figure VI- 4 présente les fonctions enveloppes des deux premiers niveaux d'énergie de l'hétérostructure GaInP/InGaAs à interfaces diffuses. La fonction enveloppe du premier niveau possède son maximum dans le puits parasite avec une large extension dans la barrière (du côté du plan de dopage). Le second niveau, très proche du premier, est associé au canal InGaAs mais une partie de sa fonction enveloppe pénètre dans la zone perturbée à travers la barrière de InGaAsP. Au contraire, la structure abrupte ne possède qu'un seul niveau bien localisé dans le canal.

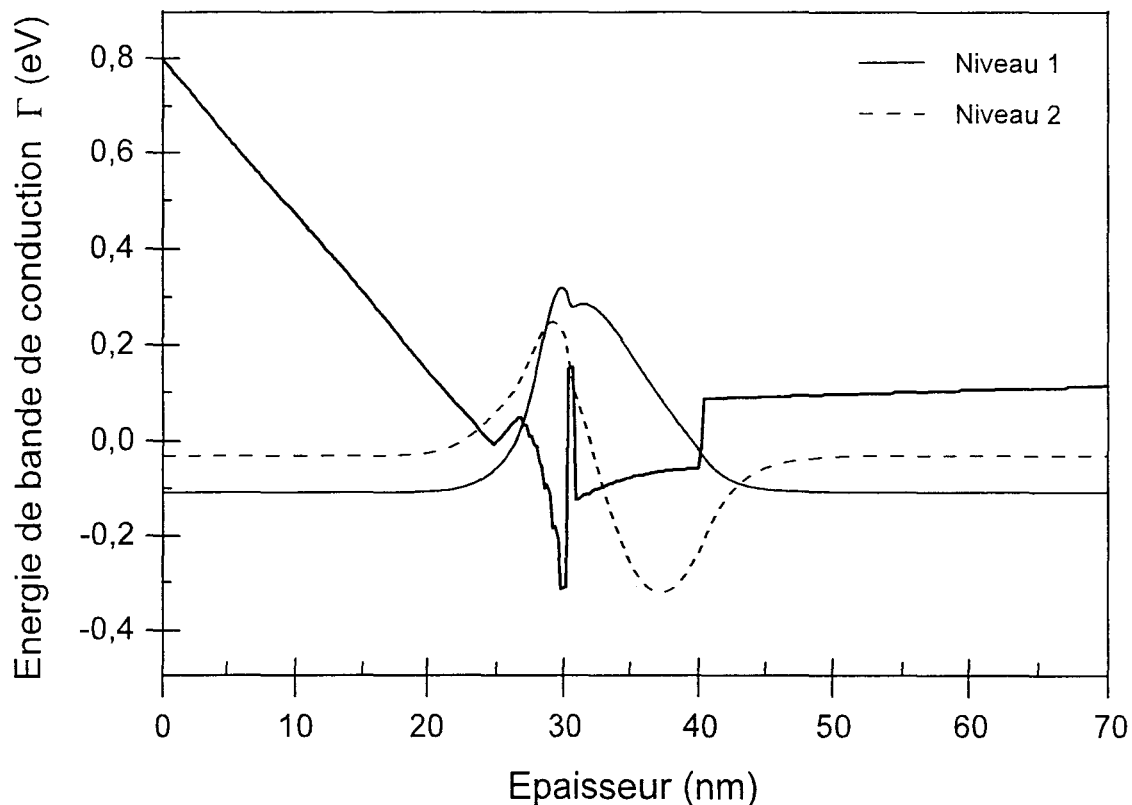


Figure VI- 4 : Fonctions enveloppes des deux premiers niveaux d'énergie d'une structure GaInP/InGaAs/GaAs à interface diffuse.

Ceci a été vérifié par photoluminescence à température ambiante, directement sur les structures HEMTs. A. Dobadalapur et al. [2] ont montré sur des structures à modulation de dopage AlGaAs/InGaAs, que les spectres de PL révèlent les transitions entre les niveaux d'électrons se situant en dessous du niveau de Fermi et le premier niveau de trous lourds. La Figure VI- 5 présente le spectre de PL d'une structure à interface diffuse. On y distingue nettement deux pics correspondant aux deux

puits et en accord avec les valeurs prédites par la simulation (flèches à respectivement 1,201 et 1,265 eV). La transition de plus basse énergie à environ 1,20 eV est attribuée au puits parasite à l'interface. La seconde transition est associée au canal InGaAs. Pour comparaison, une structure à interface abrupte présenterait un seul pic d'énergie 1,22 eV.

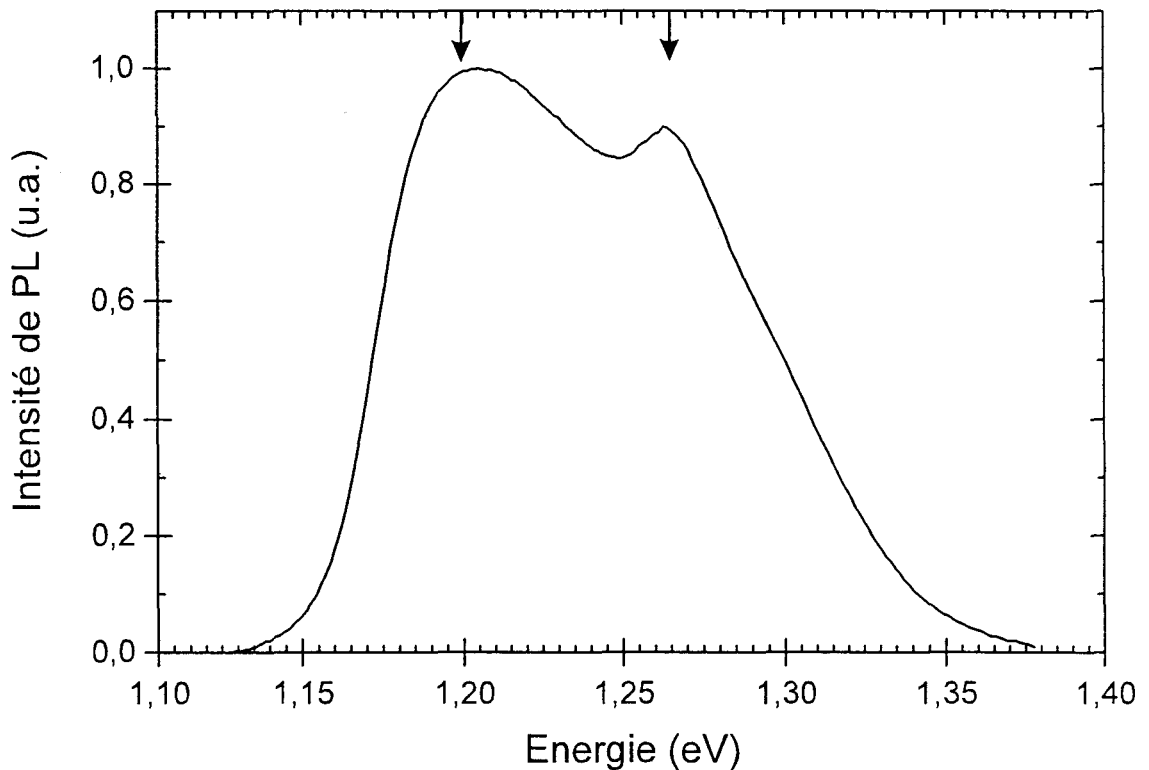


Figure VI- 5 : Spectre de photoluminescence à 300K d'une structure à modulation de dopage GaInP/InGaAs/GaAs à interface diffuse.

Maintenant, si l'on applique le même mécanisme d'incorporation d'arsenic à une structure AlInP/InGaAs, le profil d'arsenic dans la barrière doit engendrer la formation d'une région à grand gap de type $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ à la place de $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$, n'agissant plus comme un puits. De plus cette région améliore le confinement des porteurs dans le canal du fait de son grand décalage de bande de conduction. Cela explique pourquoi l'hétérostructure AlInP/InGaAs présente de bonnes caractéristiques en effet Hall.

2 Une solution originale : l'habillage de l'interface

L'utilisation de séquences de commutation avec anticipation des gaz, telles que nous les avons présentées dans le chapitre précédent, ne s'avère pas suffisante dans le cas d'une hétérostructure GaInP/InGaAs. Nous avons essayé des commutations avec jusqu'à 20 secondes d'anticipation, sans succès. De plus, pour ces temps très longs d'exposition sous phosphore de la surface d'InGaAs, le diagramme RHEED devient spotty, indiquant une incorporation de phosphore dans le canal, ce qui ne peut être que néfaste pour les caractéristiques de transport. Deux pistes permettent de comprendre pourquoi l'anticipation des gaz ne suffit plus :

- Il y a tout d'abord une raison extrinsèque car la croissance d'InGaAs nécessite un flux d'arsenic double de celui utilisé pour la croissance de GaAs. Il peut donc avoir une accumulation d'arsenic plus importante dans le craqueur
- Le second point, intrinsèque, est que la surface d'InGaAs est plus "réactive" que celle de GaAs. En effet, lors de la croissance d'InGaAs, il y a enrichissement en indium de la surface. L'incorporation de phosphore forme alors une surface de type InP où les atomes d'indium sont très mobiles à 500°C, contrairement au gallium dans GaP. La grande mobilité des atomes en surface favorise le passage d'un état bidimensionnel à un état tridimensionnel tel que nous l'avons observé au RHEED.

Le premier point pousserait à augmenter le temps d'anticipation, mais nous sommes alors rapidement limités par le phénomène intrinsèque à InGaAs. Nous nous sommes alors tournés vers une solution originale, profitant pleinement des atouts de notre bâti alumino-phosphoré.

Bien que la structure AlInP/InGaAs possède de bonnes caractéristiques en terme de transfert et de mobilité, elle n'est pas très intéressante pour la réalisation de composants de part sa forte concentration en aluminium. Cependant AlInP va nous être d'un grand secours pour la réalisation de structure GaInP/InGaAs. En effet, nous avons vu précédemment que les structures à barrière AlInP ne souffrent pas des problèmes causés par l'interdiffusion de l'arsenic car il y a formation d'une zone à grand gap $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ à la place du puits parasite. Ainsi, si l'on "habille" l'interface GaInP-InGaAs avec une fine couche d'AlInP, celle-ci va permettre de supprimer le puits parasite à condition qu'elle soit d'épaisseur suffisante. Le profil de potentiel d'une telle structure, déterminé par résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger-Poisson, est représenté sur la Figure VI- 6.

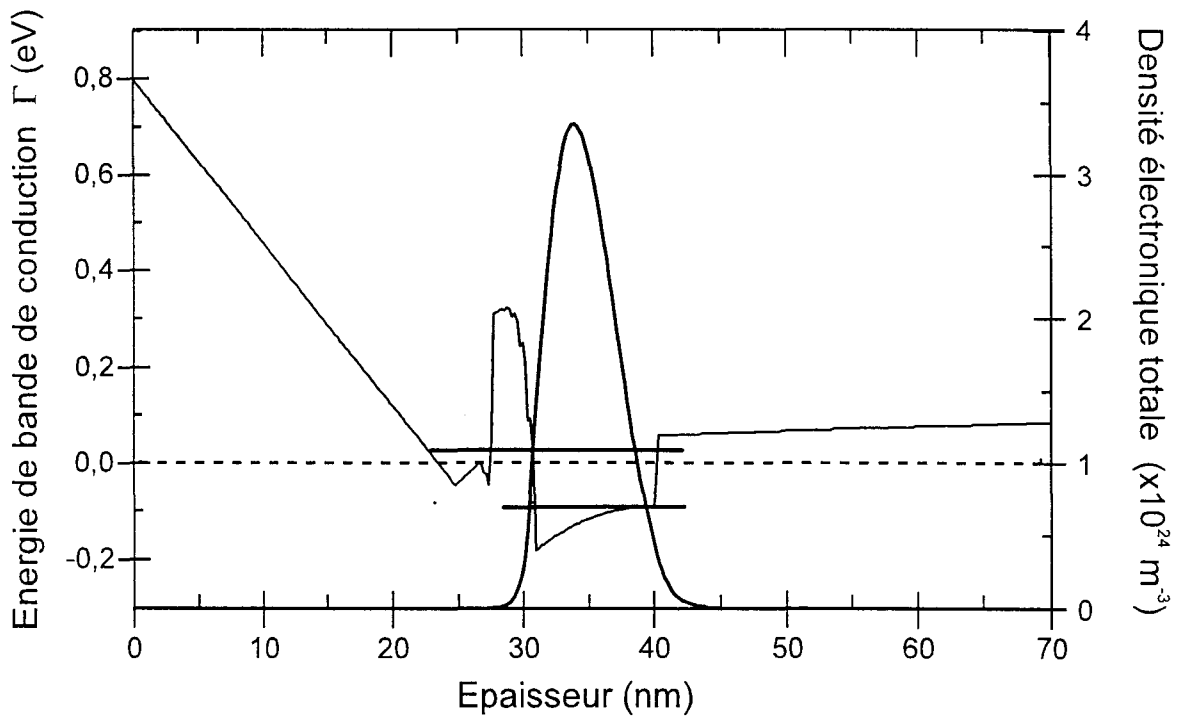


Figure VI- 6 : Profil de la bande de conduction d'une structure GaInP/InGaAs habillée de 6 monocouches d'AlInP à l'interface.

Nous avons vérifié expérimentalement cette idée en réalisant des hétérostructures à modulation de dopage GaInP/InGaAs avec des couches AlInP d'habillage d'épaisseurs différentes. Pour que toutes les structures soient comparables, l'épaisseur totale de la couche espaceur (GaInP+AlInP) est constante et fixée à 50 Å (Figure VI- 7). Les résultats d'effet Hall sont représentés sur la Figure VI- 8, où nous avons tracé la densité et la mobilité de Hall à 77K en fonction de l'épaisseur de la couche d'AlInP à l'interface.

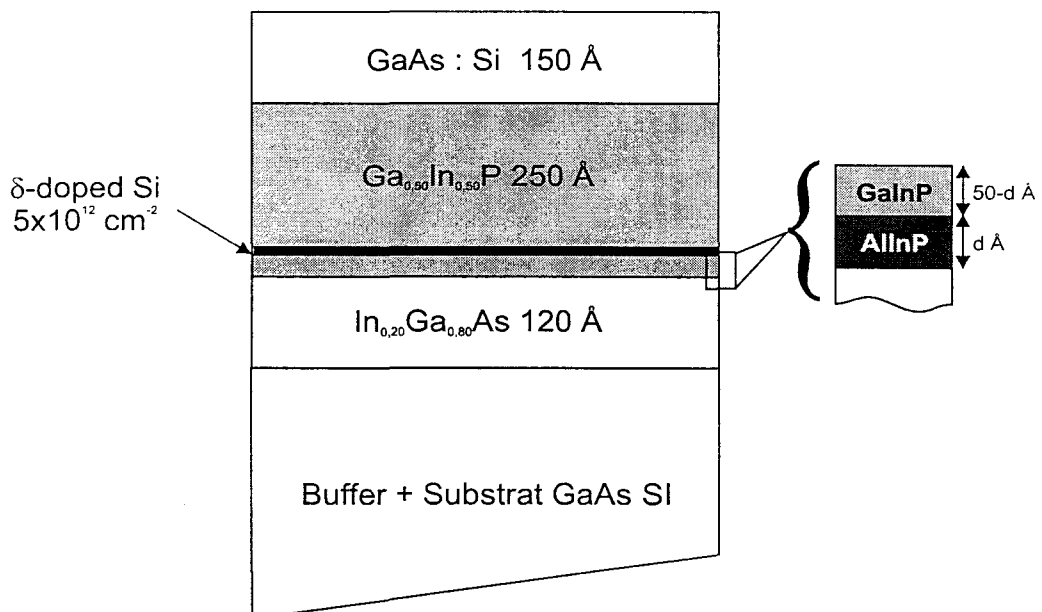


Figure VI- 7 : Schéma d'une hétérostructure GaInP/InGaAs avec habillage de l'interface.

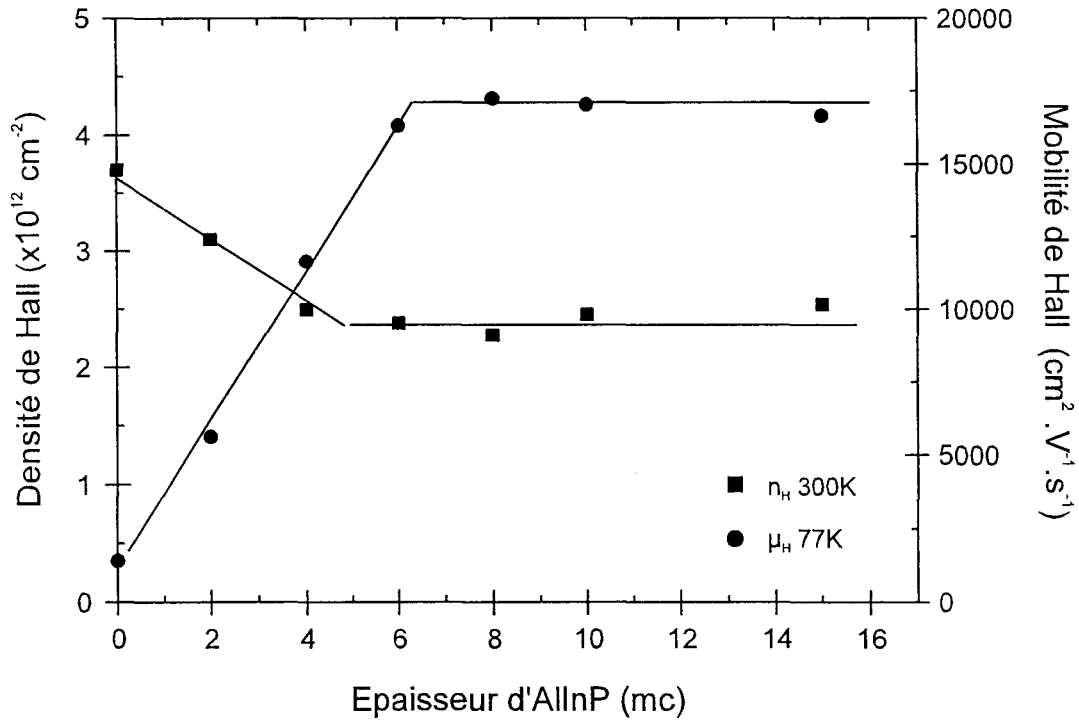


Figure VI- 8 : Densité et mobilité de Hall à 77K d'une structure GaInP/InGaAs en fonction de l'épaisseur d'AlInP à l'interface.

L'effet est déjà sensible pour seulement deux monocouches d'AlInP, avec une augmentation de la mobilité d'un facteur deux ; cependant, au moins six monocouches sont nécessaires pour retrouver les caractéristiques normales d'un gaz bidimensionnel dans le canal, avec une densité de $n_H = 2,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de Hall de $\mu_H = 17000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Au delà de six monocouches, la densité et la mobilité de Hall sont quasiment constantes et l'effet du puits parasite est totalement supprimé.

Nous déduisons de cette expérience que l'interface GaInP/(In)GaAs est perturbée sur au moins six monocouches dans la barrière par la présence d'atomes d'arsenic ; cette valeur est en bon accord avec le profil As/P déduit des mesures XPS dans lequel la concentration en arsenic est inférieure à 10% au delà de six monocouches. Le spectre de photoluminescence d'une structure habillée de six monocouches est représenté sur la Figure VI- 9 ; pour comparaison nous y avons rajouté en pointillé le spectre d'une structure à interface diffuse. La structure habillée d'AlInP ne présente plus qu'un seul pic d'énergie 1,22 eV, prouvant que le puits parasite y a été totalement supprimé.

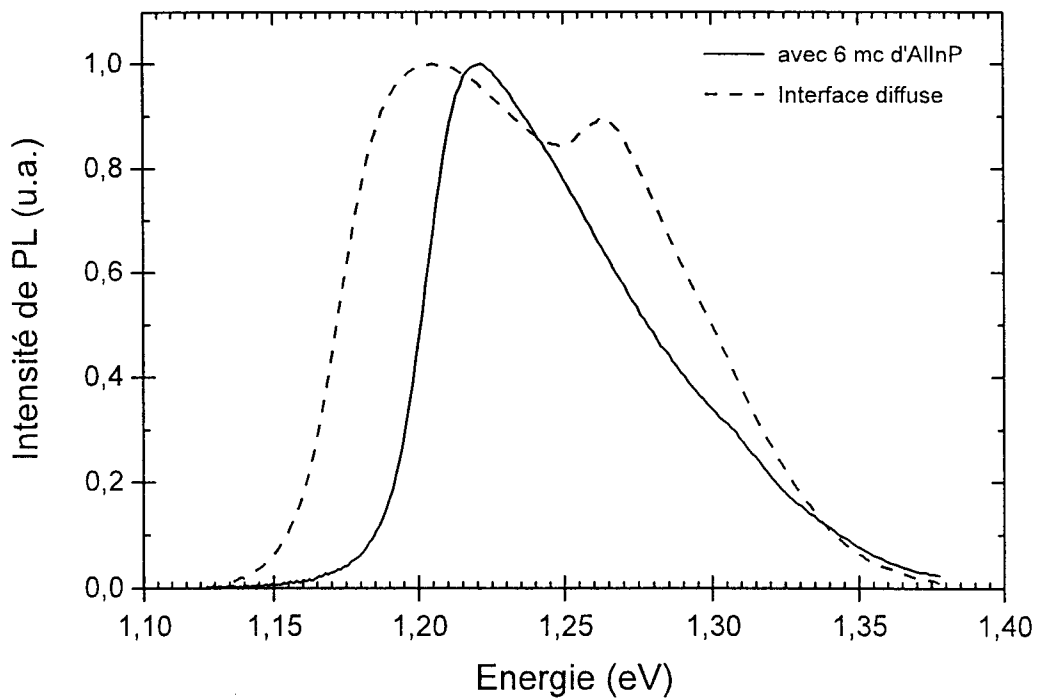


Figure VI- 9 : Spectre de photoluminescence à 300K d'une hétérostructure à modulation de dopage GaInP/InGaAs habillée de 6 mc d'AlInP à l'interface. Le spectre d'une structure diffuse est représenté en pointillé pour comparaison.

