



HAL
open science

Caractérisation électrique des couches d'AsGa : Ge épitaxiées par la technique des jets moléculaires

Servando Baceiredo

► **To cite this version:**

Servando Baceiredo. Caractérisation électrique des couches d'AsGa : Ge épitaxiées par la technique des jets moléculaires. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 1981. Français. NNT: . tel-00178837

HAL Id: tel-00178837

<https://theses.hal.science/tel-00178837>

Submitted on 12 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

pour l'obtention

du Titre de DOCTEUR de 3^e CYCLE

Spécialité : Electrotechnique, Electronique, Automatique

Option : Matériaux et Composants Actifs

par

Servando BACEIREDO

Maître ès-Sciences

CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES D'As Ga : Ge EPITAXIEES PAR LA TECHNIQUE DES JETS MOLECULAIRES

Soutenue le 24 Juin 1981, devant la Commission d'Examen:

MM.	R. LACOSTE	Président
	D. ESTEVE	} Examineurs
	P. GAUTHERIN	
	A. MARTINEZ	
	A. MIRCEA	
	A. MUNOZ-YAGUE	

A ma mère,

A Ghislaine,

A Julia.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre de la Division "Composants Electroniques" du Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes (L.A.A.S.) du Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.) de Toulouse.

Avant d'entreprendre l'exposé de nos travaux, nous tenons à remercier tous ceux qui, par leur confiance, leur enseignement, leur amitié, ont contribué à leur aboutissement.

En premier lieu, nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur G. GRATELOUP, pour nous avoir accueilli au L.A.A.S. et à Monsieur D. ESTEVE, Directeur du L.A.A.S. pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous facilitant notre insertion dans la Division Composants, et pour avoir accepté de participer à notre Jury de thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. LACOSTE de l'Université Paul Sabatier de Toulouse pour ses renseignements et l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de notre Jury de thèse.

A Monsieur P. GAUTHERIN, Professeur à l'Université de Paris Sud, nous exprimons nos plus sincères remerciements pour avoir accepté de juger nos travaux en faisant partie de la Commission d'Examen.

Que Monsieur A. MARTINEZ, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux et sa participation à la Commission d'Examen.

Nous remercions vivement Monsieur A. MIRCEA du C.N.E.T. pour avoir accepté de participer à notre Commission d'Examen, et d'apporter sa compétence sur le sujet que nous avons traité.

Il nous est difficile d'exprimer en quelques mots tout ce que nous devons à Monsieur A. MUNOZ-YAGUE, Chargé de Recherche au C.N.R.S. pour l'aide constante qu'il nous a prodigué, ainsi que pour la patience et l'enthousiasme avec lesquels il a guidé notre travail. Nous tenons à l'en remercier, et à l'assurer de notre plus vive reconnaissance.

Nos remerciements vont aussi à :

- tous ceux qui au sein de l'équipe "hétérostructures" ont contribué à ce travail :

. Mademoiselle M. BAFLEUR, MM. N. FABRE, L. AMAT et A. BERDIX

. Monsieur J. BUXO, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour

l'amical soutien qu'il nous a toujours manifesté,

- aux membres de la Centrale de Technologie,

- Monsieur C. PROST pour l'aide technique qu'il nous a apporté,

- tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire :

. Madame N. ROUSSEL et Madame D. RIVIERE pour la dactylographie,

. aux membres du Service de Documentation du L.A.A.S. :

MM. E. LAPEYRE, J. CATALA, R. ZITTEL, C. DAURAT et R. LORTAL

Enfin, nous remercions tous ceux avec qui j'ai partagé le bureau pendant mon instance au Laboratoire, et qui m'ont apporté leur aide et leur amitié :

. MM. M. GAMBOA, J. DANGLA, R. TURKMAN et J. BORREIL.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