3 Conclusion

Nous avons montré le rôle prépondérant de la qualité de l'interface GaInP/InGaAs sur les performances de transfert électronique des hétérostructures à modulation de dopage. L'anticipation des gaz étant ici peu efficace, nous avons trouvé une solution originale pour résoudre ces problèmes. Elle consiste en l'habillage de l'interface d'au moins six monocouches d'AlInP. L'incorporation d'arsenic dans AlInP conduit à la formation d'une barrière contrainte de grand gap d' $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ qui supprime le puits parasite. Cet habillage de l'interface ne supprime pas les problèmes d'incorporation de l'arsenic dans GaInP mais permet de masquer leurs effets. Aucun inconvénient dû à la présence d'AlInP à l'interface, tel que de la photoconductivité persistante par exemple, n'a été trouvé. Missous et al. [3] ont aussi soulevé le problème des interfaces GaInP/InGaAs dans les hétérostructures à modulation de dopage ; leur solution a été de remplacer totalement la couche espaceur par de l'AlGaAs. Mais les performances obtenues sur ces structures à barrières composites GaInP/AlGaAs sont moins bonnes et souffrent de la présence de l'AlGaAs près du plan de dopage (DX).

A condition de soigner l'interface et en dépit de sa plus faible discontinuité de bande de conduction, le système GaInP/InGaAs permet donc d'obtenir des densités de charge dans le gaz 2D comparables à ce qui peut être réalisé dans le système AlGaAs/InGaAs.

B Optimisation de la croissance des structures HEMTs

Après avoir présenté les caractéristiques des structures épitaxiales utilisées, nous exposons les conditions de croissance et les performances en terme de transfert de charge des simples et doubles hétérostructures à modulation de dopage à barrières phosphorées.

1 Choix d'une structure

Pour nous permettre de comparer nos résultats, nous avons figé la structure des hétérostructures à modulation de dopage.

1.a) Structure épitaxiale utilisée

Nous avons choisi d'utiliser, dans un premier temps, des structures simples sans éléments critiques assurant de bonnes caractéristiques de transfert sans prendre de risque. Les caractéristiques des simples hétérostructures sont les suivantes :

- Un canal pseudomorphique d' $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}$ de 120 Å d'épaisseur. Le taux d'indium et l'épaisseur ont été restreints pour assurer une croissance bidimensionnelle du canal sans risque de dépasser l'épaisseur critique.
- Une couche espaceur de 50 Å. Cette épaisseur nous semble un bon compromis entre l'efficacité du transfert des charges et la mobilité des porteurs dans le gaz 2D. Une épaisseur plus faible permet d'augmenter la densité de charge mais risque d'entraîner une réduction de la mobilité.
- Un dopage de type plan (*δ -doped*), plus efficace qu'un dopage volumique, dont la densité est fixée à $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.
- Une barrière de 250 Å de matériau phosphoré.
- Enfin, une couche de surface de GaAs dopée volumiquement à $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Son épaisseur est de 150 Å. Dans ces conditions, elle est complètement déplétée par le potentiel de surface et ne perturbera pas les mesures d'effet Hall.

La température de croissance est constante et fixée à 520°C pour toute la structure.

La Figure VI- 10 schématise la structure utilisée pour la réalisation de simples hétérostructures à modulation de dopage.

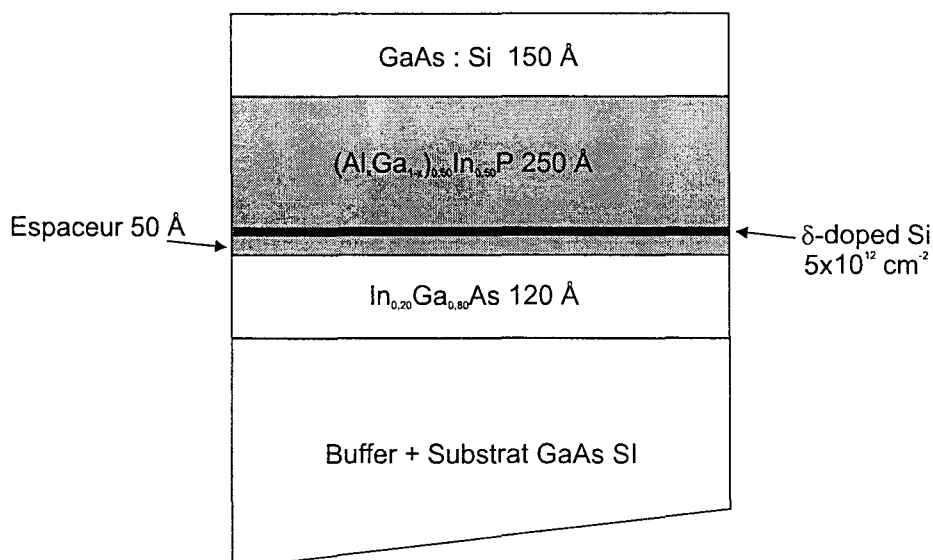


Figure VI- 10 : Structure épitaxiale d'une simple hétérostructure à modulation de dopage.

Ces structures ne posent au premier abord aucune difficulté de réalisation, du moins sur le papier. Cependant un problème se pose lorsque l'on considère les vitesses de croissance utilisées. En effet, on ne dispose que d'une cellule de gallium, il est donc difficile d'optimiser $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}$ et $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$, vu la grande différence des vitesses de croissance. Par exemple, si l'on choisit une vitesse de croissance d' InGaAs de 0,625 mc/s (Ga à 0,5 mc/s et In à 0,125 mc/s), la vitesse de croissance d' AlGaInP sera de 2 mc/s (Al à 0,5 mc/s et In à 1 mc/s). Cette vitesse est trop importante pour assurer une bonne qualité des matériaux. On pourrait choisir de baisser la vitesse de croissance d' InGaAs , mais il devient alors très difficile de calibrer précisément la cellule d'indium.

1.b) Le pseudo-alliage

Comme parade à ce problème de vitesse de croissance, nous avons utilisé la méthode des pseudo-alliages. La barrière d' AlGaInP est alors réalisée à l'aide d'un super-réseau $(\text{GaInP})-(\text{AlInP})$ de faible période (Figure VI- 11). La composition moyenne du pseudo-alliage obtenu est seulement fonction de l'épaisseur du puits (GaInP) et de l'épaisseur de la barrière (AlInP) . Ainsi, $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ correspond à un super-réseau $(\text{GaInP})_n-(\text{AlInP})_n$ où n désigne l'épaisseur en monocouches ; nous appellerons une telle structure, un super-réseau symétrique car le puits et la barrière ont la même épaisseur.

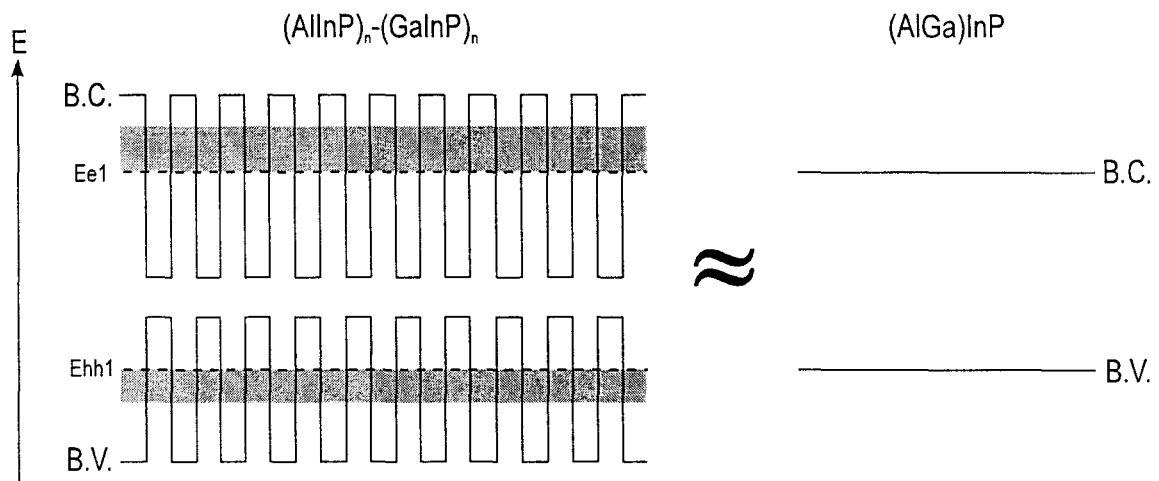


Figure VI- 11 : Principe du pseudo-alliage.

L'autre paramètre important est la période du super-réseau. Elle conditionne directement les propriétés électroniques du pseudo-alliage. La Figure VI- 12 présente la transition Ee1-Ehh1 calculée d'un super-réseau GaInP-AlInP symétrique en fonction de sa période. Plus elle est grande, plus le pseudo-alliage aura un "gap" petit. D'un autre côté, les super-réseaux de faibles périodes sont difficiles à réaliser. Notre choix s'est alors porté sur une épaisseur minimale de chaque couche de 2 monocouches. L'alliage $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ correspond à $(\text{AlInP})_{2\text{mc}} - (\text{GaInP})_{2\text{mc}}$. Le quaternaire $(\text{Al}_{0,40}\text{Ga}_{0,60})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$, par exemple, sera réalisé à l'aide d'un super-réseau $(\text{AlInP})_{2\text{mc}} - (\text{GaInP})_{3\text{mc}}$.

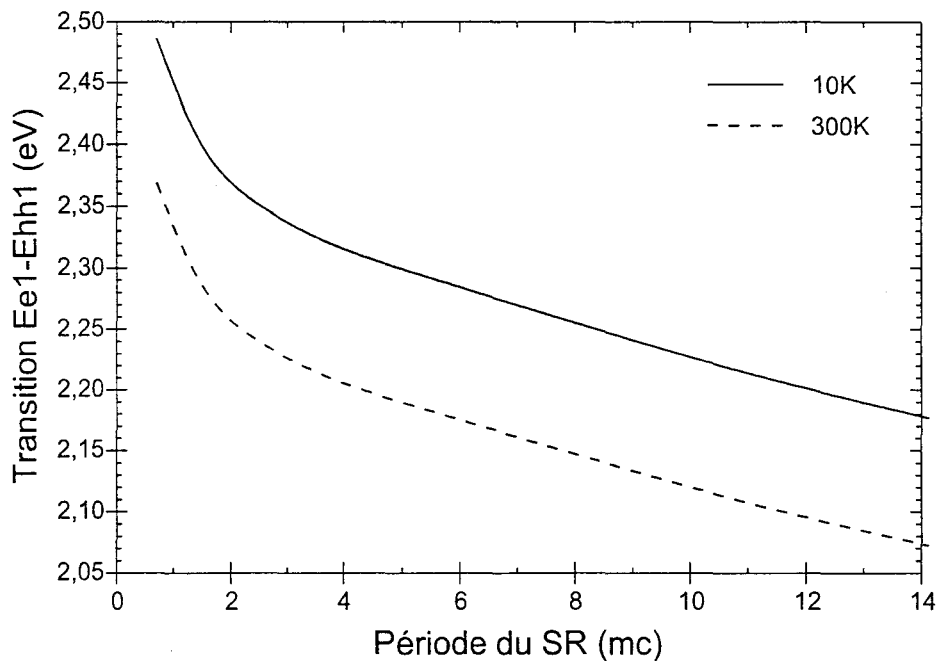


Figure VI- 12 : Position du premier niveau d'énergie dans un super-réseau GaInP-AlInP symétrique en fonction de sa période.

La Figure VI- 13 représente le spectre de photoluminescence à 10 K d'un pseudo-alliage $(\text{GaInP})_{2\text{mc}}-(\text{AlInP})_{2\text{mc}}$ obtenu sur une hétérostructure à modulation de dopage. La transition Ee1-Ehh1 est trouvée à 2,25 eV avec une largeur à mi-hauteur du pic de 23 meV. Pour comparaison, l'alliage massif d' $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ luminesce à une énergie de 2,30 eV à 10K.

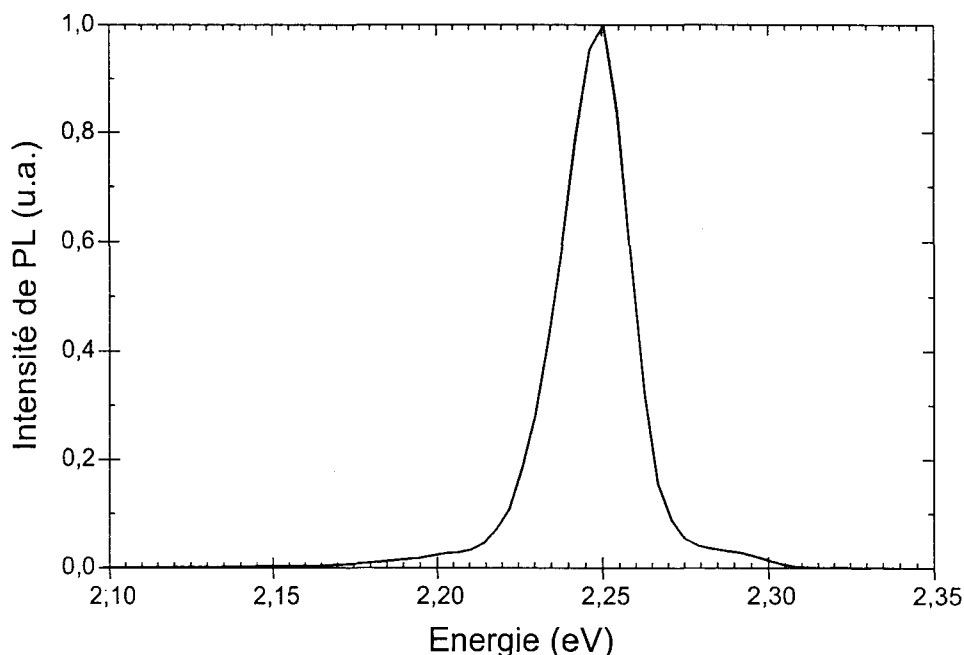


Figure VI- 13 : Spectre de photoluminescence à 10K du pseudo-alliage $(\text{GaInP})_2-(\text{AlInP})_2$ dans une hétérostructure à modulation de dopage.

2 Performances des simples hétérostructures

L'étude du transfert de charge dans les simples hétérostructures à modulation de dopage a été réalisée par mesures d'effet Hall à 300 et 77K. La Figure VI- 14 présente l'évolution de la densité et de la mobilité de Hall pour différentes compositions d'aluminium et deux types de canaux : (a) un canal GaAs et (b) un canal pseudomorphique InGaAs. Dans ce dernier cas, la barrière est réalisée par un super-réseau $(\text{GaInP})-(\text{AlInP})$ dont les épaisseurs respectives puits-barrière, exprimées en monocouches, sont indiquées en indice ; l'axe des abscisses indique donc la concentration moyenne en aluminium du super-réseau. Ces structures ont été réalisées sans optimisation de l'interface ; on notera donc les mauvaises caractéristiques du gaz 2D, faible mobilité et forte densité, pour des compositions inférieures à 40% d'aluminium. Mis à part ces problèmes¹, le maximum de densité est obtenu pour des compositions comprises entre 50 et 60% d'aluminium, comme on pouvait s'y attendre puisqu'elles

¹ Problèmes qui n'ont été résolus que bien plus tard !

correspondent à un décalage de bande de conduction maximum. La densité de Hall y est de l'ordre de $1,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour un canal GaAs et atteint $2,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour un canal pseudomorphique avec une mobilité à 77K de $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Au-delà de 60% d'aluminium, la densité diminue légèrement pour atteindre respectivement $0,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $2,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dans le cas d'une barrière AllnP ; cette diminution de la densité est associée à une légère augmentation de la mobilité.

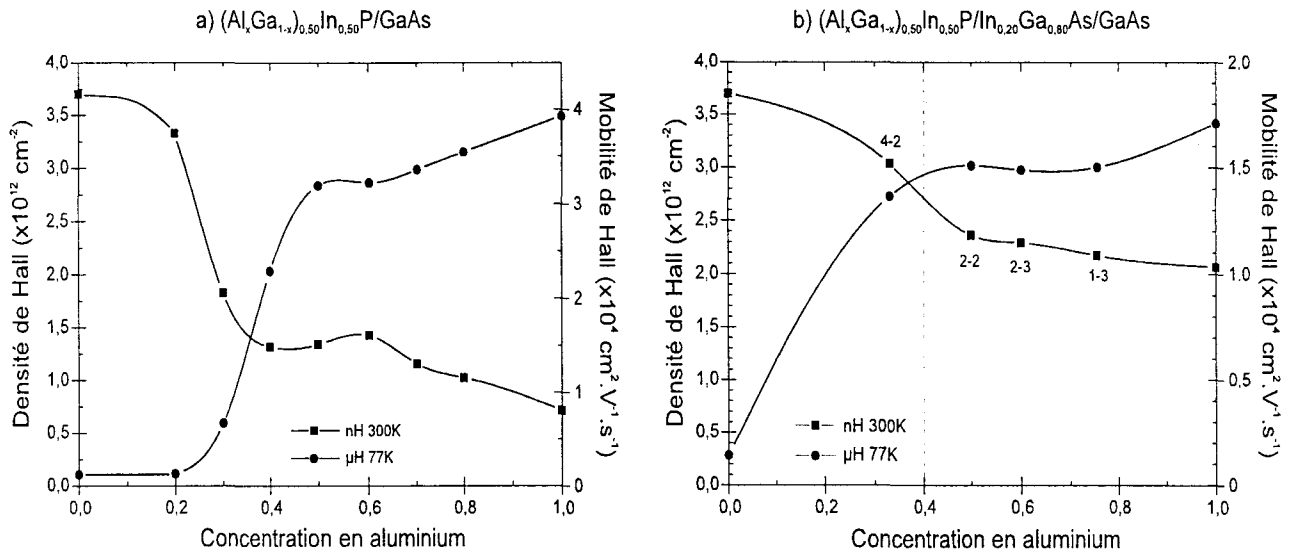


Figure VI- 14 : Densité et mobilité de Hall des simples hétérostructures à canal GaAs (a) et à canal pseudomorphique InGaAs (b).

Les hétérostructures à barrières riches en aluminium montrent des caractéristiques de photoconductivité persistante (PPC). La Figure VI- 15 représente les variations de la densité de Hall mesurées à 77K en fonction des conditions d'éclairage. Les échantillons sont refroidis à la température de l'azote liquide dans l'obscurité, puis soumis à des cycles illumination-obscurité.

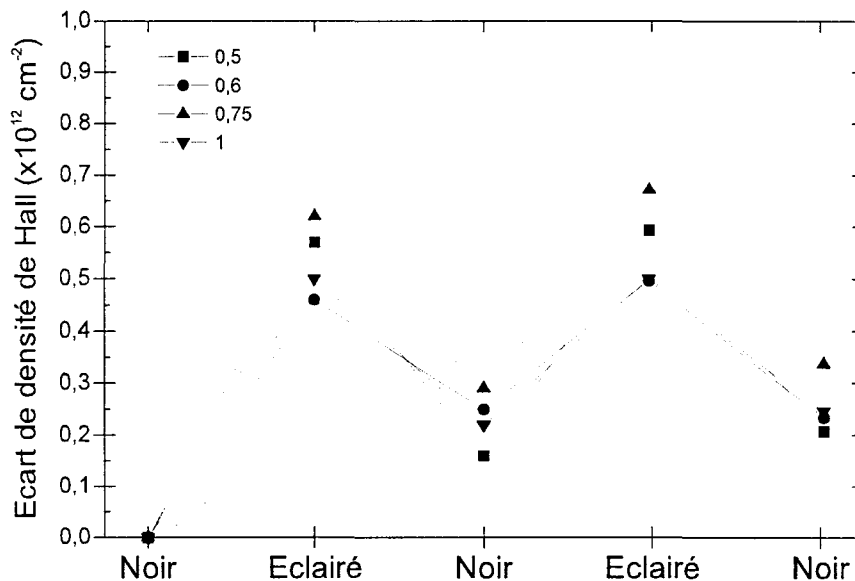


Figure VI- 15 : Mise en évidence du phénomène de photoconductivité persistante (PPC) dans les alliages AlGaInP pour différents teneurs en aluminium.

Cette photoconductivité persistante peut être associée à la présence de centres profonds de type DX dans les alliages phosphorés. L'effet le plus important est observé pour un alliage à $x = 75\%$ d'aluminium, c'est à dire proche du croisement Γ -X. A densité de Hall égale, on préférera utiliser un alliage à $x = 50\%$ d'aluminium, ou plus précisément un super-réseau $(\text{GaInP})_2-(\text{AlInP})_2$.

L'optimisation des paramètres de la croissance a tout d'abord consisté en l'utilisation systématique d'une interface avec 6 monocouches d'AlInP, pour éviter les problèmes d'incorporation d'arsenic dans la barrière. La température de réalisation du plan de dopage a été abaissée à 480-490°C, pour limiter la ségrégation du silicium. Enfin, des plans de dopage de densité plus forte ont été réalisés. Nous avons représenté sur la Figure VI- 16 l'évolution de la densité de Hall en fonction de la densité nominale du plan de dopage. La densité mesurée sature aux environs de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à partir d'un plan de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$; pour des densités supérieures, soit les atomes de silicium ne sont pas actifs, soit les électrons libres créés ne participent pas à la conduction du gaz 2D et restent dans le plan. Cependant, comme aucune variation notable de la mobilité de Hall n'a été observée (μ_H 300K=5500-6000 et μ_H 77K=15000-16000 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), même pour un plan de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, nous retiendrons la première solution.