=====

A	SURFACE DE LA JONCTION
A_e	SECTION DE L'OUVERTURE D'UNE CELLULE REELLE
a	COEFFICIENT D'ACTIVITE
B	INDUCTION MAGNETIQUE
C	CAPACITE
c	TAUX DE CAPTURE
D_{A-B}	ENERGIE DE LIAISON ENTRE LES ATOMES A ET B
E	ENERGIE
E_F	ENERGIE DU NIVEAU DE FERMİ
E_i^*	ENERGIE DE LA BANDE INTERDITE POUR LE SEMICONDUCTEUR INTRINSEQUE
E^{st}	ENERGIE DE CONTRAINTE
E^b	ENERGIE D'UNE LIAISON CAVALENTE
E_y	CHAMP ELECTRIQUE
e	TAUX D'EMISSION
F	FLUX
F_e	FLUX EMIS PAR UNE SURFACE
F_i	FLUX D'ATOMES INCIDENTS

\vec{F}	FORCE DE LORENTZ
FG	FACTEUR GEOMETRIQUE
G	CONDUCTANCE
H	ENTHALPIE
h	DISTANCE SOURCE-SUBSTRAT
I	COURANT
J	DENSITE DE COURANT
K	CONSTANTE D'EQUILIBRE D'UNE REACTION
k	CONSTANTE DE BOLTZMANN
k_D	COEFFICIENT DE DISTRIBUTION D'UNE IMPURETE DANS UN CRISTAL
l	DISTANCE ENTRE LE BORD DU CREUSET ET LE NIVEAU DE LA CHARGE
m	MASSE D'UNE MOLECULE
m^*	MASSE EFFECTIVE
N	CONCENTRATION
n	DENSITE D'ELECTRONS
n_s	CONCENTRATION D'ATOMES ADSORBES PAR UNE SURFACE
P	PRESSION
P_s	PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

P_T	PRESSION TOTALE
Q	CHARGE
R_H	CONSTANTE DE HALL
r	RAYON
S	ENTROPIE
T	TEMPERATURE ABSOLUE
V	LACUNE
V_H	TENSION DE HALL
V_D	TENSION DE DIFFUSION
V_R	TENSION INVERSE APPLIQUEE
x	ABSCISSE DE POSITION
χ	ELECTRONEGATIVITE
α	COEFFICIENT DE COLLAGE
ϵ	CONSTANTE DIELECTRIQUE
λ	LIBRE PARCOURS MOYEN
μ_H	MOBILITE DE HALL
μ_c	MOBILITE DE CONDUCTION
ν	FREQUENCE DE VIBRATION DU RESEAU

ω	PULSATION
ρ	RESISTIVITE
σ	SECTION EFFICACE DE CAPTURE OU D'EMISSION
θ	TAUX DE RECOUVREMENT
τ	TEMPS DE RESIDENCE SUR LA SURFACE DES ATOMES ADSORBES
τ^*	CONSTANTE DE TEMPS DU TRANSITOIRE DE CAPACITE

<u>Indices</u>	:	C	: relatif à la bande de conduction
		V	: relatif à la bande de valence
		T	: relatif à un niveau piège
		A	: relatif aux accepteurs
		D	: relatifs aux donneurs
		Gas	: relatif au Gallium
		As	: relatif à l'Arsenic
		n	: relatif aux électrons
		p	: relatif aux trous

I N T R O D U C T I O N

L'épitaxie par jets moléculaires consiste à faire croître sur un substrat une couche monocristalline par interaction des jets moléculaires des éléments composant le cristal, avec la surface du substrat. Les jets sont généralement obtenus par évaporation thermique dans des conditions d'ultra vide. Ces caractéristiques donnent la possibilité de réaliser un large éventail de matériaux, et alliages semiconducteurs : Ge, Si, III-V, II-VI, ... La faible vitesse de croissance ($\sim 1 \mu\text{m}/\text{h}$), et la possibilité de mettre en jeu ou d'arrêter rapidement les jets, permettent le contrôle précis de l'épaisseur des couches, et des interfaces, lorsqu'on veut varier la composition ou le dopage du cristal. Par ailleurs, dans l'enceinte à ultravide dans laquelle on réalise la croissance, un certain nombre d'appareillages d'analyse peuvent être installés, qui permettent l'étude des mécanismes mis en jeu et/ou le contrôle du processus lui-même.

Compte-tenu de ces aspects, très intéressants, un effort de recherche important a été réalisé sur cette technologie dans les dix dernières années, où des progrès sensibles ont été obtenus sur la compréhension des mécanismes physiques et le contrôle du processus, parallèlement à l'amélioration des techniques de l'ultravide, de la pureté des matériaux, etc.. Nous donnons en début de la bibliographie une liste des principaux travaux de synthèse publiés jusqu'ici, qui donnent une vue plus détaillée de ces progrès.

Bien que ce ne soit pas toujours le cas, on peut considérer que les travaux se déroulent suivant trois étapes : d'abord, l'étude des phénomènes physiques de surface, ensuite l'étude des conditions d'épitaxie du matériau choisi, enfin la réalisation de couches épitaxiées ayant de bonnes propriétés électriques et/ou optiques, pour la réalisation de dispositifs.

A l'heure actuelle on peut considérer que seul le GaAs et quelques alliages proches, Ga Al As notamment, se trouvent à la troisième étape. La meilleure illustration en est le laser à double hétérojonction dont le courant de seuil est inférieur à celui des lasers obtenus par épitaxie en phase liquide ou vapeur.

Donc, même si beaucoup reste à faire sur les phénomènes de base, la connaissance du processus permet de réaliser des couches destinées à des dispositifs, et dans ce but l'étude porte tout naturellement sur les caractéristiques de transport et optiques de ces couches, et sur l'établissement de relations entre ces caractéristiques et les conditions technologiques d'élaboration.

Dans notre travail, présenté dans ce mémoire, nous nous sommes particulièrement intéressés aux caractéristiques électriques de couches d'AsGa obtenues par jets moléculaires.

Nous avons tout d'abord mis au point des systèmes de mesures électriques, et à ce stade, notre objectif a été de pousser au maximum l'automatisation de l'acquisition et du traitement des données expérimentales. Deux conséquences ont été ainsi rendues possibles : accès facile à ces moyens pour d'autres chercheurs d'une part, suivi rapide de la technologie dans la phase de mise au point d'autre part.

En ce qui concerne ce dernier point, un grand nombre de résultats obtenus ne seront même pas évoqués dans ce mémoire ; il faut cependant noter que cette caractérisation suivie de la production du système d'épitaxie, nous a permis de progresser dans l'établissement de conditions de croissance, conduisant à des couches dont les caractéristiques électriques sont satisfaisantes et reproductibles.

Mis à part la description des systèmes de mesure mis au point, l'accent est mis dans ce mémoire sur les résultats de caractérisation électrique, qui acceptent une présentation plus systématique que les résultats évoqués plus haut, notamment en ce qui concerne les relations, entre ces résultats et les conditions d'élaboration des couches.

Dans le premier chapitre nous passons rapidement en revue les divers aspects de la technologie des jets moléculaires, dans le but de permettre une bonne compréhension du cadre de notre travail, des problèmes que cette technique soulève, et de la distance entre la simplicité des principes physiques mis en jeu, et la complexité de la mise en oeuvre.

Dans le second chapitre nous décrivons tout d'abord le système de mesure de résistivité et d'effet Hall que nous avons mis au point. Ensuite nous présentons les caractéristiques de transport des couches d'AsGa de type N dopées au Germanium: variations de la mobilité en fonction de la concentration de porteurs, de la température, influence des paramètres technologiques sur le taux de compensation lié au Germanium... Ce dernier point est étudié en détail, et une explication théorique des résultats expérimentaux est fournie sur la base de l'équilibre de défauts natifs pendant la croissance.

Enfin, le troisième chapitre traite des centres profonds dans les couches d'AsGa obtenues par la technique des jets moléculaires. Nous décrivons tout d'abord les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail, et nous présentons ensuite les centres profonds que nous avons détectés dans nos couches épitaxiées. A nouveau des relations entre ces caractéristiques électriques et les conditions d'élaboration seront établies, bien que dans ce cas il soit difficile d'aller plus loin que la mise en évidence de tendances.