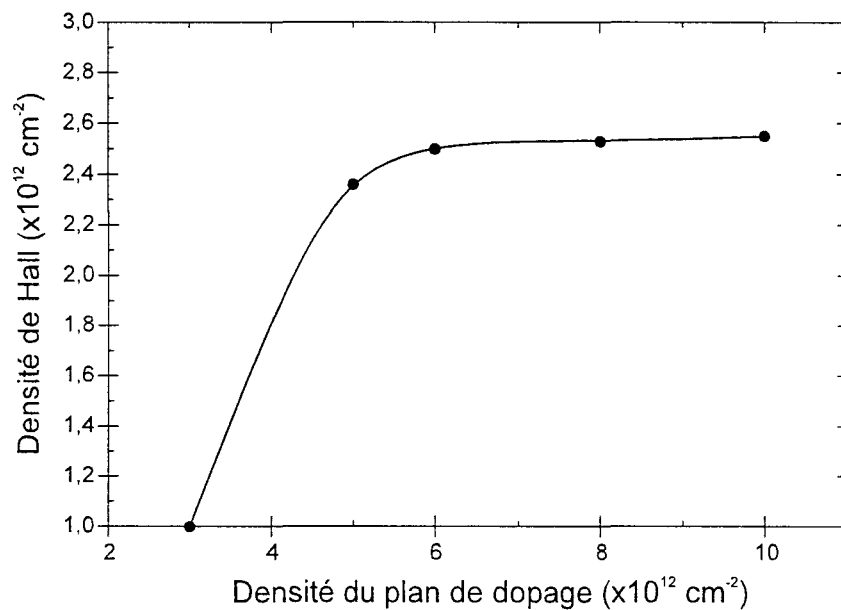


Figure VI- 16 : Densité mesurée par effet Hall en fonction de la densité du plan de dopage dans une simple hétérostructure $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{InGaAs}$.

Les caractéristiques de transfert optimales ont donc été trouvées pour un alliage à 50% d'aluminium, avec une densité de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de $6000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $17000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement à 300 et 77K. A structure similaire, la filière AlGaAs/InGaAs n'offre que des densités voisines de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (voir Chapitre I).

3 Les premiers résultats sur les doubles hétérostructures

Les simples hétérostructures à modulation de dopage possédant de bonnes caractéristiques, nous nous sommes alors tournés vers la réalisation de doubles hétérostructures à double plan de dopage dont la structure est schématisée sur la Figure VI- 17. La croissance de la couche tampon phosphorée est réalisée en deux étapes ; tout d'abord une couche épaisse d'AlInP est épitaxiée à 540°C, puis la température de croissance est abaissée à 520°C pour la réalisation d'un super-réseau (GaInP)-(AlInP) dans lequel le plan de dopage arrière est inséré. Ce dernier est séparé du canal par 50 Å de matériau phosphoré. Le reste de la structure est identique à une simple hétérostructure mis à part la couche espaceur entre le canal et le plan de dopage avant qui a été réduite à 30 Å, pour améliorer le transfert. Le plan de dopage arrière à une densité de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, celle du plan avant est de $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

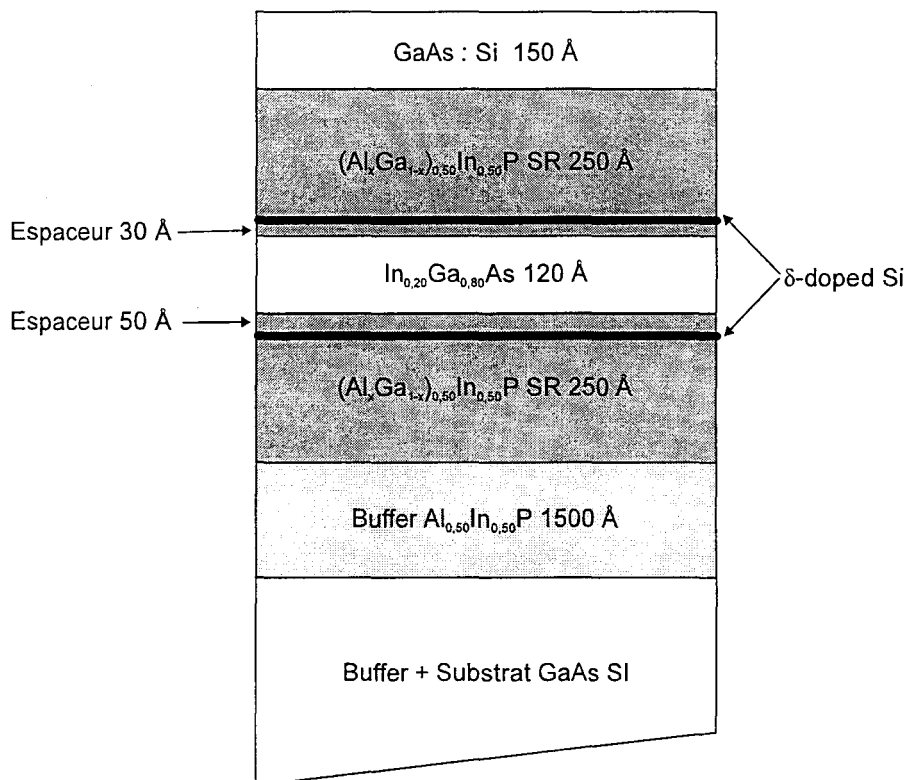


Figure VI- 17 : Structure d'une double hétérostructure à double plan de dopage AlGaInP/InGaAs/AlGaInP/GaAs.

La difficulté de réalisation des doubles hétérostructures est localisée au niveau du plan de dopage arrière. En effet, sans précaution, les atomes de silicium du plan ont tendance à ségréger vers le canal. Pour limiter ce phénomène, la couche espaceur est de 50 Å ; utiliser une épaisseur plus faible augmente le risque de ségrégation vers le canal. Enfin, on peut aussi jouer sur la température de croissance du plan de dopage et surtout de la couche espaceur. Le profil de température utilisé est le suivant : la couche tampon AlGaInP est réalisée à 520°C, dès le début du plan de dopage, la consigne

de température est abaissée à 450°C. Compte tenu de l'inertie du four du manipulateur, cette température n'est atteinte qu'à la fin du plan. Nous réalisons alors 30 Å de barrière à 450°C, puis la température est remontée à 520°C pendant un arrêt de croissance de deux minutes avant la réalisation des 20 Å restants de la couche espaceur. Les mesures d'effet Hall de deux échantillons avec et sans correction de température sont présentées dans le tableau de la Figure VI- 18. Sans correction de température, si la densité de Hall est forte, l'effet de la ségrégation du silicium dans le canal se ressent par de très faibles valeurs de mobilité à 300K et 77K. De très bonnes mobilités sont obtenues sur l'échantillon avec correction de température, mais aux dépens de la densité qui n'est plus que de $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Ces résultats démontrent, encore ici, la supériorité de la filière phosphorée sur la filière classique AlGaAs/InGaAs, qui à structure et mobilité du gaz comparables ne présente des densités de l'ordre de $2,5$ à $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [4].

Structures	n_H (cm ⁻²)	μ_H 300K (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	μ_H 77K (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
sans correction T°	$4,8 \times 10^{12}$	3700	9800
avec correction T°	$3,5 \times 10^{12}$	5400	13200

Figure VI- 18 : Résultats d'effet Hall sur des doubles hétérostructures (Al_{0,50}Ga_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P/InGaAs avec et sans correction de température.

4 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie, la réalisation de simples et doubles hétérostructures à modulation de dopage à barrières phosphorées en accord de maille. L'optimisation des conditions de croissance mais aussi l'utilisation d'une technique spécifique d'habillage de l'interface pour la réalisation de l'interface AlGaInP sur InGaAs ont permis d'obtenir des caractéristiques de gaz bidimensionnel très honorables. Les mesures d'effet Hall ont montré des caractéristiques de transfert de charge supérieures à ceux de la filière AlGaAs/InGaAs/GaAs. La réalisation de structures à barrières Ga_{1-x}In_xP contraintes ($x < 0,48$) a aussi été abordée mais n'a pas donné, pour l'instant, de résultats très probants ; un gros travail d'optimisation des conditions de croissance reste à faire sur ces structures.

Pour finaliser ce travail, il ne reste donc plus qu'à réaliser et caractériser des composants à effet de champ du type HEMTs et HIGFETs avec ces matériaux.

C Performances des composants phosphorés

Pour valider cette étude du transfert de charge et la qualité de nos épitaxies, des composants à effet de champ à base de matériaux phosphorés ont été réalisés. Nous décrivons dans cette partie les caractéristiques et les performances obtenues sur des HEMTs de longueur de grille 0,1 µm et des HIGFETs.

1 Les HEMTs

En parallèle à ce travail, la thèse de M. Zaknour [5] a porté sur les aspects spécifiquement composants des alliages phosphorés. Les points durs ont été l'optimisation des contacts ohmiques dont la résistance est inférieure à 0,1 Ω/mm, du contact Schottky et la recherche d'une solution chimique non sélective d'attaque de GaAs et d'AlGaInP pour la réalisation des mésas [6]. Nous présentons ici les résultats obtenus sur des composants HEMTs de longueur de grille 0,1 µm.

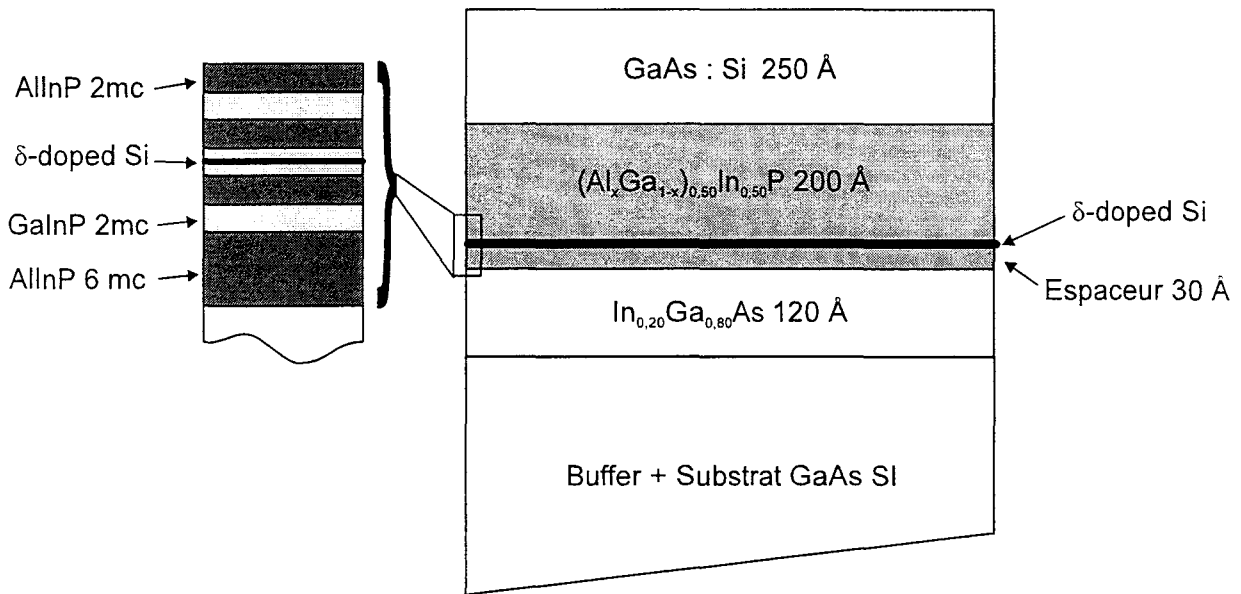


Figure VI- 19 : Structure épitaxiale des échantillons destinés à la réalisation de composants HEMTs.

Les structures utilisées sont des simples hétérostructures à canal pseudomorphique $In_{0,20}Ga_{0,80}As$, schématisées sur la Figure VI- 19. Comparées à la structure utilisée pour l'étude du transfert, nous y avons réduit la couche espaceur à 30 Å pour augmenter la densité de porteurs dans le canal et la barrière à 200 Å. Le plan de dopage a une densité de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. La couche de contact

consiste en 250 Å de GaAs dopé fortement à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour faciliter la réalisation des contacts ohmiques. La barrière quaternaire AlGaInP est réalisée à l'aide d'un super-réseau (GaInP)-(AlInP). Le plan de dopage est inséré au milieu de deux monocouches de GaInP. Enfin, pour assurer une bonne qualité de l'interface InGaAs/(AlGa)InP, six monocouches d'AlInP sont utilisées au début de la barrière.

Des composants HEMTs de longueur de grille $0,1 \mu\text{m}$ ont été réalisés par lithographie électronique à l'aide d'un procédé de résinage tri-couche. Dans un premier temps, nous avons évalué les possibilités données par les matériaux phosphorés en comparant trois compositions particulières. De cette comparaison nous avons choisi des composants à barrières $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ dont nous décrivons les performances pour l'amplification de puissance.

1.a) Comparaison de trois matériaux

Comme première étape, nous avons comparé les performances des HEMTs à barrière phosphorée avec trois compositions particulières : $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$, $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ et $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$.

La Figure VI- 20 présente le comportement en inverse et en direct d'une diode Schottky Ti/Pt/Au déposée sur GaInP. On notera une tension de claquage en inverse de 9 Volt (définie pour un courant de grille de 1 mA/mm) et une barrière métal - semi-conducteur estimée à 0,6 Volt. Les caractéristiques des contacts Schottky déposés sur AlGaInP et AlInP sont semblables avec toutefois une augmentation de la hauteur de barrière avec la concentration en aluminium de l'alliage (respectivement 0,7 et 0,8 Volt).

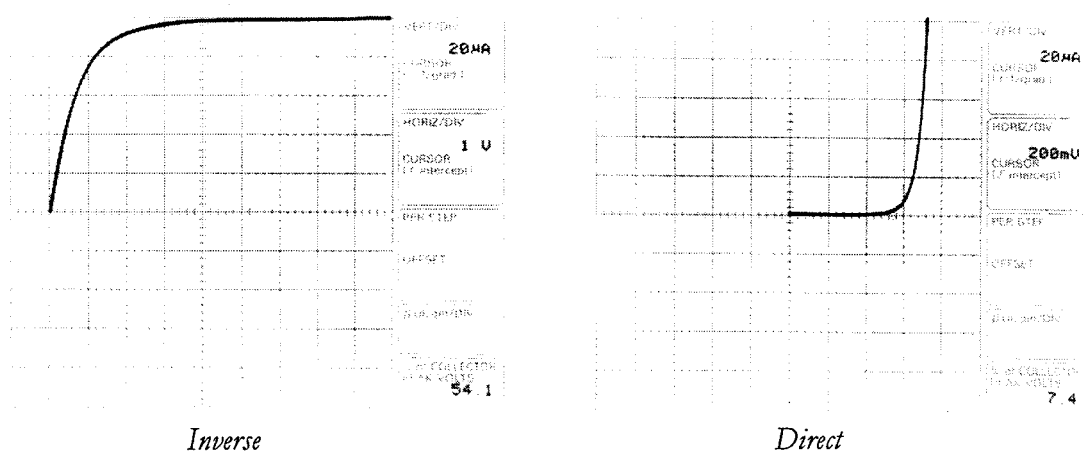
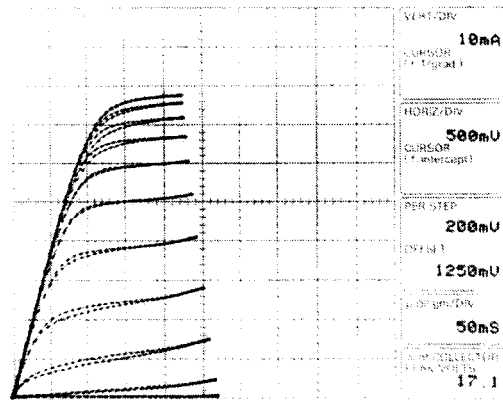
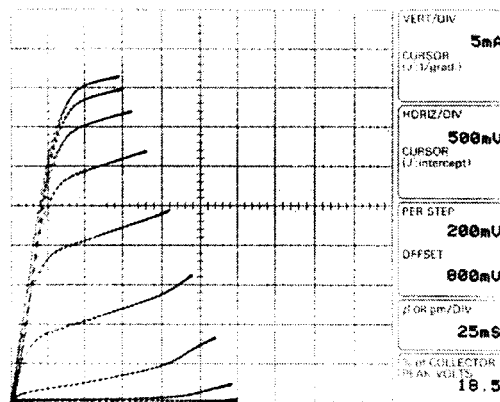


Figure VI- 20 : Caractéristique en direct et en inverse d'un contact Schottky Ti/Pt/Au réalisé sur GaInP.

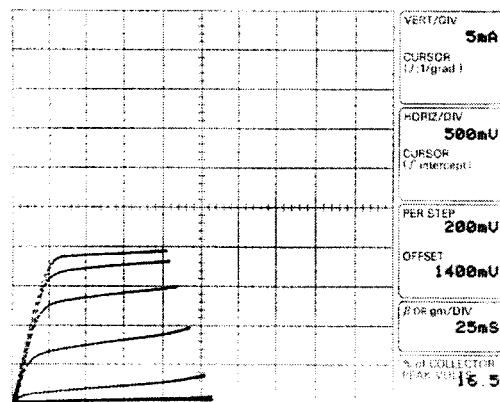
Les caractéristiques courant-tension (I-V) des trois composants sont présentées sur la Figure VI- 21.



$\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}/\text{GaAs}$



$(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}/\text{GaAs}$



$\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}/\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}/\text{GaAs}$

Figure VI- 21 : Caractéristiques I-V des HEMTs phosphorés de longueur de grille $L_g=0,1 \mu\text{m}$.

Les performances en terme de courant, de tension de pincement V_p et de transconductance g_m sont récapitulées dans le tableau de la Figure VI- 22.

Matériaux	I_{DS} à $V_{gs}=0V$ et $V_{ds}=2V$ (mA/mm)	I_{DS} max. à $V_{ds}=2V$ (mA/mm)	V_p (V)	g_m max (mS/mm)
$Ga_{0,50}In_{0,50}P$	400	770 ($V_{gs}=1,25$ V)	-0,7	750
$(Al_{0,50}Ga_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P$	250	400 ($V_{gs}=0,8$ V)	-0,8	550
$Al_{0,50}In_{0,50}P$	0	200 ($V_{gs}=1,4$ V)	+0,4	350

Figure VI- 22 : Performances en courant et en transconductance des HEMTs phosphorés à simple plan de dopage.

GaInP, malgré son faible offset de conduction, possède les meilleures caractéristiques avec un courant I_{DS} maximum de 770 mA/mm et une transconductance de 750 mS/mm. On peut s'étonner de la forte valeur du courant I_{DS} obtenu ; en effet, nous avons montré précédemment que la densité de charge dans une hétérostructure GaInP/InGaAs était de l'ordre de 2×10^{12} cm⁻², ce qui devrait correspondre tout au plus à un courant de 400 à 500 mA/mm. Le seul fait d'avoir abaissé l'épaisseur de la couche espaceur à 30 Å, ne peut expliquer ces résultats. On a ici, certainement affaire à un courant de type MESFET, c'est à dire localisé dans la barrière à forte tension de grille ; comme la mobilité des porteurs dans GaInP est relativement bonne (≈ 2000 cm².V⁻¹.s⁻¹), cette conduction parasite est bénéfique.

Le quaternaire vient ensuite, avec un courant deux fois moindre mais une transconductance supérieure à 500 mS/mm. Enfin, le composant réalisé sur AlInP possède de très mauvaises performances ; il est de type "normally-off" avec un courant maximum de seulement 200 mA/mm. Nous ne savons pas à l'heure actuelle si cela est dû à un problème technologique ou à phénomène inhérent au matériau (centres DX ou oxydation du matériau par exemple).

La Figure VI- 23 présente l'évolution des gains en courant (H21) et en puissance (MSG et MAG) en fonction de la fréquence pour une simple hétérojonction GaInP/InGaAs/GaAs. L'extrapolation des mesures (pente de 20dB/décade) donne une fréquence de coupure f_T de 120 GHz et une fréquence maximale d'oscillation f_{MAX} de 155 GHz. Des résultats légèrement inférieurs ont été obtenus sur les composants à barrière AlGaInP ($f_T=100$ GHz, $f_{MAX}=120$ GHz).

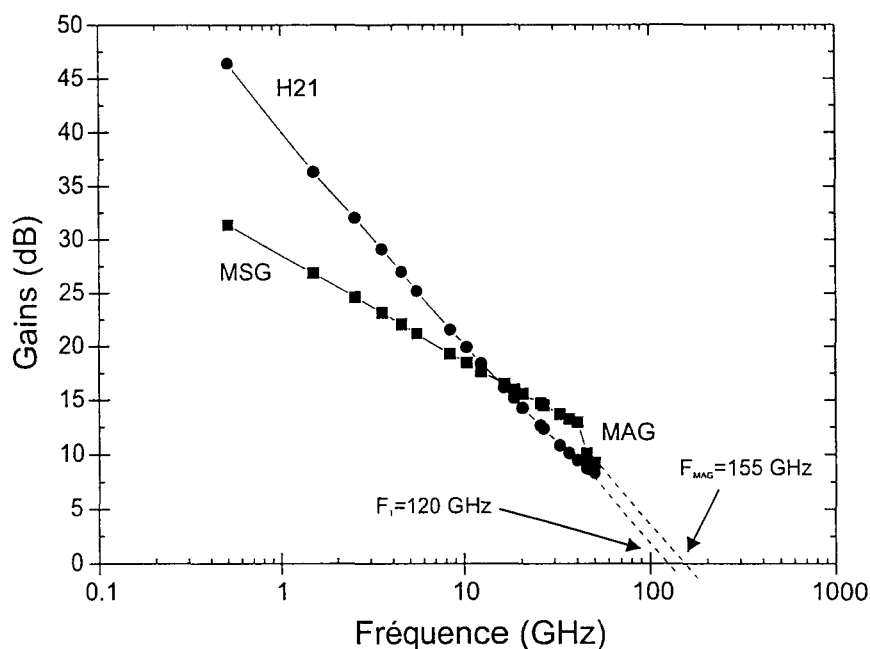


Figure VI- 23 : Evolution en fréquence des gains en courant (H21) et en puissance (MSG et MAG) d'un HEMT $Ga_{0,50}In_{0,50}P/InGaAs/GaAs$ ($Lg=0,1 \mu m$).