CHAPITRE I

L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance de couches minces monocristallines applicable à de nombreux semiconducteurs composés et alliages.

C'est une technologie à basse température, ce qui limite les phénomènes de diffusion, et à faible vitesse de croissance, ce qui permet de réaliser des variations abruptes de composition ou de dopage.

Cette technologie touche à beaucoup de domaines différents tels que les techniques de l'ultra vide, d'analyse des gaz, d'analyse de surfaces solides, d'étude de la structure cristalline...

Le but de ce chapitre est de donner les éléments essentiels, nécessaires à la compréhension des différents aspects de cette technologie.

Nous ferons d'abord la description du principe et de la mise en oeuvre expérimentale. Nous parlerons ensuite des divers aspects du processus, et des méthodes d'analyse "in situ" permettant de contrôler ces aspects.

* * *

*

I - 1 PRINCIPE DE L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

L'epitaxie par jets moleculaires, passe tout d'abord par la production dans une enceinte à ultravide, de jets moléculaires, ajustés en flux et direction . Le flux moléculaire est faible et le vide dans l'enceinte élevé (de l'ordre de 10^{-10} Torr). Dans ces conditions, les collisions entre les molécules du jet, ou bien entre celles-ci et les molécules ou atomes de gaz résiduels dans l'enceinte, sont pratiquement nulles.

Le processus est schématisé sur la figure I-1. Les différents corps constituant la couche épitaxiée, sont évaporés sous forme de jets moléculaires, à partir de creusets que l'on chauffe à la température adéquate, pour obtenir le flux moléculaire désiré. Ces flux interagissent sur un substrat porté à une température convenable. La composition de la couche épitaxiée, est déterminée à la fois par la température du substrat, et par les différents flux incidents. Un cache amovible permet d'arrêter instantanément l'un quelconque des flux, et ce faisant le dopage ou la croissance.

Les principales caractéristiques de cette technologie sont les suivantes :

- faible vitesse de croissance ($1\mu\text{m}/\text{heure}$)
- faible température du substrat.
- permet de réaliser des interfaces très abruptes ($\sim 10 \text{ \AA}$)
- possibilité d'effectuer des analyses pendant la croissance.

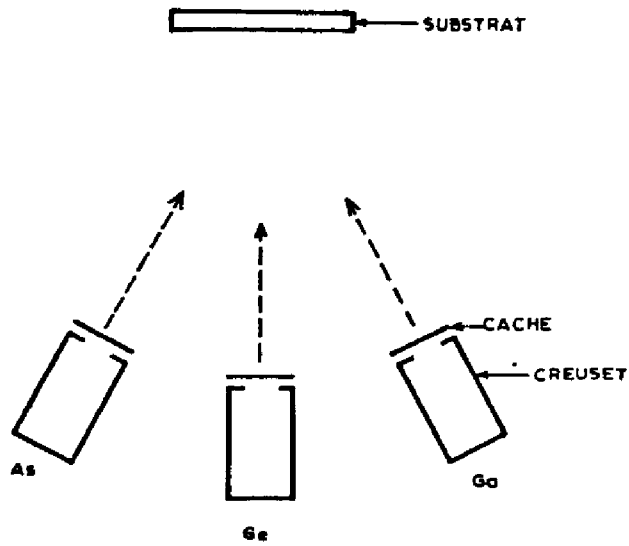


Figure 1-1 : Schéma de principe de l'épitaxie d'Arsniure de Gallium par jets moléculaires