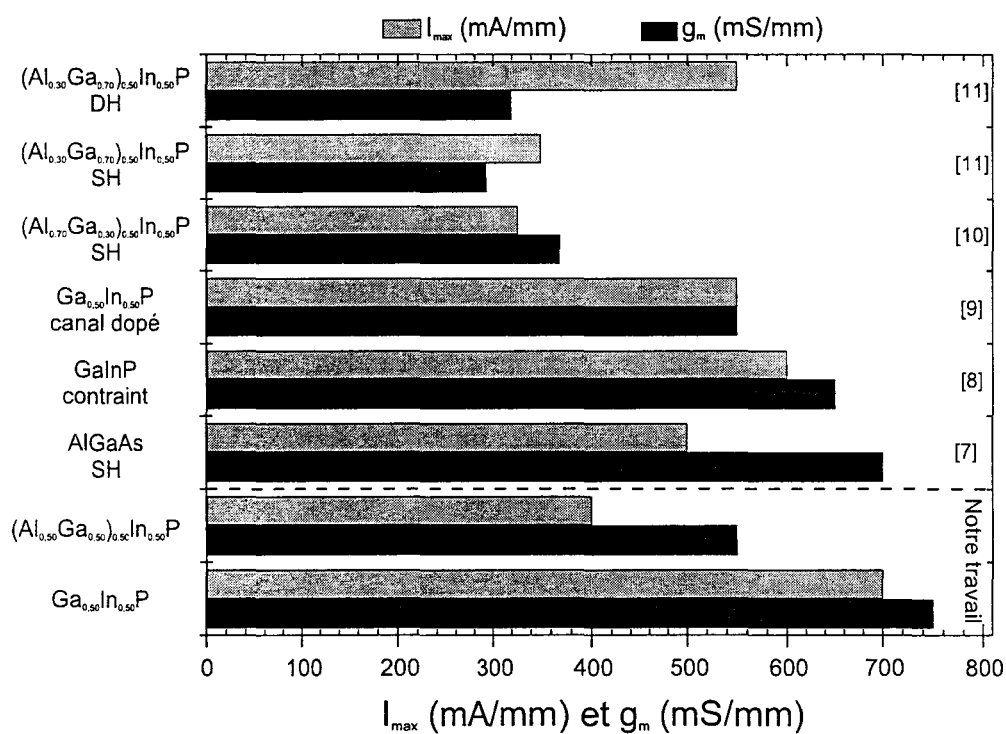


Figure VI- 24 : Comparaison des performances en courant et en transconductance.

Outre le cas d'AlInP, les performances obtenues se situent à l'état de l'art des composants HEMTs à simple hétérostructure. Nous avons rassemblé sur la Figure VI- 24, les performances en termes de courant et de transconductance de nos composants phosphorés et de quelques références

tirées de la littérature : une simple hétérostructure AlGaAs/InGaAs [7], des hétérostructures GaInP/InGaAs à barrière contrainte [8] ou à canal dopé [9] et des simples et doubles hétérostructures à barrières $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$ pour deux compositions en gallium (0,30 [10] et 0,70 [11]). La simple hétérostructure GaInP/InGaAs par son courant et sa transconductance dépasse largement les performances rapportées jusqu'à présent sur des simples hétérostructures phosphorées à canal dopé ou à barrière GaInP contrainte et même des doubles hétérojonctions à barrières phosphorées. Elle concurrence directement la filière AlGaAs avec un g_m comparable mais une densité de courant supérieure de 200 mA/mm. La simple hétérostructure $(Al_{0,50}Ga_{0,50})_{0,50}In_{0,50}P/InGaAs$ possède les meilleures performances rapportées à ce jour sur ce type de composant avec surtout un g_m supérieur à 500 mS/mm.

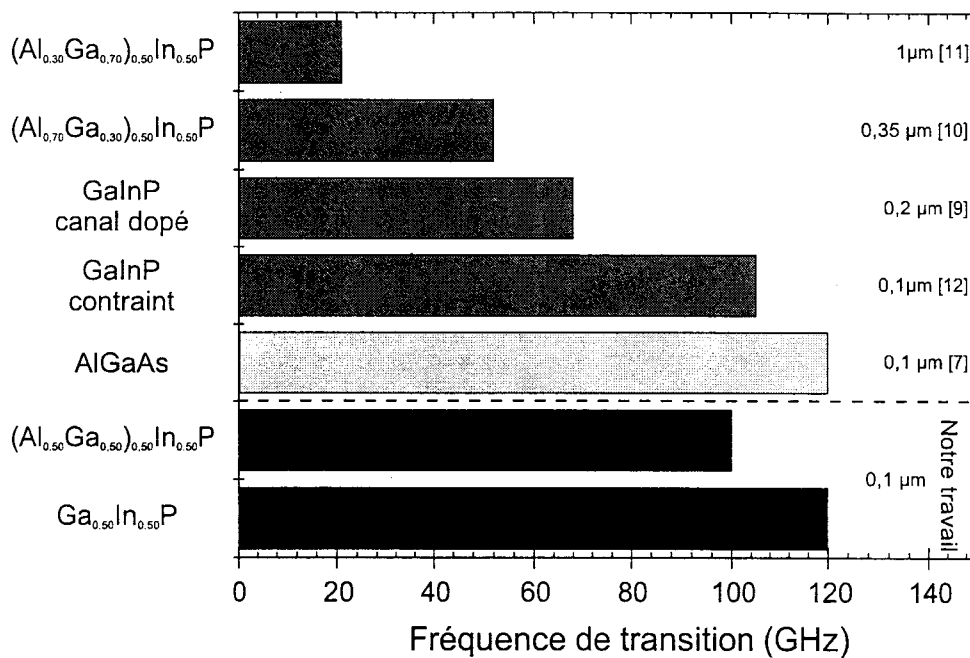


Figure VI- 25 : Comparaison des performances en fréquence.

La Figure VI- 25 présente les performances en fréquence de nos composants qui sont comparées d'une part avec la filière classique AlGaAs/InGaAs (à structure similaire) et d'autre part aux performances des composants phosphorés publiés dans la littérature. La longueur de grille et la référence sont indiqués en face de chaque type de composant. Notre hétérostructure à barrière GaInP concurrence directement les composants de la filière AlGaAs/InGaAs, avec des fréquences de transition de 120 GHz pour une longueur de grille de 0,1 μm. La comparaison avec les autres composants phosphorés est plus délicate car peu de composants ont été réalisés avec des grilles courtes. Néanmoins, les fréquences de transition rapportées dans ce travail constituent l'état de l'art de la filière phosphorée.

De cette comparaison entre trois matériaux phosphorés différents, GaInP sort le grand gagnant. Ses performances pour l'amplification de puissance ont alors été évaluées.

1.b) GaInP pour l'amplification de puissance

Le composant présenté précédemment a été caractérisé en puissance à 60 GHz. La Figure VI-26 présente l'évolution de la puissance de sortie et de l'efficacité d'amplification en fonction de la puissance d'entrée. Nous avons obtenu une puissance de 560 mW/mm à 60 GHz avec un gain linéaire de 8 dB et un gain à saturation de 4,8 dB, ce qui est remarquable pour une structure à simple plan de dopage. La simple hétérostructure à barrière AlGaInP n'exhibe qu'une puissance de 250 mW/mm à 60 GHz.

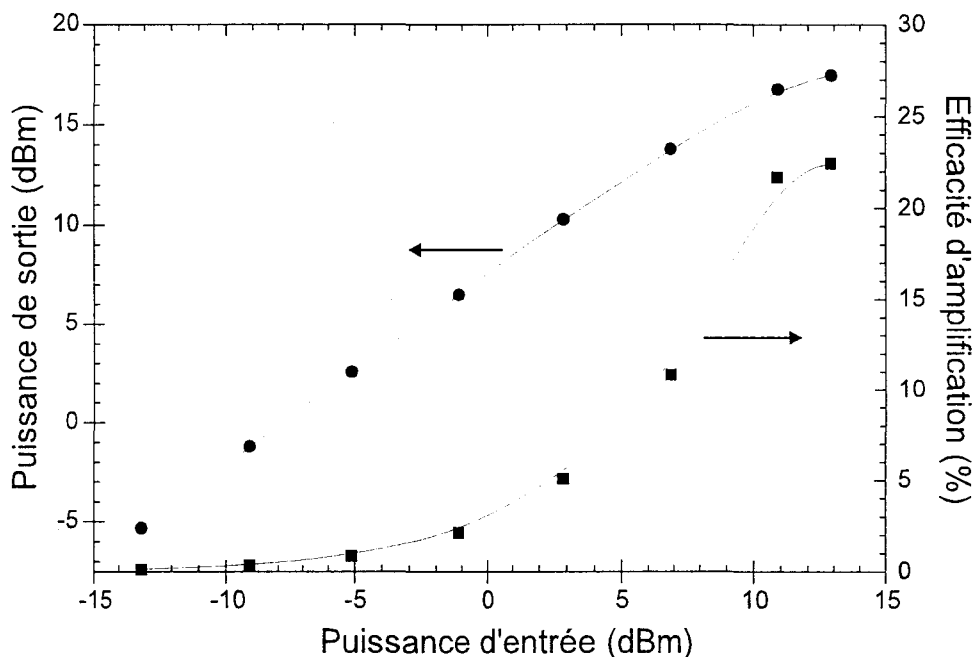


Figure VI- 26 : Performance d'un HEMT $Ga_{0,50}In_{0,50}P/In_{0,20}Ga_{0,80}As/GaAs$ ($L_g=0,1 \mu m$) pour l'amplification de puissance.

Sur la Figure VI- 27, nous comparons les performances en termes de puissance, de gain et d'efficacité d'amplification (PAE), des composants GaInP à celles de la filière AlGaAs. Notre structure a des performances comparables à une double hétérostructure à double plan de dopage [12]. Seules les structures à canal dopé [13] ou à double canal dopé [14] montrent des puissances de sortie supérieures ; elles souffrent par contre d'un gain moindre. Enfin, nous y avons ajouté les performances obtenues sur substrat InP [15] ; ces structures, bien que développant un gain et une efficacité d'amplification importants, ne montrent pas des puissances de sortie supérieures à 500 mW/mm.

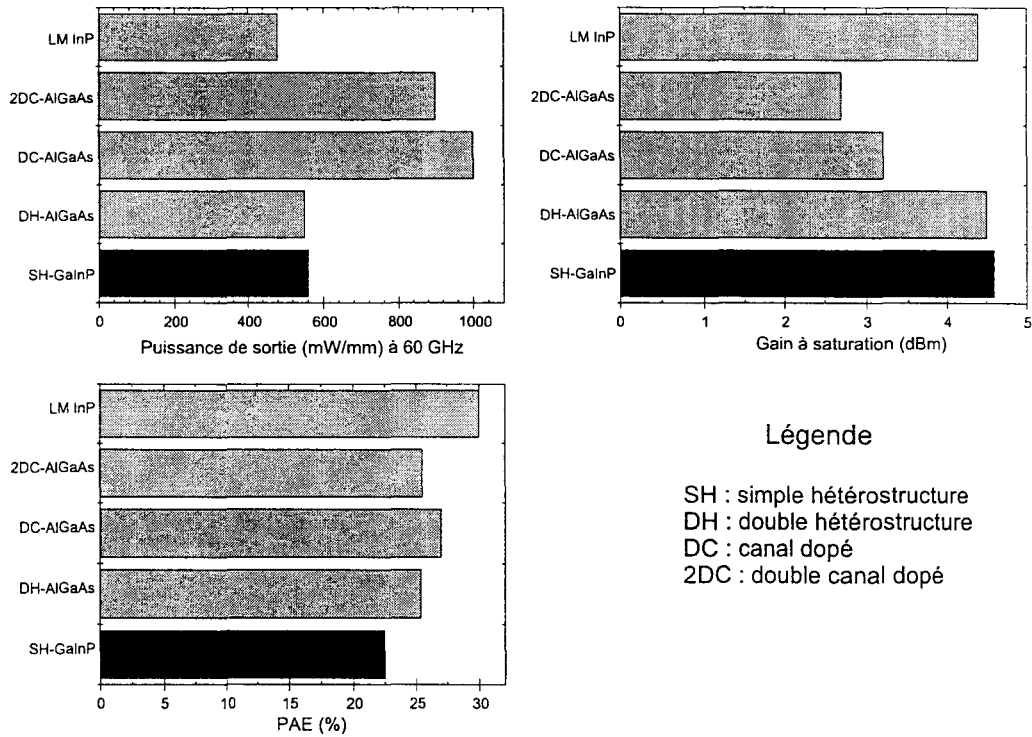


Figure VI- 27 : Comparaison des performances en amplification de puissance.

2 Les HIGFETs

L'évaluation des matériaux phosphorés dans les structures HIGFETs a été abordée par H. Fawaz. Deux compositions particulières ont été choisies, à savoir $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ et $(\text{Al}_{0,67}\text{Ga}_{0,33})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$. Le ternaire $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ a été rejeté d'emblée à cause de son faible décalage de bande de conduction. La structure des échantillons réalisés est schématisée sur la Figure VI- 28.

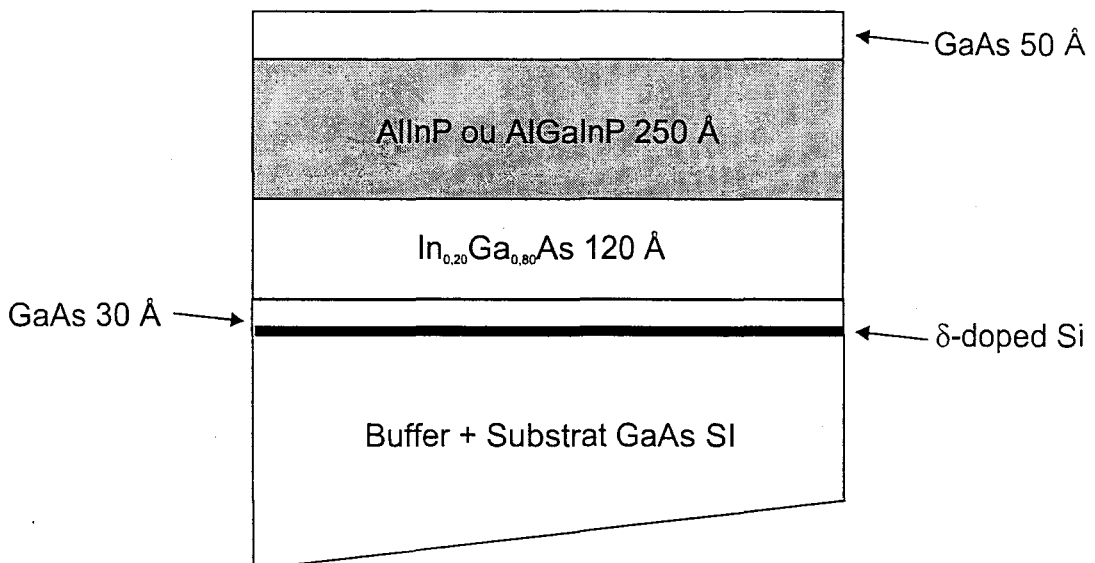


Figure VI- 28 : Structures des couches HIGFETs à base de matériaux phosphorés.

Après désoxydation du substrat à 660°C, une couche tampon (buffer) de 2000 Å de GaAs est réalisée à 580°C. La température est abaissée à 500°C en fin de buffer pour la réalisation du plan de dopage silicium de densité $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour AlGaInP et $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour AlInP ; celui-ci doit permettre d'obtenir des tensions de seuil symétriques entre les composants de type n et ceux de type p (voir Chapitre I). Il est séparé du canal d'InGaAs par 30 Å de GaAs. La séquence de commutation des gaz à l'interface InGaAs/(AlGa)InP consiste en une seconde de purge suivie d'une seconde de phosphore avant l'ouverture des caches des éléments III². La barrière phosphorée a une épaisseur de 250 Å. Dans le cas d' $(\text{Al}_{0,67}\text{Ga}_{0,33})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$, elle est réalisée à l'aide d'un super-réseau $(\text{AlInP})_{4\text{mc}} - (\text{GaInP})_{2\text{mc}}$. Enfin, une couche de contact de GaAs (50 Å) non intentionnellement dopé est réalisée pour protéger la barrière de toute oxydation.

La réalisation de transistors de type n et p avec des longueurs de grille de 0,3, 0,5 et 1 µm a été effectuée avec la même technologie que les structures pseudomorphiques de la filière $\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,15}\text{As}/\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}/\text{GaAs}$ [16]. Aussi certains paramètres technologiques, tels que les contacts ohmiques, n'ont pas été optimisés pour les matériaux (AlGa)InP. Il en découle que les performances obtenues ne sont que moyennes et fortement réduites par des résistances d'accès très importantes. Néanmoins, nous allons comparer les composants HIGFETs phosphorés de longueur de grille 1 µm à ceux réalisés sur la filière pseudomorphique AlGaAs à 75% d'aluminium. Les courants de drain (I_{ds}), les transconductances (g_{m}), les courants de standby (I_{off}) et les fréquences de coupure du gain en courant (F_{T}) sont présentés sur la Figure VI- 29, pour des transistors de type n et p.

Des deux compositions de matériaux phosphorés étudiés, il ressort que les performances des HIGFETs de type n sont quasiment identiques, mais restent inférieures à celles d'un composant AlGaAs. On notera cependant un courant de standby de seulement un nanoampère et une fréquence de coupure de 20 GHz pour un composant de type n à barrière quaternaire. Un courant de drain de 360 mA/mm avec une transconductance de 410 mS/mm et une fréquence de coupure supérieure à 40 GHz ont été obtenus sur des composants de longueur de grille de 0,3 µm mais ces composants souffrent d'un courant de repos (I_{off}) énorme de 6 µA. Le quaternaire $(\text{Al}_{0,67}\text{Ga}_{0,33})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ se détache par contre par ses bonnes performances sur les transistors de type p. Un courant de drain de 120 mA/mm et une transconductance supérieure à 70 mS/mm constituent des performances à l'état de l'art pour des HIGFETs de longueur de grille 1 µm. La dissymétrie des tensions de seuil pose cependant un

² Les mécanismes d'incorporation d'arsenic dans les phosphures aux interfaces n'étaient pas encore maîtrisés lors de la réalisation de ces échantillons.

un problème ; pour les composants de type n, $V_{th}=0,7$ V alors que la tension de seuil n'est que de $-0,3$ V pour les composants de type p. Ceci pourra être amélioré en agissant sur la densité du plan de dopage arrière.

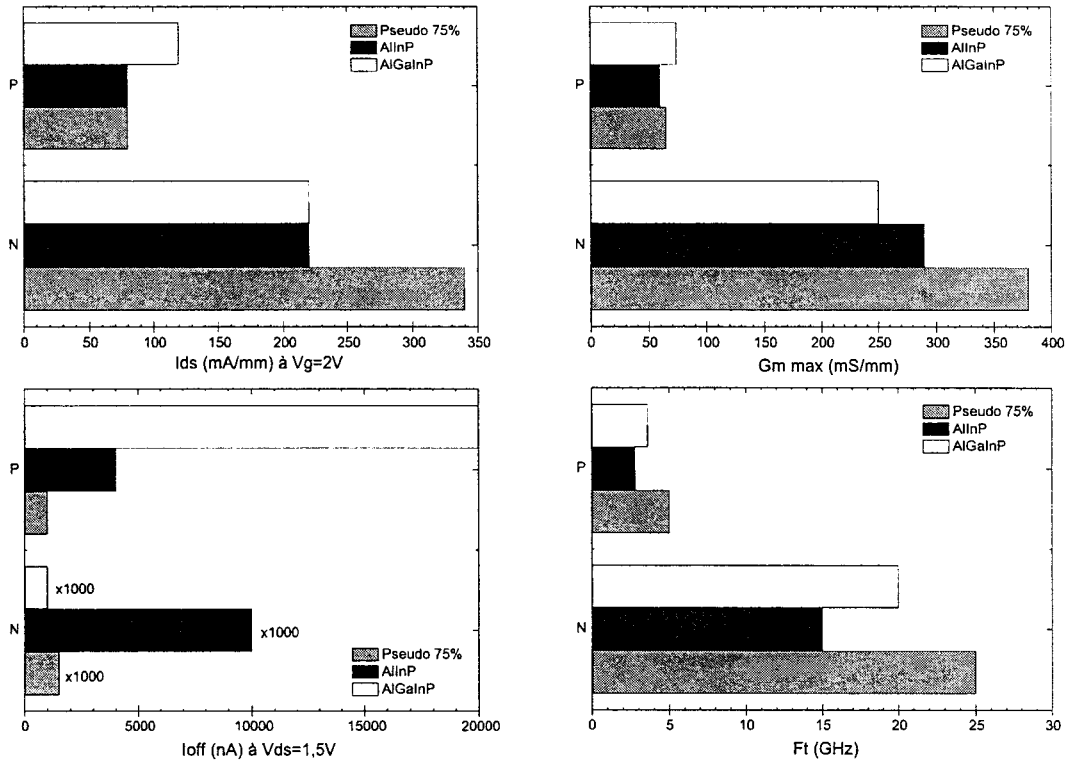


Figure VI- 29 : Comparaison des performances des HIGFETs phosphorés ($L_g=1 \mu m$) avec ceux de la filière $Al_{0,75}Ga_{0,15}As/InGaAs/GaAs$.

Bien que la technologie ne leur soit pas adaptée, les composants phosphorés montrent donc des caractéristiques intéressantes et notamment les composants de type p. En optimisant les paramètres technologiques tels que les contacts ohmiques, par exemple, on peut espérer améliorer encore ces performances.

D Conclusion

Dans une première partie, nous avons montré le rôle prépondérant de la qualité de l'interface sur les caractéristiques de transfert des simples hétérojonctions à modulation de dopage GaInP/InGaAs. Nous avons montré que l'utilisation de six monocouches d'AlInP à l'interface permet de retrouver de bonnes caractéristiques de gaz 2D avec une densité de $2,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de $17000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 77K. Cet habillage de l'interface ne supprime pas les problèmes d'incorporation de l'arsenic dans GaInP mais permet de masquer leurs effets.

Dans une deuxième partie, nous avons décrit la réalisation et les performances en terme de caractéristiques du gaz 2D de simples et doubles hétérojonctions à modulation de dopage. Le meilleur candidat pour le transfert de charge est $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ avec, pour la simple hétérostructure une densité de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et des mobilités de $6000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K et $17000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 77K ; pour la double, une densité de $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et des mobilités de $5500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K et $13200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 77K. Ces performances se révèlent être supérieures à celles de la filière classique AlGaAs/InGaAs (à structure identique), faisant des matériaux phosphorés le candidat idéal à son remplacement.

Dans la suite du chapitre, nous avons démontré les excellentes caractéristiques des composants à effet de champ à barrières phosphorées. Des HEMTs de longueur de grille $0,1 \mu\text{m}$ ont été réalisés. Curieusement, bien que ne possédant pas le meilleur transfert de charge, c'est un composant à barrière GaInP qui présente les meilleures performances en terme de courant maximum ($I_{\text{DS}}=770 \text{ mS/mm}$) ; cela peut s'expliquer par un courant parasite mais bénéfique de type MESFET pour des polarisations de grille importante. Les performances obtenues en termes de transconductance ($g_{\text{m}}=750 \text{ mS/mm}$), de fréquence de coupure ($f_{\text{T}}=120 \text{ GHz}$) et de puissance ($P=560 \text{ mW/mm}$ à 60 GHz) constituent l'état de l'art actuel des simples hétérostructures à barrières phosphorées et sont bien supérieures à celles de structures comparables de la filière AlGaAs. Les performances de ces composants pour l'amplification de puissance, font de GaInP le concurrent direct de la double hétérojonction à double plan de dopage AlGaAs/InGaAs/AlGaAs. L'utilisation de doubles hétérostructures à barrières phosphorées devrait permettre d'atteindre le cap d'un W/mm. Dans un second temps, nous avons montré les potentialités des alliages (AlGa)InP pour la logique rapide, avec la réalisation de transistors HIGFETs de type n et p. L'optimisation de la technologie de ces composants sur les matériaux phosphorés devraient permettre d'améliorer leurs performances.

E Références Bibliographiques

- [1] M.O. Watanabe, Y. Ohba, Appl. Phys. Lett., vol. 50 n°14, p. 906 (1987).
- [2] A. Dobadalapur, V.P. Kesan, D.R. Hinson, D.P. Neikirk, B.G. Streetman, 'Photoluminescence studies of pseudomorphic modulation doped AlGaAs/InGaAs/GaAs quantum wells', Appl. Phys. Lett., vol. 54 n°17, p. 1675 (1989).
- [3] M. Missous, A.A. Aziz, A. Sandhu, 'InGaP/InGaAs/GaAs high electron mobility transistor structure grown by solid source molecular beam epitaxy using GaP as phosphorus source', Jap. J. Appl. Phys., vol. 36 n°6, L.647 (1997)..
- [4] K.L. Tan, R.M. Dia, D.C. Streit, T. Lin, T.Q. Trinh, A. Han, P.H. Liu, P.M.D. Chow, H.C. Yen, '94 GHz 0.1 μ m T-gate low noise pseudomorphic InGaAs HEMT's', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 11 n° 12, p. 585 (1990).
- [5] M. Zaknourne, Thèse en électronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (à paraître).
- [6] M. Zaknourne, O. Schuler, F Mollot, D Theron, 'Non selective wet chemical etching of GaAs and AlGaInP for device applications', J. Vac Sci. Technol. B, vol. 16 n°1, p 223 (1998).
- [7] K.L. Tan, R.M. Dia, D.C. Streit, T.A. Lin, T.A. Trinh, A.C. Han, P.H. Liu, P.M.D. Chow, H.C. Yen, '94 GHz 0.1 μ m T-gate low-noise pseudomorphic AlGaAs/InGaAs (on GaAs) MODFET's', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 36 n°10, p. 2243 (1989).
- [8] M. Chertouk, S. Bürkner, K. Winkler, K. Bachem, W. Pletschen, J. Schleife, G. Tränkle, 'Processing advantages of GaInP/InGaAs PHEMTs for power applications', Proc. HETECH Workshop, Lille (1996).
- [9] D. Geiger, E. Mittermeier, J. Dickmann, Geng, R. Winterhof, F. Scholz, E. Kohn, 'InGaP/InGaAs HFET with high current density and high cut-off frequencies', IEEE Elect. Dev Lett., vol. 16 n° 6, p. 259 (1995).
- [10] J. Dickmann, M. Berg, A. Geyer, H. Däembkes, F. Scholtz, M. Moser, '(AlGa)InP/InGaAs/GaAs heterostructure field effect transistors with very thin highly p-doped surface layer', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 42 n°1, p. 2 (1995).
- [11] Y.C. Wang, J.M. Kuo, F. Ren, J.R. Lothian, J.S. Weiner, J. Lin, W.E. Mayo, Y.K. Chen, 'Single and double heterojunction pseudomorphic In(AlGa)P/InGaAs high electron mobility transistors grown by gas source molecular beam epitaxy', I.E.E.E. Elect. Dev. Lett., vol. 18 n° 11, p. 550 (1997).
- [12] R. Lai, M. Wojtowicz, C.H. Chen, 'High-power 0.15 μ m V-band pseudomorphic InGaAs-AlGaAs-GaAs HEMT', I.E.E.E. Microwave and Guided Wave Letters, vol. 3 n°10, p. 363 (1993).
- [13] B. Kim, R.J. Matyi, M. Wurtele, K. Bradshaw, M.A. Khatibzadeh, H.Q. Tserng, 'Millimeter wave power operation of an AlGaAs/InGaAs/GaAs quantum well MISFET', I.E.E.E. Trans ; Elect. Dev., vol. 36 n°10, p. 2236 (1989).

- [14] P. Saunier, H.Q. Tserng, '*AlGaAs/InGaAs heterostructures with doped channels for discrete devices and monolithic amplifiers*', I.E.E.E. Trans. Elect. Dev., vol. 36 n°10, p. 2231 (1989).
- [15] P. Ho, P.M. Smith, K.C. Hwang, S.C. Wang, M.Y. Kao, P.C. Chao, S.M.J. Liu, '*60 GHz power performance of 0.1 μm gate length InAlAs/InGaAs HEMTs*', Proc. Indium Phosphide and Related Materials IPRM'94, p. 411 (1994).
- [16] J.F. Thiery, '*Etude et réalisation de transistors HIGFETs complémentaires en technologie auto-alignée pour circuits logiques rapides et à faible consommation*', Thèse en électronique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1996).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Les applications actuelles de la micro-électronique requièrent des circuits et des composants de plus en plus rapides. Dans cette perspective, nous avons mis en évidence dans ce travail les potentialités d'une nouvelle filière de matériaux : (AlGa)InP sur substrat GaAs. Plus précisément, nous nous sommes attachés à l'optimisation de la croissance des alliages phosphorés par épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses en collaboration avec les équipes "composants" du laboratoire qui ont réalisé des composants à effet de champ de type HEMT et HIGFET.

La filière $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ étant assez mal connue, nous avons effectué des calculs afin d'extraire leurs principales caractéristiques physiques en fonction de la composition. Ces calculs, tout d'abord réalisés en considérant un matériau relaxé, ont ensuite été étendus aux matériaux contraints. Sur la base du modèle de Van de Walle, nous avons déterminé les énergies de bandes interdites Γ et X ainsi que les décalages de bandes des alliages phosphorés sur GaAs. Cette étude nous a permis de cerner les gammes de compositions les plus intéressantes pour la réalisation de composants, c'est à dire possédant des décalages de bandes maxima. Ce principe de calcul a été appliqué aux semi-conducteurs III-V ternaires et quaternaires du système (Ga, In, Al, As, P) et a donné lieu à la réalisation de deux logiciels conviviaux de simulation ; le premier permet le calcul des niveaux d'énergies et des fonctions enveloppes dans les structures à puits quantiques grâce à la méthode des matrices de transfert. Le second, basé sur la résolution autocohérente des équations de Schrödinger et Poisson, permet de déterminer le profil de bandes et les caractéristiques de transfert des hétérostructures à modulation de dopage.

La croissance des matériaux massifs en accord de maille n'a pas posé de problèmes majeurs, et l'optimisation des conditions de croissance (température, débit d'éléments V) a permis d'obtenir des matériaux de bonne qualité cristallographique. Les échantillons réalisés ne montrent pas d'effet de tendance à l'ordre. Nous avons déterminé par photoluminescence la transition gap direct – gap indirect des alliages $(Al_xGa_{1-x})_{0,50}In_{0,50}P$ à 300K et 10K. Enfin, le dopage volumique ou par plan a révélé la présence de pièges ou de centres profonds (type DX) pour des alliages ayant une concentration en aluminium x supérieure à 30%.

Un des intérêts des matériaux phosphorés est de pouvoir être épitaxiés aussi bien en tension qu'en compression. Nous avons réalisé une étude du comportement des alliages $Ga_{1-x}In_xP$ contraints par observation des diagrammes de diffraction RHEED. Les alliages contraints en compression ($x > 0,48$) se comportent de manière identique aux systèmes InGaAs sur InP et sur GaAs. Pour des faibles contraintes, le matériau relaxe préférentiellement par formation de dislocations ; pour de fortes

contraintes ($\varepsilon > 2\%$), la relaxation a lieu par passage au mode de croissance tridimensionnelle. Cependant, la température de croissance de GaInP a peu d'influence sur l'épaisseur critique. Le comportement de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ contraint en tension ($x < 0,48$) sur GaAs est moins standard. A basse température (420°C), l'épaisseur critique suit une évolution comparable aux modèles thermodynamiques de Matthews et People. Au contraire, à 520°C , nous avons observé une quasi-indépendance de l'épaisseur critique avec la composition de l'alliage pour une contrainte supérieure à 1% ; celle-ci reste figée à trois monocouches. Sur la base de calculs thermodynamiques, nous avons émis l'hypothèse que ce phénomène était dû à une décomposition spinodale de l'alliage. Des observations en microscopie en transmission devraient permettre de valider cette hypothèse.

Nous avons ensuite abordé la réalisation d'hétérostructures. Les premières mesures sur des puits quantiques GaInP/GaAs/GaInP ont dévoilé de graves problèmes localisés aux interfaces arséniures-phosphures. Par l'utilisation de puits quantiques asymétriques AlGaAs/GaAs/GaInP, nous avons montré que les deux types d'interfaces, à savoir GaInP sur GaAs et GaAs sur GaInP, induisent des effets différents sur la luminescence des puits quantiques. L'interface GaInP sur GaAs provoque un violent décalage de plus de 30 meV vers les basses énergies de la transition optique, alors que son inverse cause un décalage vers les hautes énergies. Ces observations montrent qu'il y a contamination, respectivement de la barrière par de l'arsenic et du puits par du phosphore, aux interfaces.

Si le caractère abrupt des interfaces entre arséniures est relativement bien connu (limitation par ségrégation de l'élément III le moins lié), le cas des hétérostructures différant à la fois par les anions et les cations, tel que GaInP/GaAs, est beaucoup plus complexe. Grâce à des mesures de spectroscopie de photo-électrons induite par rayons X, nous avons pu déterminer le profil de composition en éléments V à l'interface GaInP sur GaAs. Elles ont révélé un excès d'arsenic en surface du phosphore pour des épaisseurs jusqu'à 5000 \AA , et à l'interface avec un profil exponentiel décroissant sur une dizaine de monocouches. Nous avons montré que le caractère diffus de l'interface GaInP sur GaAs était principalement causé par des effets extrinsèques liés au dispositif expérimental. Ainsi, lors de la commutation des gaz au passage de GaAs vers GaInP, une part non négligeable d'arsenic reste piégée dans la cellule craqueur. Dès le début de la croissance du matériau phosphoré, un flux résiduel d'arsenic arrive donc sur le substrat, s'incorporant dans le matériau; il entretient alors un phénomène de ségrégation de l'arsenic vis à vis du phosphore, responsable du taux élevé d'arsenic trouvé en surface de l'échantillon. L'utilisation d'une séquence de commutation comportant dix secondes d'anticipation permet d'obtenir des interfaces GaInP/GaAs abruptes, cependant cette séquence n'est valable que pour les structures présentées. Par exemple, elle se révèle moins efficace lors de la réalisation de structures sur InGaAs.

Dans une dernière partie, nous avons montré le rôle prépondérant de la qualité de l'interface sur les performances des hétérostructures à modulation de dopage GaInP/InGaAs/GaAs. Sans précaution particulière, l'incorporation d'arsenic dans la barrière induit la formation d'un puits parasite de $\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ qui piège les électrons libres entre le plan de dopage et le canal. Pour parer à ce problème, nous avons utilisé une technique originale qui consiste en l'insertion d'une couche d'AlInP de six monocouches à l'interface GaInP/InGaAs. Cet "habillage" de l'interface permet de supprimer les effets du puits parasite par la formation d'une région à grand gap $\text{Al}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ et de retrouver des caractéristiques de gaz bidimensionnel correctes ; une densité de Hall de $n_H = 2,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité à l'azote supérieure à $16000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont obtenues.

Nous avons ensuite étudié le transfert de charge des simples et doubles hétérostructures à modulation de dopage à barrières phosphorées. Pour déterminer quel matériau est le plus intéressant nous avons mené une investigation sur toute la gamme de composition des matériaux en accord de maille. Conformément aux calculs théoriques que nous avons menés précédemment, c'est l'alliage $(\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ qui possède les meilleures caractéristiques de transfert ; pour une simple hétérojonction, le gaz 2D a une densité de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de $5500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K et $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 77K. En ce qui concerne la double hétérojonction à double plan de dopage, nous avons obtenu, en optimisant la température de croissance du plan arrière, une densité de $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ avec une mobilité de $5400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K et $13200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 77K pour une structure comportant un plan arrière de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et un plan avant de $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Ces résultats excellents démontrent la supériorité des matériaux phosphorés sur la filière classique à barrières AlGaAs.

Pour mener à terme cette étude, des composants à effet de champ HEMT de longueur de grille $0,1 \mu\text{m}$ ont été réalisés. Bien que ne possédant pas le décalage de bandes le plus favorable, c'est GaInP qui permet d'obtenir les meilleures performances en terme de courant ($I_{\text{MAX}} = 700 \text{ mA/mm}$), de transconductance ($g_m = 750 \text{ mS/mm}$), de fréquence de coupure ($f_T = 120 \text{ GHz}$) et de puissance ($P = 560 \text{ mW/mm}$ à 60 GHz). Ces résultats, obtenus sur des simples hétérostructures, constituent l'état de l'art de cette filière et concurrencent directement les doubles hétérojonctions AlGaAs/InGaAs/AlGaAs. Les potentialités des matériaux phosphorés pour la logique rapide ont aussi été mises en avant, avec la réalisation de composants HIGFET de type n et p.

Il ressort de ce travail qu'à condition de prendre quelques précautions pour la réalisation des interfaces arséniures-phosphures, les matériaux (AlGa)InP en accord de maille sur GaAs constituent les candidats idéals au remplacement de la filière classique à base d'AlGaAs, pour les transistors à effet de champ. D'autres voies restent encore à explorer pour ces matériaux : on citera, par exemple, la réalisation de barrières GaInP contraintes en tension pour les hétérojonctions à modulation de dopage et l'utilisation de GaInP ou AlInP pour la réalisation de couche tampon métamorphique. Enfin, les

performances des composants à double plan de dopage sont à évaluer ; il est fort à parier que le cap du Watt par millimètre sera atteint avec ces structures.

ANNEXE 1:

**Facteurs de mérites statiques et
hyperfréquences des HEMTs**

1 Caractéristiques $I_D(V_{DS})$ d'un HEMT

La Figure A1- 1 présente le réseau caractéristique de l'évolution du courant I_D circulant entre drain et source lorsque l'on augmente la tension V_{DS} en maintenant la tension de grille V_{GS} constante. On peut diviser ce réseau en deux zones :

- Une région linéaire où le courant croît proportionnellement avec la tension V_{DS} . Pour des faibles valeurs de tension, le canal possède une section uniforme sous la grille et le dispositif se comporte comme une conductance contrôlée par la grille.
- Une région de saturation où le courant est sensiblement indépendant de V_{DS} . Dans ce cas, l'augmentation de la tension drain accentue le développement de la zone de charge d'espace à la sortie du canal côté drain. L'apparition de ce resserrement provoque la saturation du courant I_D .

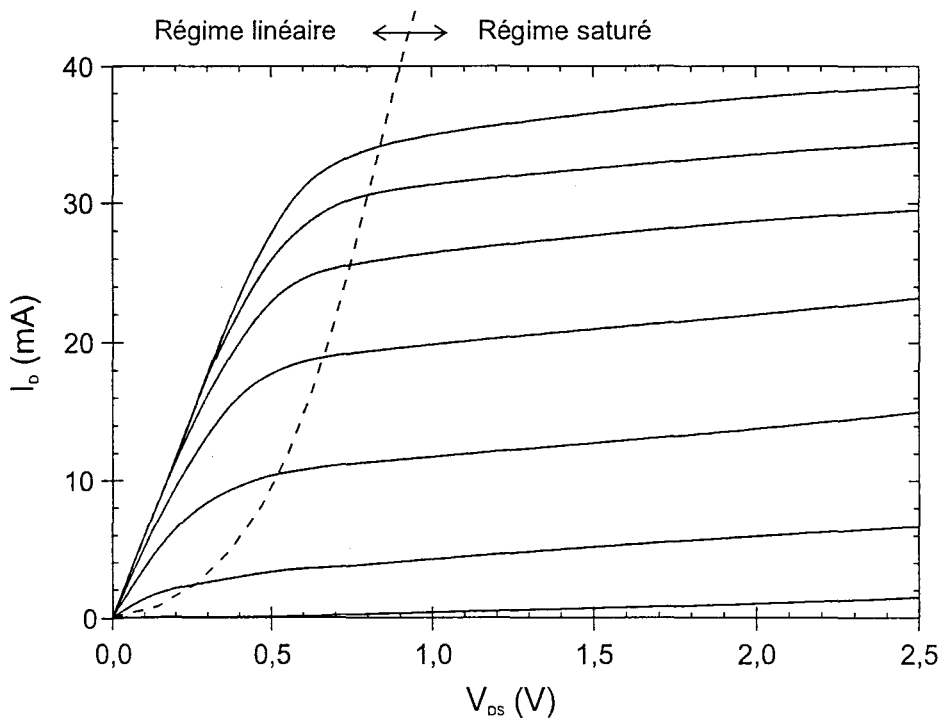


Figure A1- 1 : Caractéristiques $I_D(V_{DS})$ pour différentes tension V_{GS} (de +1 V à -0,4 V par pas de 0,2 V) d'un HEMT.

A partir du réseau $I_D(V_{DS})$, on définit plusieurs paramètres :

- ♦ La tension de pincement V_P (ou tension de seuil) : quand $V_{GS} = V_P$, la zone de charge d'espace s'étend sur toute l'épaisseur du canal, le courant de drain est alors nul.

- ♦ La transconductance g_m : elle rend compte de l'efficacité du transistor à commander le canal en donnant les variations du courant en fonction de la polarisation de grille à tension V_{DS} constante. Elle s'exprime par l'équation :

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}=Cste} \quad (A1-1)$$

- ♦ La conductance de sortie g_d : elle traduit la variation du courant drain en fonction de la tension V_{DS} à polarisation de grille V_{GS} constante et est défini par l'équation (A1-2).

$$g_d = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{DS}} \right)_{V_{GS}=Cste} \quad (A1-2)$$

On recherchera à minimiser cette conductance de sortie puisqu'elle s'oppose au contrôle du courant. L'origine de l'augmentation de g_d est l'effet de canal court qui se produit lorsque le rapport d'aspect du composant devient trop faible ($Lg/d < 5$ où Lg est la longueur de grille et d la distance grille-canal) et provient de la difficulté à contrôler correctement les porteurs dans le canal.

- ♦ Enfin, on définit le gain en tension comme le rapport g_m/g_d , qui permet de quantifier la capacité d'amplification du courant.

2 Schéma équivalent d'un transistor à effet de champ

Le schéma équivalent petit signal nous donne une image électrique du composant. Il est représenté sur la Figure A1- 2. Il est composé d'éléments intrinsèques qui sont la transconductance g_m , la conductance de sortie g_d , les capacités grille-source C_{GS} et grille-drain C_{GD} , ainsi que la résistance intrinsèque R_i qui traduit le caractère distribué de la commande de grille. Au schéma intrinsèque du transistor, il faut ajouter les éléments parasites qui sont : les résistances d'accès R_S et R_D , la résistance de grille R_G , les capacités des plots de grille et drain C_{pG} et C_{pD} et les inductances L_G , L_S et L_D .