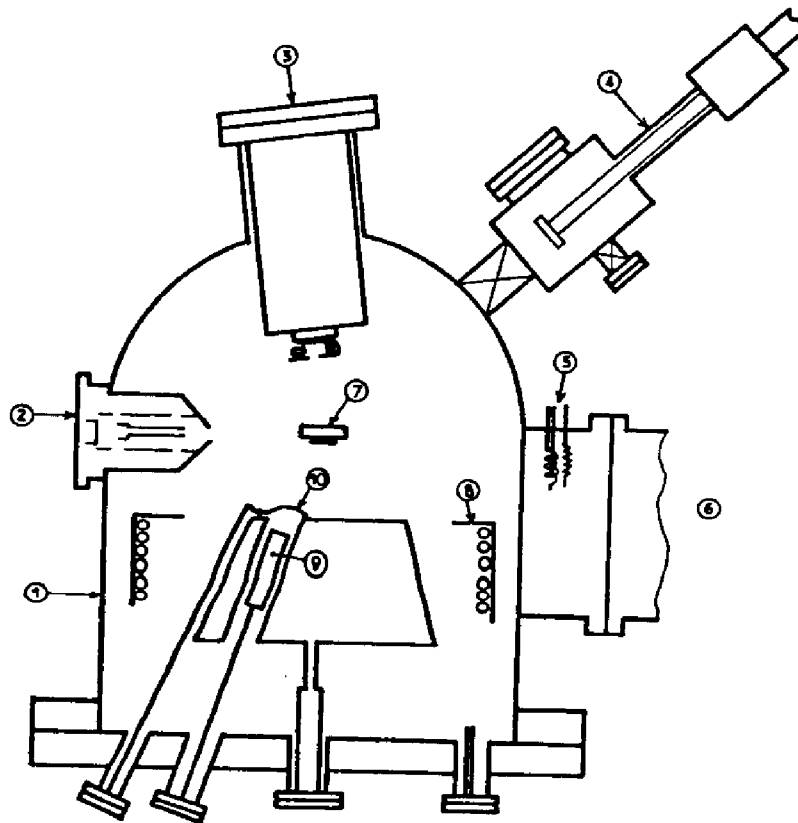


Figure 1-2 : Section schématique d'un système à ultra vide utilisé en épitaxie par jets moléculaires. 1- Enceinte en acier inoxydable, 2- Spectromètre d'électrons Auger, 3- Spectromètre de masse, 4- Système d'introduction rapide, 5- Jauge Bayard Alpert, 6- Système de pompage, 7- Porte-substrat, 8- Piège à azote liquide, 9- cellule d'évaporation, 10- Cache amovible.

I - 2 SYSTEME D'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

Dans ce paragraphe nous allons passer en revue les éléments de base constituant un système d'épithaxie par jets moléculaires.

Un système type englobera les éléments suivants (figure I-2)

- Un bâti à ultravide.
- Un ensemble de pompes à vide .
- Un porte substrat chauffant.
- Des cellules d'évaporation pourvues de caches amovibles.
- Des systèmes d'analyse "in situ", permettant de contrôler les conditions d'épithaxie, et d'analyser la surface de la couche ainsi que les gaz résiduels de l'enceinte :
 - * Spectromètre de masse (Q.M.S.)
 - * Diffraction d'électrons (R.H.E.E.D.)
 - * Spectromètre d'électrons Auger (A.E.S.)
- Système d'introduction rapide du substrat.
- Système de nettoyage "in situ" (canon à ions Argon).

Le système de pompage se compose en premier lieu d'une pompe à zéolites, permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Torr ; et en second lieu d'une pompe ionique, associée à un sublimateur de Titane et à un piège à azote liquide. Ce deuxième groupe permet d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-10} Torr.

L'expérience nous a prouvé qu'avec la vanne Sas initialement installée la principale source de pollution du bâti, était liée à la remontée de pression lors du chargement du substrat. Ce problème a pu être résolu par la mise en place d'un système d'introduction rapide du substrat.

Une autre source de pollution est constituée par les cellules d'évaporation, dont la conception et la construction sont particulièrement délicates (figure I-3). Les cellules que nous utilisons sont composées d'un creuset en nitrure de bore pyrolitique, d'un filament chauffant, et d'écrans thermiques en tantale. L'isolation électrique indispensable est réalisée avec de l'alumine. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple (Tungstène-Rhénium ou Chromel-Alumel) en contact avec l'arrière du creuset. Ces cellules sont portées à des températures souvent élevées, ce qui peut provoquer un dégazage important, voire même, à haute température, des réactions chimiques entre les matériaux de la cellule, et le matériau qu'elle doit évaporer. Le choix des matériaux de la cellule et sa construction sont donc très importants pour maintenir, pendant l'épitaxie des conditions de vide aussi "propre" que possible.