De la détermination de ces paramètres, on en déduit la fréquence de coupure intrinsèque en gain f_c , définit par :

$$f_c = \frac{g_m}{2\pi C_{GS}} \quad (A1-3)$$

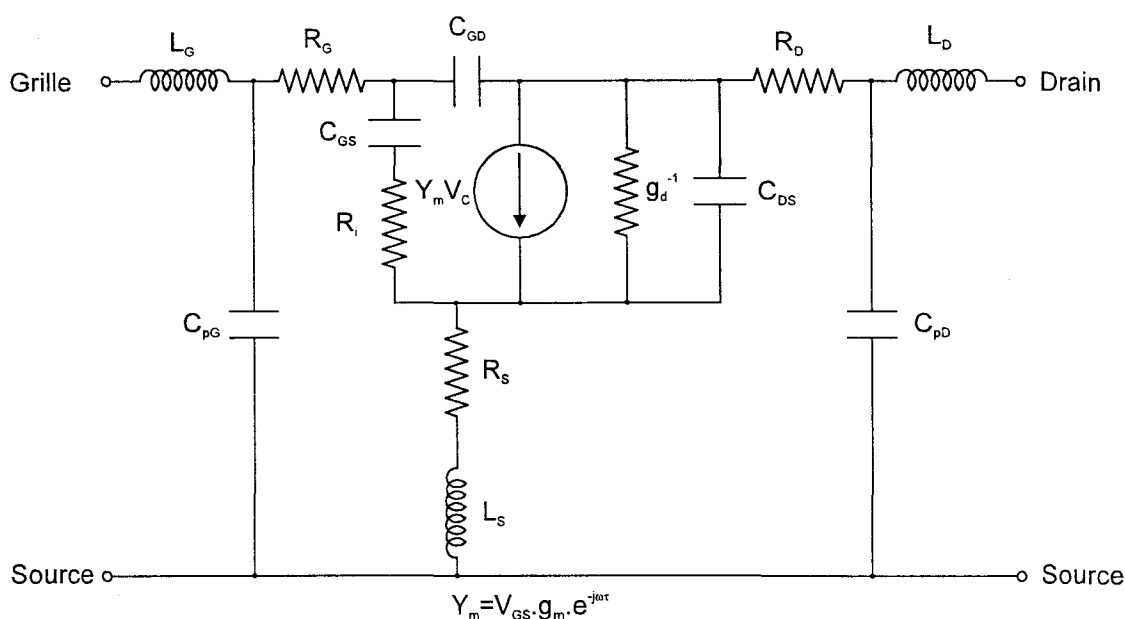


Figure A1- 2 : Schéma équivalent petit signal d'un transistor à effet de champ.

Tous les éléments du schéma équivalent doivent être optimisés afin de réduire leur effet limitatif sur les performances du composant. Ils dépendent généralement de la géométrie de la grille (C_{GD} , R_G), de la topologie du transistor (C_{GD} , R_S) et de la qualité électriques des éléments du transistor (R_S , R_G).

3 Performances hyperfréquences des HEMTs

Les performances fréquentielles des transistors sont déterminées par la mesure des paramètres de répartitions S_{ij} [1]. La connaissance de ces paramètres permet le calcul des différents gains du transistor et des fréquences de coupure associées :

- Le gain en puissance G_{max} , appelé aussi **MAG** (*maximum available gain*) : il est obtenu lorsque le transistor est adapté en puissance à l'entrée et à la sortie. Il ne peut être calculé que lorsque le transistor est stable. Dans le cas contraire, le critère d'évaluation des performances d'amplification est le gain stable maximum **MSG**.
- Le gain unilatéral U et la fréquence maximale d'oscillation f_{MAX} : c'est le gain du transistor lorsque celui-ci est adapté en puissance à l'entrée et à la sortie, et qu'une contre-réaction annule le paramètre S_{12} . La fréquence maximale d'oscillation f_{MAX} est obtenue par extrapolation de U à 0 dB suivant une droite de pente -6 dB/octave (soit -20 dB/décade). Elle peut être exprimée en fonction des paramètres du schéma équivalent par l'équation (A1- 4).

$$f_{\text{MAX}} = \frac{f_c}{\sqrt{4R_o g_d + 4\pi f_c R_G C_{GD}}} \quad (\text{A1- 4})$$

$$\text{où } R_o = R_i + R_s + R_G$$

- Le gain en courant H_{21} et la fréquence de transition f_T : le gain en courant est obtenu par conversion des paramètres S_{ij} mesurés en paramètre H_{ij} . En traçant l'évolution de $|H_{21}|$ en dB en fonction de la fréquence, on obtient par extrapolation à -6 dB/octave, la fréquence de transition f_T . Elle s'exprime par :

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi (C_{GS} + C_{GD} + C_{pG})} \quad (\text{A1- 5})$$

4 Références bibliographiques

- [1] G . Dambrine, A. Cappy, F. Heliodore, E. Playez, '*A new method for determining the FET small signal equivalent circuit*', Proc. I.E.E.E. MTT, vol. 36 n° 7, p. 1151 (1988).

ANNEXE 2 :

La méthode des matrices de transfert

Le calcul des énergies de confinement dans les structures à puits quantiques est réalisable analytiquement lorsque l'on traite une structure simple tel qu'un puits carré. En revanche, dans le cas d'un puits asymétrique ou d'une interface graduelle, la détermination analytique des niveaux d'énergies est lourde. Pour nous permettre de traiter toutes les structures imaginables, nous avons utilisé une méthode numérique basée sur les matrices de transfert. Pour plus d'informations, le lecteur pourra se référer aux travaux de Tsu et al. [1].

1 Principe de la méthode

Considérons un puits quantique simple (Figure A2- 1) constitué par un matériau barrière (A) et un matériau de puits (B). L'énergie potentielle du système $V_b(z)$ est telle que :

$$V_b(z) = \begin{cases} 0 & z < z_1 \text{ et } z > z_2 \\ -V_b & z_1 < z < z_2 \end{cases} \quad (A2- 1)$$

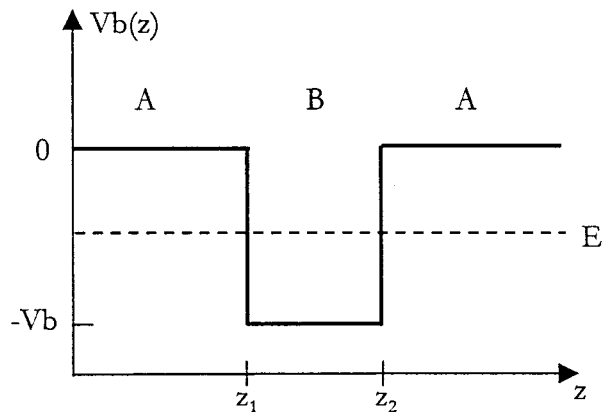


Figure A2- 1 : Profil énergétique d'un simple puits quantique.

Notre but est de déterminer les états liés d'une particule dans le puits, situées à une énergie E comprise entre $-V_b$ et 0 . Pour cela, il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans le cadre des hypothèses de la fonction enveloppe et de la masse effective, l'équation de Schrödinger à une dimension et indépendante du temps s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_b(z) \right] \Psi(z) = E \cdot \Psi(z) \quad (A2- 2)$$

où $m^*(z)$ est la masse effective de la particule considérée, $\Psi(z)$ est la fonction enveloppe de la particule. Elevée au carré, elle représente la probabilité de présence de la particule à l'abscisse z . Nous restons ici dans l'approximation de bandes paraboliques (m^* indépendante de E), mais on peut facilement passer au modèle de Kane où $m(E)$ est calculable.

L'équation (A2- 2) est une équation différentielle linéaire du second ordre. La solution générale peut s'exprimer alors sous la forme :

$$\Psi(z) = C_1 \exp(i k z) + C_2 \exp(-i k z) \quad (A2- 3)$$

où C_1 et C_2 sont des constantes qu'il faut déterminer, k est le vecteur d'onde et i symbolise les nombres imaginaires. Plus explicitement, la relation (A2- 3) peut s'exprimer en fonction de l'endroit où se trouve la particule. S'il s'agit d'un puits de potentiel ($E > Vb$), elle s'écrit alors :

$$\Psi(z) = C_1 \cos(k z) + C_2 \sin(k z) \quad (A2- 4)$$

Et dans le cas d'une barrière ($E < Vb$), elle devient :

$$\Psi(z) = C_1 \cosh(k z) + C_2 \sinh(k z) \quad (A2- 5)$$

Le vecteur d'onde s'exprime dans les deux cas par l'équation :

$$k(z) = \sqrt{2 m^*(z) \frac{|E - Vb(z)|}{\hbar^2}} \quad (A2- 6)$$

La fonction enveloppe doit satisfaire les conditions suivantes :

- i) $\Psi(z)$ est continue.
- ii) Dans le cas d'un puits quantique, les matériaux constituant le puits et la barrière étant différents, il existe aussi une barrière de masse (différence de masse effective entre les matériaux). La condition ii) est alors :

$$\frac{1}{m^*(z)} \Psi'(z) \text{ continue aux interfaces} \quad (A2- 7)$$

- iii) La fonction enveloppe dans les barrières est une onde évanescence ; la condition iii) est :

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} |\Psi(z)| = 0 \quad (A2- 8)$$

Rassemblons les conditions aux limites i) et ii) sous forme matricielle en définissant la matrice $[\mathbf{m}]$ tel que :

$$\begin{bmatrix} \Psi(z) \\ \frac{1}{m^*(z)} \Psi'(z) \end{bmatrix} = [\mathbf{m}] \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} \text{ soit } [\mathbf{m}] = \begin{bmatrix} \exp(i k z) & \exp(-i k z) \\ \frac{i k}{m^*(z)} \exp(i k z) & \frac{-i k}{m^*(z)} \exp(-i k z) \end{bmatrix} \quad (A2- 9)$$

Revenons maintenant à notre puits quantique. A la première interface entre la barrière A et le puits B ($z=z_1$), les conditions de continuité de la fonction enveloppe et de sa dérivée, s'expriment sous forme matricielle par la relation :

$$[\mathbf{m}_A] \begin{bmatrix} C_1^A \\ C_2^A \end{bmatrix} = [\mathbf{m}_B] \begin{bmatrix} C_1^B \\ C_2^B \end{bmatrix} \text{ pour } z = z_1 \quad (A2- 10)$$

soit :

$$\begin{bmatrix} C_1^B \\ C_2^B \end{bmatrix} = [\mathbf{m}_B(z_1)]^{-1} [\mathbf{m}_A(z_1)] \begin{bmatrix} C_1^A \\ C_2^A \end{bmatrix} = [\mathbf{M}] \begin{bmatrix} C_1^A \\ C_2^A \end{bmatrix} \quad (A2- 11)$$

$[\mathbf{M}]$ est appelée matrice de transfert, elle caractérise le passage de la région A à la région B en $z=z_1$ et exprime les coefficients de la fonction enveloppe du puits (B) en fonction des coefficients déterminant la fonction enveloppe dans la barrière (A). De la même manière, on peut construire la matrice de transfert caractéristique du passage de la région B à la région A en $z=z_2$. Et d'une manière générale, on exprime les coefficients de la fonction enveloppe à droite du puits, en fonction de ceux à gauche du puits, à partir de la matrice de transfert totale $[\mathbf{M}_T]$ au travers des deux interfaces gauche et droite respectivement aux positions z_1 et z_2 .

$$\begin{bmatrix} C_1^D \\ C_2^D \end{bmatrix} = [\mathbf{M}_T] \begin{bmatrix} C_1^G \\ C_2^G \end{bmatrix} \quad (A2- 12)$$

avec

$$[\mathbf{M}_T] = [\mathbf{M}_D(z_2)] [\mathbf{M}_G(z_1)] = \left([\mathbf{m}_D^A(z_2)]^{-1} [\mathbf{m}_D^B(z_2)] \right) \left([\mathbf{m}_G^B(z_1)]^{-1} [\mathbf{m}_G^A(z_1)] \right) \quad (A2- 13)$$

où A désigne la barrière et B le puits.

Il reste cependant deux inconnues dans notre système qui sont les coefficients du début de la structure C_1^G et C_2^G . Ils sont déterminés par l'utilisation de la troisième condition aux limites (A2- 8). La probabilité de présence de la fonction enveloppe loin de la première interface dans la barrière ($z \rightarrow -\infty$)

tend exponentiellement vers la valeur 0. Par conséquent, les coefficients devant les termes en exponentielle croissante de z sont nuls.

Cette dernière remarque nous permet de définir l'algorithme de recherche des états liés de la structure. Pour chaque énergie E comprise entre $-V_b$ et 0, nous déterminons les coefficients de la fonction enveloppe en fin de structure à l'aide de la matrice de transfert totale du système et des relations (A2- 12) et (A2- 13). Si la fonction enveloppe obtenue tend exponentiellement vers zéro quand $z \rightarrow +\infty$ (termes en exponentielle croissante de z nuls), alors l'énergie potentielle E correspond à un état lié de la structure.

La méthode des matrices de transfert peut, ainsi, être généralisée pour des formes de puits quantique quelconques ou à des structures plus complexes. Cela peut être mis à profit, par exemple, pour le calcul des états électroniques dans une structure multi-puits, à puits de potentiel en V [2] ou pour la modélisation d'interfaces non abruptes ; cependant le temps de calcul est fortement dépendant du nombre d'interfaces en présence.

2 Références bibliographiques

- [1] R. Tsu, L. Esaki, Appl. Phys. Lett., vol. 22, p. 562 (1973).
- [2] O. Issanchou, '*Contribution à l'optimisation de structures lasers à puits quantiques contraints sur InP, à base des systèmes GaInAsP/GaInAsP/InP et GaInAs/GaInAlAs/InP. Applications aux télécommunications optiques*', Thèse en physique des solides de l'Université de Toulouse III (1996).

ANNEXE 3 :

Les techniques de caractérisation

Un des buts de ce travail étant la croissance par épitaxie par jets moléculaires de structures à finalité composants, le critère de qualité des couches épitaxiées est basé sur l'analyse des propriétés de transport électronique et en particulier sur la mobilité, la densité de porteurs libres et la répartition spatiales de ces derniers dans l'échantillon. Nous avons utilisé pour cela deux techniques de caractérisation. D'une part les mesures d'effet Hall qui permettent de déterminer la concentration de porteurs et la mobilité et d'autre part la mesure de C-V par bille de mercure qui donne accès à la répartition des porteurs dans l'échantillon. En ce qui concerne les études axées principalement sur le matériau, nous avons utilisé la technique de photoluminescence ainsi que la spectroscopie de photo-électrons X sur le bâti ESCA. Dans cette partie nous décrivons les techniques listées ci-dessus en insistant sur leur utilisation dans le cadre de notre étude.

1 L'effet Hall

Les mesures simultanées de résistivité et d'effet Hall à bas champ d'une couche épitaxiée épaisse, permettent de déterminer le dopage résiduel ou intentionnel et la mobilité des porteurs. Dans le cas d'une hétérostructure, ces mesures donnent accès à la concentration de porteurs et à la mobilité du gaz bidimensionnel à condition que toutes les autres régions de l'échantillon soient déplétées. Après avoir brièvement rappelé le principe de l'effet Hall et l'organisation des mesures, nous discuterons plus en détail ce dernier point.

1.a) Principe de l'effet Hall

Considérons un échantillon parallélépipédique semi-conducteur parcouru par un courant I et placé dans un champ magnétique B (Figure A3- 1).

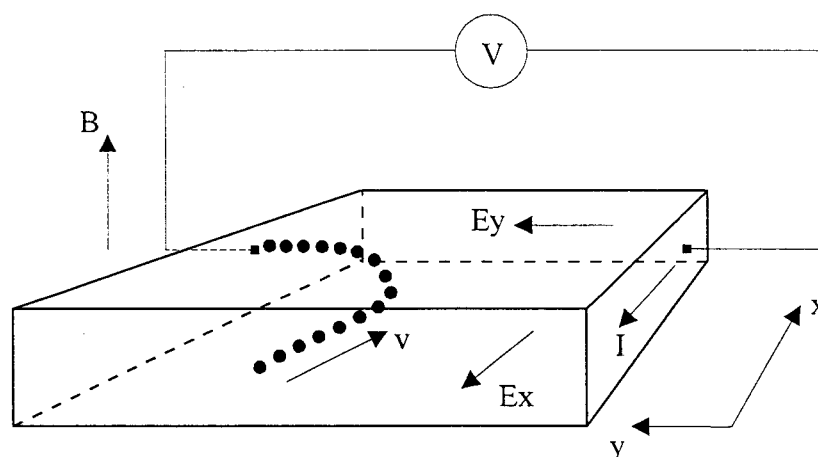


Figure A3- 1: Principe de l'effet Hall.

En supposant que la conduction se fasse par des porteurs ayant tous la même vitesse v , le vecteur densité de courant s'écrit :

$$\vec{J} = n_H q \vec{v} = n_H q \mu_H \vec{E} \quad (A3-1)$$

où n_H est la densité de porteurs "vue" par effet Hall, μ_H leur mobilité et E le champ électrique auquel ils sont soumis en l'absence de champ magnétique.

Lorsqu'un champ magnétique B est appliqué, les porteurs sont déviés sous l'action de la force de Lorentz et s'accumulent sur une des faces. Cette accumulation de charge crée un champ électrostatique E_H qui s'oppose à la déviation des porteurs par la force de Lorentz. Un régime d'équilibre s'établit, lorsqu'il n'y a plus de courant transversal dans la structure. Il y a donc équilibre entre la force de Lorentz et la force due au champ électrostatique transversal. On définit alors la constante de Hall R_H tel que :

$$\vec{E}_H = R_H \vec{J} \wedge \vec{B} \text{ soit } R_H = -\frac{1}{n_H q} \quad (A3-2)$$

Par ailleurs, la densité de courant s'exprime en fonction du champ électrique appliqué aux porteurs :

$$\vec{J} = \frac{\vec{E}}{\rho} \text{ où } \rho \text{ est la résistivité du barreau semiconducteur.} \quad (A3-3)$$

Les équations (A3- 1) et (A3- 3) amènent alors à l'expression de la résistivité en fonction de la mobilité et de la concentration de porteurs :

$$\rho = \frac{1}{q n_H \mu_H} \text{ d'où l'expression de la constante de Hall : } R_H = -\rho \mu_H \quad (A3-4)$$

La constante de Hall permet donc de déterminer la concentration de porteurs libres et leur mobilité, connaissant la résistivité du matériau.

La résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas de l'effet Hall, montre que R_H est relié à la densité n de porteurs dans l'échantillon par :

$$R_H = \frac{r}{qn} \text{ avec } r = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (A3-5)$$

τ est le temps de libre parcours des particules entre deux collisions. Le paramètre r est compris entre 1 et 1,3 dans le cas d'interactions élastiques. La densité et la mobilité de Hall sont alors reliées à la densité et à la mobilité réelle de l'échantillon par les relations :

$$n_H = \frac{n}{r} \text{ et } \mu_H = r \cdot \mu \quad (A3-6)$$

1.b) Organisation des mesures

Les mesures sont réalisées selon la méthode de Van der Pauw [1]. Elle permet de s'affranchir de la répartition des lignes de courant sur un échantillon de forme quelconque. Les seules conditions restrictives sont que les contacts ohmiques nécessaires à la mesure soient réalisés à la périphérie de l'échantillon et qu'ils soient ponctuels. En pratique ces deux points sont difficiles à réaliser, c'est pourquoi pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts nous utilisons des trèfles tels que montrés sur la Figure A3- 2. Les feuilles du trèfle sont les zones de réalisation des contacts et permettent de canaliser les lignes de champ vers le centre du trèfle qui constitue la zone mesurée.

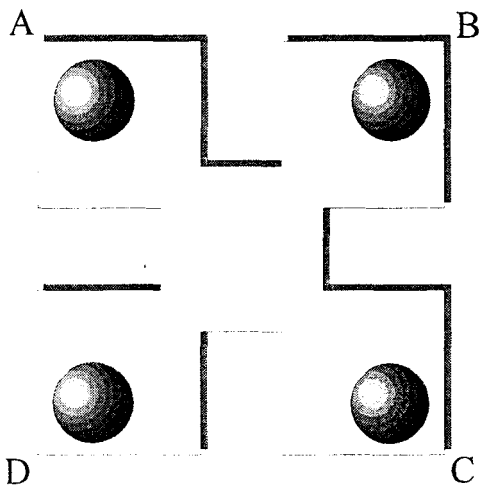


Figure A3- 2 : Echantillon pour l'exploitation des mesures d'effet Hall par la méthode de Van der Pauw.

Les trèfles sont réalisés par sablage d'un échantillon semi-conducteur carré masqué de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$. Quatre contacts ohmiques sont réalisés avec des billes d'indium en faisant subir à l'échantillon un recuit sous gaz neutre. Les trèfles sont ensuite collés à la cire sur des plaquettes d'époxy spécialement conçues pour être insérées sur le banc de mesure. Le banc de mesure automatisé comprend une source de courant, un multimètre, un scrutateur de voies permettant la sélection automatique des connections d'une configuration de mesure donnée, et enfin un électro-aimant [2].

Une première série de mesures permet de déterminer la résistivité de l'échantillon en imposant un courant entre deux contacts adjacents et en relevant la tension par les deux autres contacts. Cette mesure est réalisée pour toutes les configurations de contacts possibles et en inversant le sens du courant. On obtient alors huit tensions dont la moyenne permet de calculer la résistivité en appliquant le théorème de Van der Pauw. La seconde mesure est réalisée sous champ magnétique (0,5 T). La tension de Hall est déterminée en imposant un courant entre les contacts diagonalement opposés du trèfle et la tension est mesurée entre les deux autres. En faisant varier le sens du champ magnétique et pour toutes les configurations de contacts, on obtient à nouveau huit tensions et la constante de Hall est calculée à partir de la moyenne de ces tensions.

Les mesures peuvent être réalisées à température ambiante ou à 77K grâce à un petit réservoir qui peut contenir de l'azote liquide et dans lequel s'insère l'échantillon.

1.c) Application aux hétérostructures à modulation de dopage

Dans le cas des hétérostructures à modulation de dopage (HEMT), la conduction dans la structure peut ne pas être limitée au gaz bidimensionnel dans le canal. Une conduction parallèle peut exister dans la couche de contact et/ou dans la zone dopée. La mesure d'effet Hall donne alors la mobilité et la densité de porteurs de deux (voir trois) canaux couplés et ne permet pas d'extraire directement les caractéristiques du gaz bidimensionnel dans le canal de la structure.