Les gaz résiduels peuvent être mis en évidence par une spectroscopie de masse. Un spectre typique de ces gaz est donné à la figure I-4. Les gaz détectés sont H_2 , H_2O , CO , CO_2 et N_2 . Ces gaz ont un coefficient de collage faible et par conséquent sont difficilement incorporables.

I - 3 INTRODUCTION AUX DIVERS ASPECTS DE LA CROISSANCE

Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément à l'influence de la géométrie du système, aux mécanismes de croissance de la couche, et aux aspects cristallographiques et modes de croissance.

I.3.1. - Influence de la géométrie du système

En prenant en compte une seule source d'évaporation, nous allons voir quelle est l'influence des paramètres géométriques du système sur la vitesse de dépôt et l'uniformité de la couche.

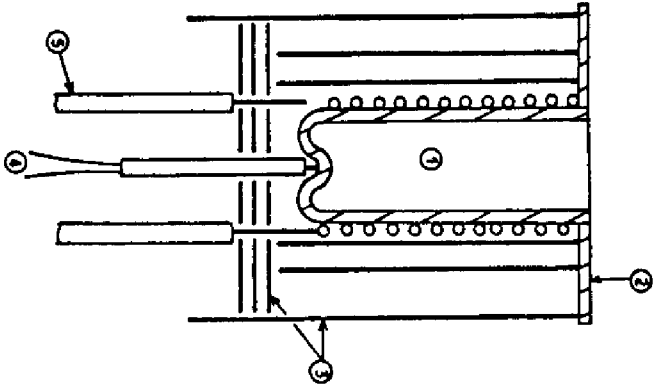


Figure 1-3 : Schéma d'une cellule d'évaporation.
 1- Cuvette en nitruwe de bore, 2- Colonne en nitruwe de bore,
 3- Escena thermique en tantale, 4- Thermocouple, 5- Arrivée de courant
 du filament chauffant.