La conduction dans la couche de contact peut être limitée en ajustant l'épaisseur et le dopage de celle-ci pour qu'elle soit entièrement déplétée par le potentiel de surface. Typiquement 150 Å pour une couche de GaAs dopé n à $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En revanche, les porteurs de la couche donneuse ne peuvent pas être négligés.

Les expressions de la densité de Hall n_H et de la mobilité de Hall μ_H accessibles par l'expérience sont données dans le cas général de i régions conductrices par les formules (A3- 7) et (A3- 8) suivantes [3] :

$$n_H = \frac{\left(\sum_i \frac{n_i \mu_i}{1 + \mu_i^2 B^2} \right)^2}{\sum_i \frac{n_i \mu_i^2}{1 + \mu_i^2 B^2}} + B^2 \sum_i \frac{n_i \mu_i^2}{1 + \mu_i^2 B^2} \quad (\text{A3- 7})$$

$$\mu_H = \frac{\sum_i n_i \mu_i}{n_H} \quad (A3-8)$$

où n_i et μ_i sont respectivement la densité et la mobilité des porteurs de la $i^{\text{ème}}$ couche et B le champ magnétique appliqué perpendiculairement aux couches.

Considérons le cas d'une structure d'un transistor à effet de champ typique représentée sur la Figure A3- 3. Nous définissons alors deux zones distinctes de conduction. La première zone correspond à la couche donneuse (dopage volumique ou plan de dopage) et pouvant contenir la zone de contact ; c'est en général une couche à faible mobilité. La deuxième zone correspond au gaz bidimensionnel formé par transfert des charges de la couche donneuse vers le canal ; c'est une région à forte mobilité.

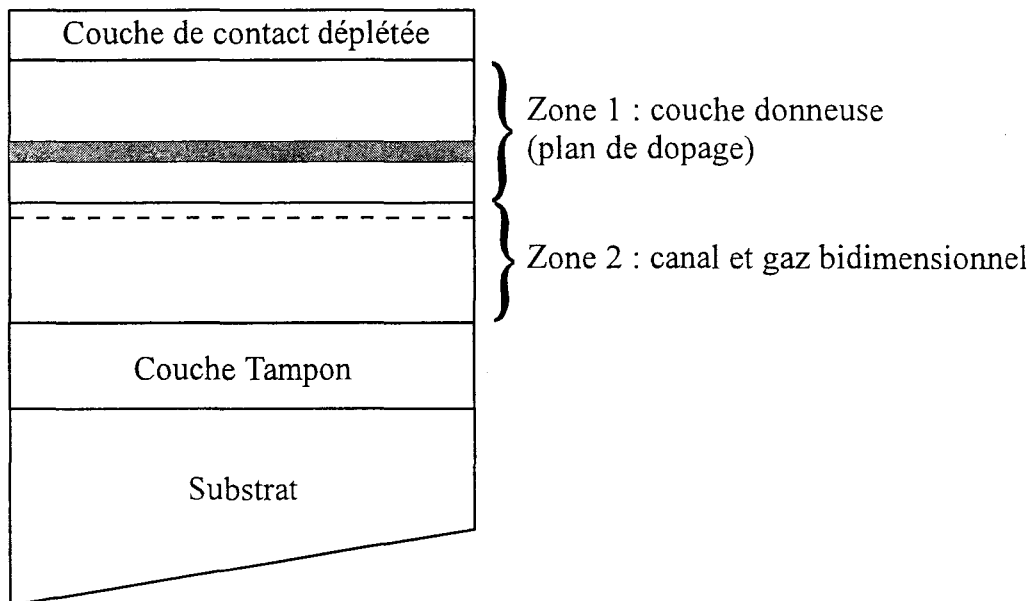


Figure A3- 3 : Structure typique d'un "HEMT".

Expérimentalement sur les structures étudiées dans ce mémoire, la dépendance de n_H et μ_H avec le champ magnétique est très faible et les écarts relevés sont du même ordre de grandeur que la précision des mesures.

Sur la Figure A3- 4 nous avons représenté l'évolution théorique, calculée à partir des équations (A3- 7) et (A3- 8), de la densité et de la mobilité de Hall en fonction du champ magnétique avec les paramètres suivant :

$$\text{Zone 1 : } n_1 = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} - \mu_1 = 1200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

$$\text{Zone 2 : } n_2 = 2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} - \mu_2 = 7000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

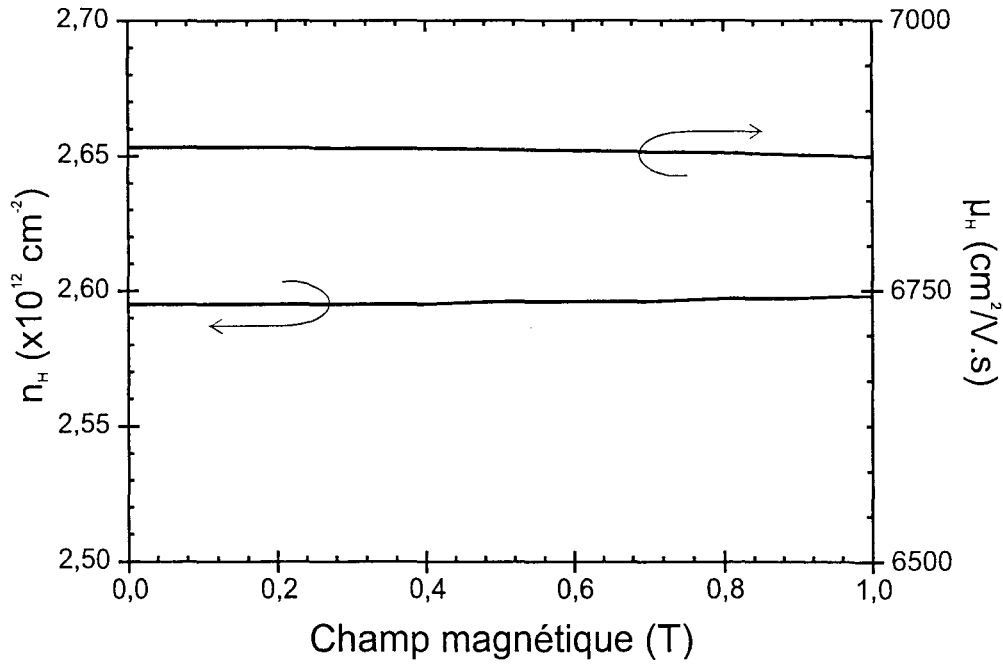


Figure A3- 4 : Evolution théorique de n_H et μ_H à 300K en fonction du champ magnétique d'une structure à modulation de dopage sur GaAs.

La faible dépendance de n_H et μ_H avec B provient du fait d'une part des faibles valeurs de champ magnétique accessibles (0,9 T maximum) et d'autre part des faibles valeurs de mobilité obtenues dans nos structures (0,8 m²/V.s dans le cas d'un canal InGaAs à 300K). Compte tenu de ces deux derniers points, les équations (A3- 7) et (A3- 8) se simplifient, en considérant les termes $\mu^2 B^2$ négligeables devant l'unité, et s'écrivent alors :

$$\begin{cases} n_H = \frac{(n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2)^2}{n_1 \mu_1^2 + n_2 \mu_2^2} \\ \mu_H = \frac{n_1 \mu_1^2 + n_2 \mu_2^2}{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2} \end{cases} \quad (A3- 9)$$

Dans certains cas, notamment si la couche donneuse est fortement dopée ou si le transfert de porteurs n'est pas efficace, la densité obtenue par effet Hall n'est donc pas du tout représentative de la concentration de porteurs présents dans le canal. Cependant on notera que cette différence entre les mesures de Hall et les caractéristiques réelles du gaz bidimensionnel sont moindres lorsque les mesures sont réalisées à basse température (77K dans notre cas), la mobilité de la couche donneuse étant de 10 à 20 fois inférieure.

La résolution numérique de ce système de deux équations à quatre inconnus (A3- 9) n'est pas aisée. Une solution proposée par Y. Cordier [4] consiste à tracer les courbes d'isodensité et d'isomobilité cependant leur exploitation n'est pas facile. Dans notre cas, nous avons choisi de

simplifier ces deux dernières équations [5]. Tout d'abord, nous supposons la mobilité de la couche donneuse (μ_1) connue. Celle-ci pourra être déterminée simplement par mesure d'effet Hall sur un échantillon massif dopé. Nous introduisons ensuite une troisième équation en estimant la densité de porteurs déplétée N_{dep} par le potentiel de surface. Celle-ci peut être estimée par simulation via la résolution autocohérente des équations de Schrödinger et de Poisson. Si N est la densité surfacique totale de dopants incorporés durant la croissance, la densité de porteurs contribuant à la conduction électrique dans la structure s'écrit :

$$N_T = n_1 + n_2 = N - N_{dep} \quad (A3-10)$$

La résolution du système de 3 équations (A3- 9) et (A3- 10) à 3 inconnus n_1 , n_2 et μ_2 peut alors être réalisée analytiquement.

2 La mesure de C-V par bille de mercure

Contrairement à l'effet Hall qui détermine une concentration volumique de porteurs, la technique de caractérisation C-V permet d'obtenir le profil de dopage $N(x)$ dans une structure. Cette technique consiste à mesurer en régime petits signaux, l'évolution de la capacité de la zone désertée créée par la polarisation en inverse d'une diode Schottky. La réalisation d'un contact Schottky nécessite généralement des opérations technologiques pouvant mettre en œuvre plusieurs niveaux de masquage. De plus, dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un substrat dopé n^+ , la mesure s'effectuant perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Lors de ce travail, nous avons choisi d'utiliser une méthode planaire, non destructive et rapide : le C-V à bille de mercure.

2.a) Principe et dispositif expérimental

Le C-V par bille de mercure a été initialement développé par Severin [6] et Hugues [7] dans les années 1970 respectivement sur Silicium et GaAs. Le contact Schottky est réalisé, ici, par plaquage sous pression de deux gouttes de mercure à la surface de l'échantillon. La Figure A3- 5 présente le dispositif utilisé (sonde MSI electronics) et la géométrie des deux contacts de mercure. La grande dissymétrie des surfaces des deux contacts de mercure est telle que seule la variation de capacité de la zone désertée du plus petit contact polarisé en inverse est prise en compte pour la mesure.

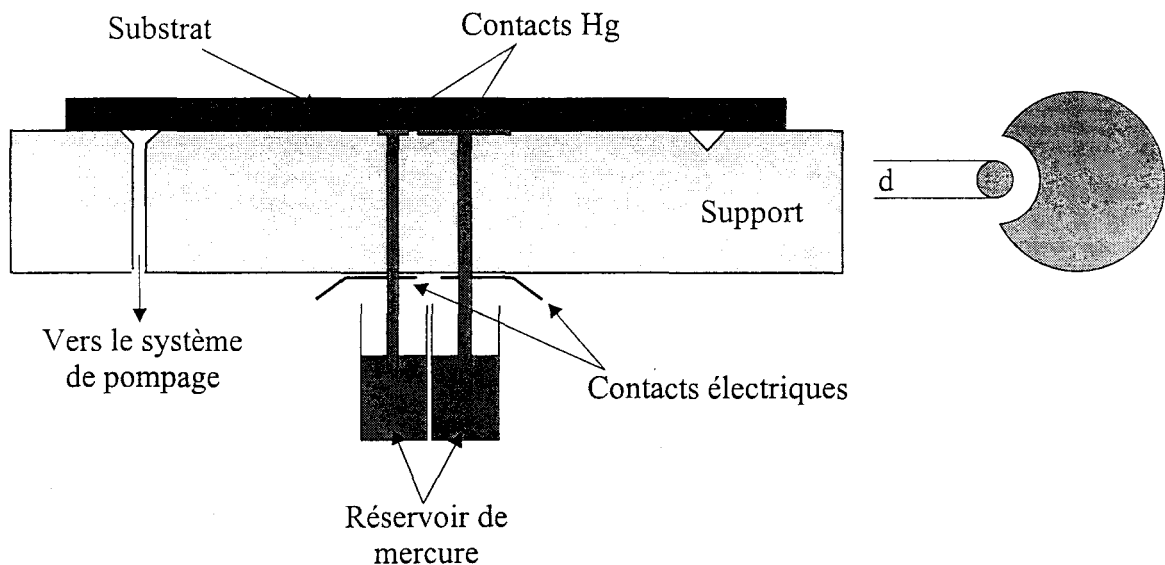


Figure A3- 5 : Dispositif expérimental de mesure C-V à bille de mercure et géométrie des contacts.

Le profil C-V repose alors sur la mesure de la capacité C_s de la jonction polarisée en inverse en fonction de la tension appliquée V_a . Cette mesure est réalisée via un pont capacitif *Boonton* qui impose une tension continue V_a à laquelle on ajoute une tension alternative $V_c(t)$ de faible amplitude (~ 10 mV) et de fréquence 1 MHz. L'évolution de la densité de porteur dans la structure est alors [8]:

$$N_{\text{mes}}(\mathbf{x}) = N_d(\mathbf{x}) - N_a(\mathbf{x}) = \frac{-C_s^3}{q\epsilon_0\epsilon_r A^2} \times \left(\frac{\partial C_s}{\partial V_a} \right)^{-1} \quad (\text{A3- 11})$$

avec $\mathbf{x} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{C_s}$

où A est la surface de contact de la bille de mercure,

ϵ_r est la permittivité relative de la couche.

2.b) Effet d'un gradient de concentration

La mesure de C-V repose sur la mesure d'une capacité de désertion dans la structure donc sur un contrôle des charges présentes. Si la concentration de porteurs dans la structure étudiée présente une brusque variation spatiale, le phénomène de diffusion des porteurs implique que la variation des charges libres $n(\mathbf{x})$ est plus douce que celle des dopants $N_d(\mathbf{x})$. Dans cette circonstance, le profil $N_{\text{mes}}(\mathbf{x})$ déduit de la mesure C-V n'est plus égale à $N_d(\mathbf{x})$. L'amplitude de ce phénomène est donnée par la longueur de Debye :

$$L_d = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{q^2 N_d}} \quad (\text{A3- 12})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, et T la température. Si N_d varie abruptement à $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\text{abr}}$, P. Blood [9] a montré que la densité mesurée varie alors approximativement comme :

$$N_{\text{mes}}(\mathbf{x}) \approx \exp\left(-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{abr}})^2}{2L_d^2}\right)^{0.5} \quad (\text{A3- 13})$$

La forme exacte de $N_d(\mathbf{x})$ ne peut alors pas être déterminée à mieux que quelques L_d comme schématisé sur la Figure A3- 6.

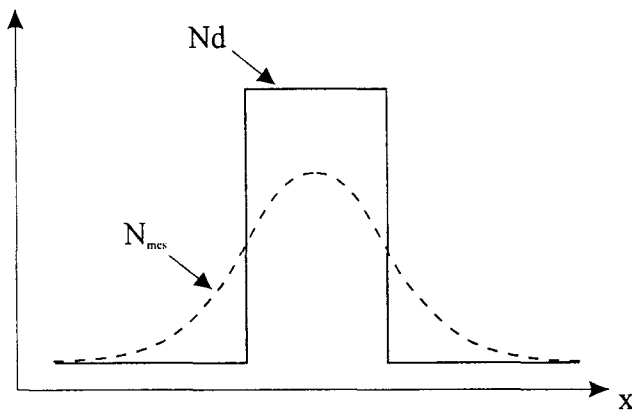


Figure A3- 6 : Effet d'un gradient de concentration sur le profil déterminé par C-V.

3 La photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation rapide, non destructive et très sensible à la qualité du matériau utilisé. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée pour étudier les caractéristiques des couches massives de matériaux phosphorés ou de structures à puits quantiques mais aussi lors de l'étude de structures à finalité composant.

3.a) Principe

Considérons un semi-conducteur soumis à une irradiation lumineuse. L'absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite crée des paires électron-trou. La photoluminescence est l'obtention du spectre des recombinaisons radiatives de ces porteurs. Ces paires électron-trou peuvent donner naissance soit à des excitons soit à des porteurs libres dans les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur. On peut alors distinguer deux classes de recombinaisons :

- Les recombinaisons intrinsèques qui sont constituées par l'ensemble des recombinaisons radiatives des porteurs libres (recombinaison bande de conduction – bande de valence) et des excitons. Ces derniers ne sont cependant observables qu'à basse température et dans les matériaux les plus purs.
- Les recombinaisons extrinsèques qui sont associées aux impuretés du cristal, tels que les excitons liés à des impuretés neutres ou ionisées et les recombinaisons bande-impureté (conduction-accepteur, donneur-valence) et donneur-accepteur.

La Figure A3- 7 récapitule schématiquement les différentes transitions observées en photoluminescence.

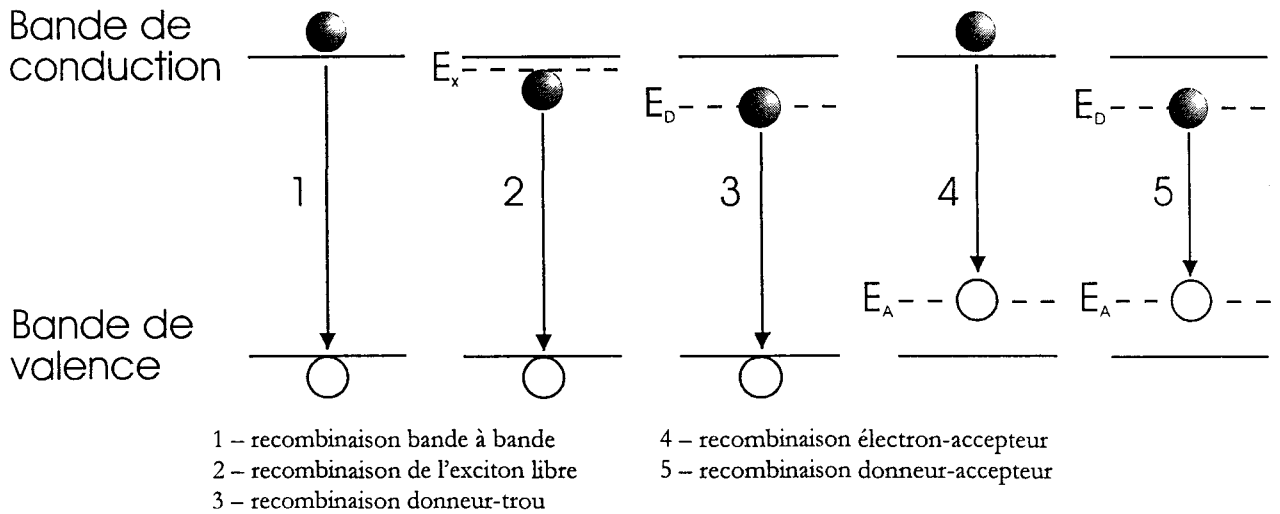


Figure A3- 7 : Représentation de quelques transitions observées en photoluminescence.

3.b) Dispositif expérimental

L'appareillage, dont le schéma est donné sur la Figure A3- 8, permet de mesurer les spectres de photoluminescence dans la gamme de longueur d'onde 500 – 1700 nm (2,48 – 0,73 eV). La source d'excitation est un laser à argon ionisé (488 nm) de puissance maximale 2 W. Le faisceau est réfléchi dans un miroir, renvoyé par un prisme à réflexion totale, puis traverse une lentille de focalisation et arrive sur l'échantillon à analyser sous incidence normale. La luminescence est rétrodiffusée puis focalisée par une deuxième lentille sur la fente d'entrée du monochromateur Jobin-Yvon de 32 cm de focale. Le monochromateur dispose de deux systèmes réseau-détecteur adaptés à deux gammes différentes de longueur d'onde. Pour la gamme 500 – 1000 nm, nous utilisons un réseau de 1200 traits/mm et un photomultiplicateur à photocathode. Tandis qu'un réseau de 600 traits/mm et une photodiode *pin* InGaAs sont utilisés pour la gamme de longueur d'onde 1000 – 1700 nm. Dans ce cas, la source excitatrice est hachée mécaniquement et le signal de photoluminescence est amplifié par un amplificateur à détection synchrone. Les données recueillies sont numérisées et traitées sur micro-ordinateur. L'échantillon peut-être placé dans un cryogénérateur pouvant descendre jusqu'à une température de 10K.

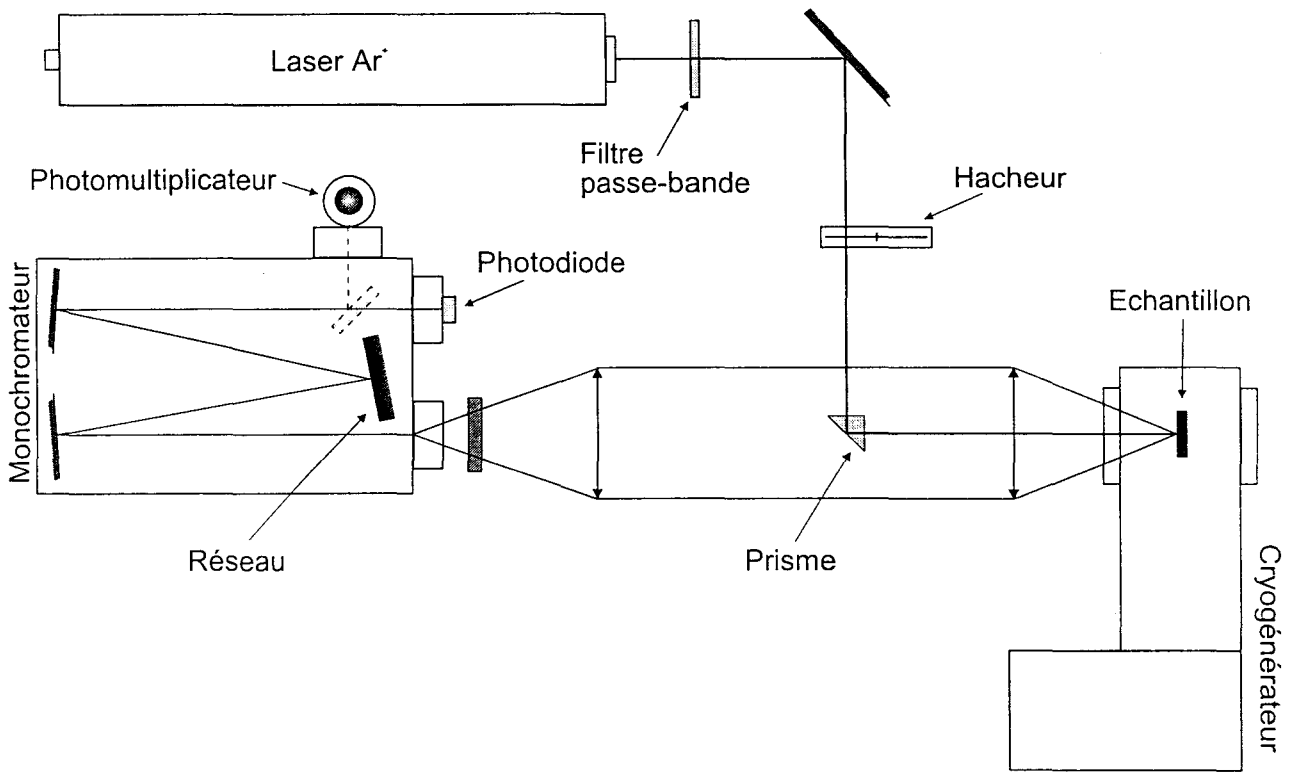


Figure A3- 8 : Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence.

3.c) La photoluminescence de puits quantiques

L'association par épitaxie par jets moléculaires de matériaux à grand et petit gap (respectivement la barrière et le puits) a permis la réalisation de puits quantiques. La photoluminescence dans les structures à puits quantiques diffère de celle des échantillons de matériaux massifs par le fait que l'énergie des porteurs dans le puits est quantifiée (Figure A3- 9). Ainsi, les recombinaisons radiatives observées aux transitions fondamentales de la structure quantique à savoir 1^{er} niveau d'électrons - 1^{er} niveau de trous. De plus, du fait de la différence de masse entre les trous lourds et les trous légers, l'énergie de confinement de ces deux particules est sensiblement différente. Le spectre de photoluminescence à température ambiante d'un puits quantique présente donc généralement deux transitions caractéristiques : $E_{e1}-E_{hh1}$ et $E_{e1}-E_{lh1}$. A basse température, la bande de trous légers n'est plus peuplée, ainsi seule subsiste la transition électrons-trous lourds.

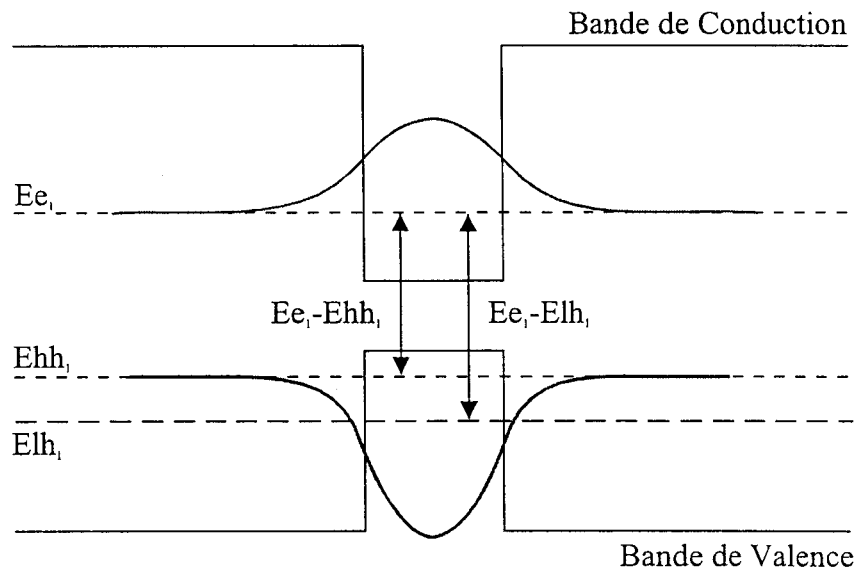


Figure A3- 9 : Recombinaisons radiatives dans un puits quantiques. Représentation des premiers niveaux des bandes de conduction et de valence, et des fonctions enveloppes correspondantes.

La position en énergie des pics de photoluminescence est fonction essentiellement de la largeur du puits et de sa composition ; cependant, dans certain cas elle peut aussi nous aider à interpréter les problèmes aux interfaces comme nous le montrerons dans le Chapitre V. La largeur à mi-hauteur des raies peut constituer un facteur de qualité des interfaces. L'intensité de photoluminescence est, elle, fortement dépendante de la qualité du matériau de puits. Ainsi, les défauts ou les dislocations agissent comme des centres de recombinaisons non radiatifs.

Les énergies de confinement des électrons et des trous dans le puits sont calculées par résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de la fonction enveloppe. Si le calcul peut facilement être traité de façon analytique dans le cas d'un puits carré symétrique [10], il n'en est pas de même pour des structures plus complexes comme des puits asymétriques ou des interfaces graduelles. Dans ce cas, nous utilisons une méthode numérique de calcul basée sur les matrices de transfert. Celle-ci a donné lieu à la réalisation d'un logiciel de simulation qui a été présenté dans le chapitre II.

3.d) La photoluminescence de structure HEMT

La photoluminescence peut aussi être utilisée sur les structures de type transistor à effet de champ. La présence de porteurs libres et notamment d'un gaz bidimensionnel d'électrons dans le puits provoque la courbure des bandes. Le calcul de la position des raies de recombinaison nécessite alors

l'utilisation d'un modèle autocohérent résolvant les équations de Schrödinger et de Poisson (voir Chapitre II). La Figure A3- 10 présente le profil des bandes de conduction et de valence d'une structure HEMT. Les deux premiers niveaux quantiques d'électrons et le premier niveau de trous lourds y sont représentés ainsi que les fonctions d'onde associées.

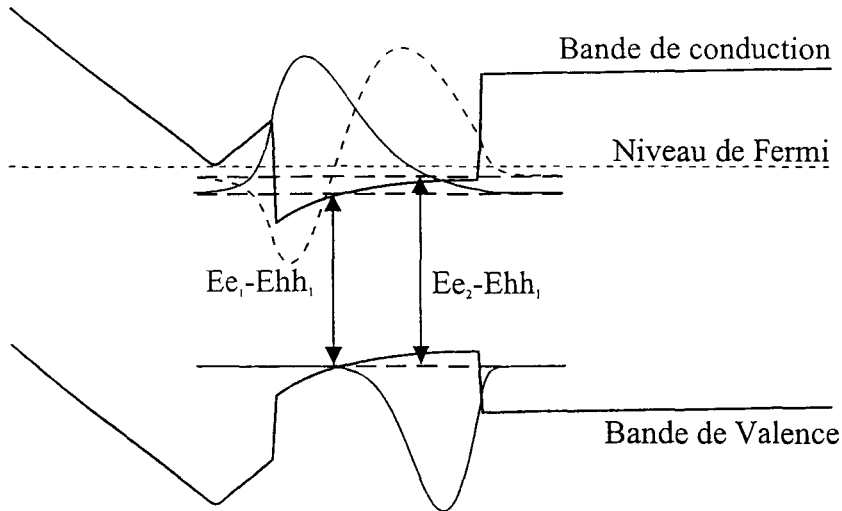


Figure A3- 10 : Recombinaisons radiatives dans une structure HEMT.

L'excitation du matériau par le rayonnement laser contribue essentiellement à la génération de trous dans la première bande de trous lourds, les électrons étant déjà en grand nombre dans la bande de conduction. Les trous créés se recombinent avec les électrons présents sur les niveaux quantiques du puits se situant en-dessous du niveau de Fermi [11]. Le spectre de photoluminescence obtenu, présente donc un ou deux pics correspondant aux transitions entre les deux premiers niveaux d'énergie d'électrons et le premier niveau de trous lourds. Dans ce cas, la recombinaison radiative dans le puits a lieu sur une plage d'énergie bien plus large (largeur à mi-hauteur) que dans le cas d'un simple puits quantique, déterminée essentiellement par le nombre de porteurs accumulés ainsi que par leur localisation. La position en énergie des raies de recombinaison est fonction des discontinuités de bande à l'interface puits-barrière et aussi de la quantité de charge accumulée dans le gaz bidimensionnel. Le décalage vers les basses énergies de la première transition $E_{e_1}-E_{hh_1}$ est ainsi directement relié à la densité de porteurs accumulés dans le puits.

4 La spectroscopie de photoélectrons : ESCA

Nous décrivons ici brièvement le système d'analyse ESCA. Le lecteur pourra trouver une description complète du système d'analyse et de ses possibilités dans la thèse de O. Dehaese [12] qui a réalisé toutes les mesures XPS de ce travail. Nous nous contentons donc de donner un aperçu rapide de cette technique.

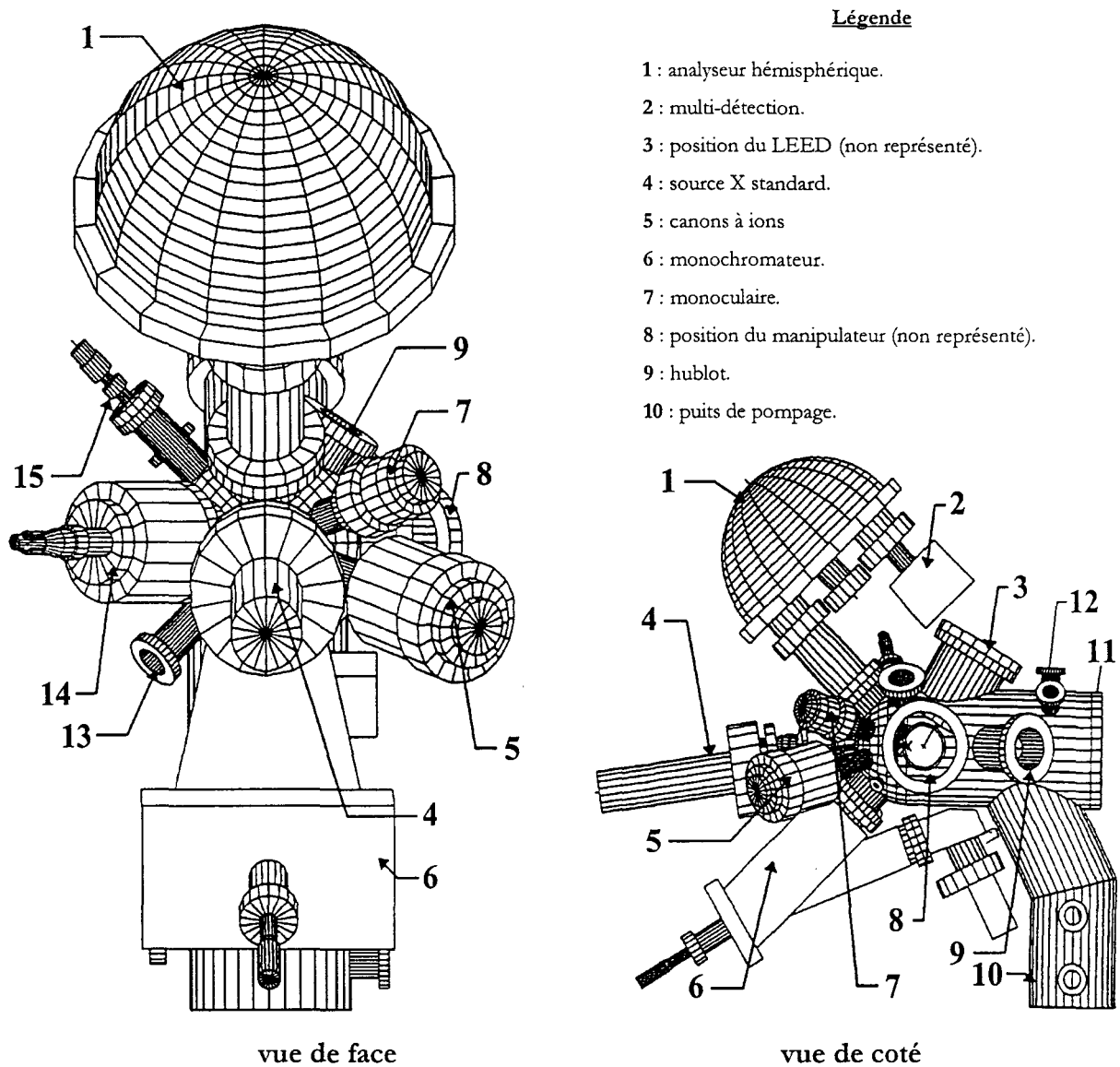


Figure A3-11 : Structure du système d'analyse de surface ESCA.

4.a) Présentation du bâti ESCA

Le système d'analyse de surface est couplé via des modules de transfert sous ultravide (1×10^{-10} Torr) aux deux bâtis d'EJM. C'est une chambre Physical Electronics de type PHI 5600 modifiée par Sinvaco (Figure A3- 11) : elle est constituée par un cylindre terminé par une demi-sphère sur laquelle sont fixés les sources et l'analyseur. Quatre techniques y sont disponibles : la diffraction d'électrons lents (LEED), la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons excités par ultraviolet (UPS) et la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X (XPS). C'est cette dernière technique qui a été utilisée lors de cette étude.

4.b) Principe et utilisation de l'XPS

L'origine de cette technique est la découverte de l'effet photoélectrique par Hertz en 1887 et de son explication par Einstein en 1905. La spectroscopie de photoélectrons X consiste à analyser la distribution en énergie cinétique des électrons émis par un matériau irradié par un rayonnement électromagnétique X. La source de photons X est obtenue par bombardement d'électrons de haute énergie d'une anode en aluminium (Raie Al $K\alpha$ d'énergie 1486,6 eV). Les rayons X sont monochromatisés par un cristal de quartz afin d'améliorer la résolution en énergie du spectre XPS.

Cette technique nous permet d'obtenir deux types d'information :

- Une analyse quantitative en profondeur : l'intensité du pic XPS est reliée au profil de concentration à la profondeur z sondée dans l'échantillon. Cette épaisseur est donnée par la relation :

$$z \approx 3\lambda \sin \theta \quad (A3- 14)$$

où λ est la profondeur d'échappement des photoélectrons dans le matériau analysé. Elle dépend de la densité atomique du matériau et de l'énergie cinétique des photoélectrons. Et θ est l'angle polaire, c'est à dire l'angle entre une direction de la surface de l'échantillon et celle de l'analyseur. Un suivi de l'évolution d'un pic XPS d'un niveau de cœur d'une espèce chimique donnée en fonction de l'angle polaire permet donc de remonter au profil de cet élément dans l'échantillon. Il est nécessaire pour cela d'utiliser la modélisation. La

détermination des profils de concentration est effectuée par ajustement les données expérimentales par des intensités calculées en supposant un profil de concentration connu.

- Une analyse qualitative de la surface de l'échantillon : l'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique de l'atome (cela permet son identification) et renseigne sur l'état chimique du composé. L'intérêt de la spectroscopie des niveaux de cœur tient à l'existence d'un déplacement chimique : l'énergie des niveaux de cœur d'un atome est modifiée selon l'environnement chimique de celui-ci.

La technique XPS sera utilisée lors de l'investigation des problèmes aux interfaces arséniure-phosphure présentée dans le Chapitre V.

5 Références bibliographiques

- [1] L.J. Van Der Pauw, '*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*', Philips Research Reports, vol. 13 n°1, p. 1 (1958).
- [2] C. Allet, '*Épitaxie par jets moléculaires de semi-conducteurs III-V. Automatisation du bâti et caractérisation des couches par mesure d'effet Hall*', Mémoire d'Ingénieur CNAM (1987).
- [3] J.S. Kim, D.G. Seiler, W.F. Tseng, '*Multicarrier characterization method for extracting mobilities and carrier densities of semiconductors from variable magnetic field measurements*', J. Appl. Phys., vol. 73 n°12, p. 8324 (1993).
- [4] Y. Cordier, '*Croissance par épitaxie par jets moléculaires de structures contraintes GaInAs sur substrat GaAs ; réalisation et caractérisation de HEMT's pseudomorphiques GaAlAs/GaInAs/GaAs*', Thèse en Electronique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (1992).
- [5] B. Layati, '*Croissance par épitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures AlInAs/GaInAs/InP à dopage planaire pour application aux transistors HEMT*', Thèse en Electronique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (1996).
- [6] P.J. Severin, G. J. Poodt, J. Electrochem. Soc., vol. 119, p. 1384 (1972).
- [7] F.D. Hugues, Acta Electronica, vol. 15, p. 43 (1972).
- [8] R.A. Stradling, P.C. Klipstein, '*Growth and characterisation of semiconductors*', Adam Hilger (1991).
- [9] P. Blood, Semicond. Sci. Technol., vol. 1, p. 7 (1986) .
- [10] G. Bastard, '*Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*', Monographies de Physique, Les éditions de physique.

[11] A. Dodabalapur, V.P. Kesan, D. R. Hinson, D.P. Neikirk, B.G. Streetman, 'Photoluminescence studies of pseudomorphic modulation-doped AlGaAs/InGaAs/GaAs quantum wells', Appl. Phys. Lett., vol. 54 n°17, p. 1675 (1989).

[12] O. Dehaese, 'Contribution à l'étude d'interfaces de semi-conducteurs III-V par spectroscopies de photoélectrons : cas de l'interface GaAs-GaInP', Thèse en Sciences des Matériaux de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (1997).



Résumé

Les applications actuelles de la micro-électronique requièrent des composants de plus en plus rapides. Dans cette perspective, nous avons mis en évidence les potentialités des matériaux phosphorés (AlGa)InP sur GaAs élaborés par épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses. Nous avons, tout d'abord, effectué des calculs afin d'extraire les principales caractéristiques physiques des alliages relaxés et contraints. Nous avons déterminé les énergies de bandes interdites Γ et X ainsi que les décalages de bandes des alliages sur GaAs. Nous avons optimisé les conditions de croissance des alliages $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ en accord de maille et déterminé expérimentalement la transition gap direct – gap indirect. Le dopage volumique et par plans a révélé la présence de pièges pour des alliages riches en aluminium. La relaxation des alliages GaInP contraints en tension et en compression a été observée par diffraction d'électrons ; nous montrons que les alliages contraints en tension peuvent être le siège d'une décomposition spinodale. Si la croissance des matériaux massifs n'a pas posé de problèmes, il n'en a pas été de même lors de la réalisation des premières hétérostructures. Des mesures de photoluminescence ont révélé des interfaces arséniures-phosphures diffuses. Le profil de composition en éléments V aux interfaces a été déterminé par XPS et nous avons montré que le caractère diffus des interfaces est causé par des effets extrinsèques liés au dispositif expérimental. Ces effets sont fortement pénalisants pour les caractéristiques du gaz 2D des hétérostructures à modulation de dopage GaInP/InGaAs. Nous avons proposé une méthode originale d'habillage de l'interface par AlInP, pour obtenir de bonnes caractéristiques de transfert des électrons dans les simples et doubles hétérojonctions. Cette étude a été finalisée par la réalisation de composants HEMT de longueur de grille 0,1 μm . Les performances obtenues en terme de courant, de transconductance et de puissance ($P_{\text{OUT}}=560 \text{ mW/mm}$ à 60 GHz) constituent l'état de l'art et font des alliages phosphorés le concurrent direct de la filière classique AlGaAs/InGaAs pour les applications hyperfréquences.

Title

GAS-SOURCE MOLECULAR BEAM EPITAXY OF (AlGa)InP ALLOYS ON GaAs SUBSTRATE FOR MILLIMETER WAVE APPLICATIONS

Summary

Faster devices are needed for new microelectronic applications. For this purpose, we demonstrated the potentialities of (AlGa)InP alloys grown on GaAs by gas source molecular beam epitaxy. We first made numerical calculations in order to extract the physical characteristics of relaxed and strained alloys. We determined the Γ and X band-gap energies and also the band-offsets relative to GaAs. Afterwards, we optimised the growth conditions of lattice matched $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{P}$ compounds and we experimentally measured the Γ -X crossover. Si doping revealed traps for aluminium rich compounds. The relaxation behavior of tensile and compressive strained GaInP alloys was studied by electron diffraction observations. We showed that spinodal decomposition can occur in tensile strained alloys. If the growth of bulk alloys has been easily made, the realisation of heterostructures showed many problems. Photoluminescence experiments evidenced diffuse arsenide-phosphide interfaces. Then, we determined elements V profile at the interfaces by XPS measurements and showed that diffuse interfaces are due to extrinsic effects caused by the experimental set-up. These effects are responsible for the poor quality of the two-dimensional gas in GaInP/InGaAs modulation doped heterojunctions. We proposed an original solution, which consists on the interface dressing with AlInP, in order to obtain good charge transfer characteristics in single and double heterostructures. To conclude this work, we showed the performances of 0.1 μm gate length HEMT devices. Current, transconductance and power results ($P_{\text{OUT}}=560 \text{ mW/mm}$ @ 60 GHz) are the state of the art and demonstrate that phosphide alloys can be used as an attractive candidate in order to replace AlGaAs in millimeter-wave devices.

Mots clés

Épitaxie par jets moléculaires
AlGaInP
Hétérojonction

Photoluminescence
Interfaces arséniure-phosphure
HEMT

Discipline : Electronique

**INSTITUT D'ELECTRONIQUE ET DE MICRO-ELECTRONIQUE DU NORD (IEMN-DHS)
AVENUE POINCARÉ BP 69 – 59652 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX.**