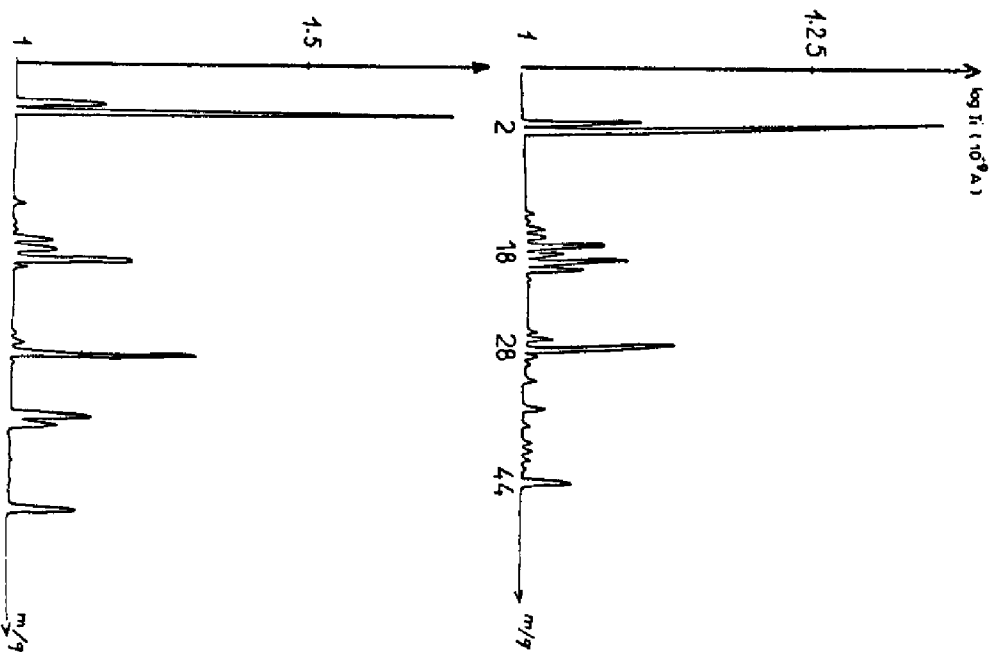


Figure 1-4 : Spectre de masse des gaz relâchés de l'enceinte :
 a) Vide limite $\sim 10^{-4}$ Torr
 b) avec la cellule en fonctionnement, $p \sim 10^{-6}$ Torr.

Les paramètres pris en compte sont les suivants :

(figure I-5)

- diamètre de l'ouverture du creuset ($2r$)
- distance source-substrat (h)
- position du substrat par rapport à la verticale passant par le centre du creuset (x_0)
- inclinaison du creuset (α).

Comme nous l'avons déjà exposé au paragraphe I-1, compte tenu du domaine de pressions dans lequel on travaille (10^{-6} à 10^{-7} Torr pendant l'épithaxie), on peut considérer que le régime est moléculaire ; c'est à dire qu'il n'y a pas de collisions entre les molécules pendant le trajet creuset-substrat. Ceci peut s'exprimer par le fait que le libre parcours moyen λ des particules dans l'enceinte qui est donné par l'expression :

$$\lambda = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}\sigma^2 p} \quad (I-1)$$

(où k est la constante de Boltzmann, σ le diamètre des particules, p et T la pression et la température du gaz), est grand devant les dimensions de celle-ci (15cm entre la cellule et le substrat). A titre d'exemple, pour le cas de l'azote, $\lambda = 10^6$ mètres pour une pression dans l'enceinte de 10^{-10} Torr, et $\lambda = 10$ mètres pour une pression de 10^{-6} Torr. L'hypothèse faite est donc parfaitement justifiée.

Nous faisons également l'hypothèse des gaz parfaits, ce qui permet de considérer une distribution des vitesses du type Maxwell-Boltzmann.

A partir de ces hypothèses, et si l'on considère d'abord le cas d'un corps soumis à l'effusion de Knudsen, c'est à dire (voir figure I-6-a) dans un récipient placé dans le vide à la température T , en équilibre avec sa pression de vapeur saturante P_s .

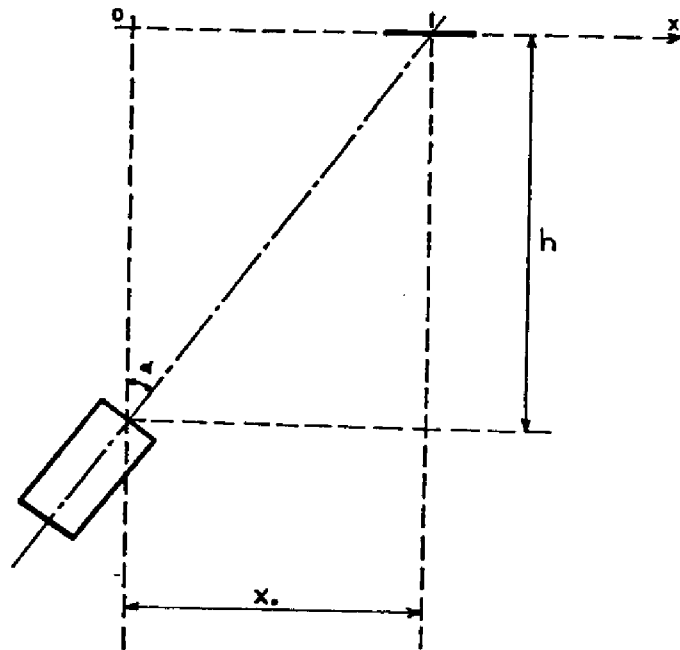


Figure 1-5 : Schéma montrant la géométrie du système cellule d'évaporation - substrat

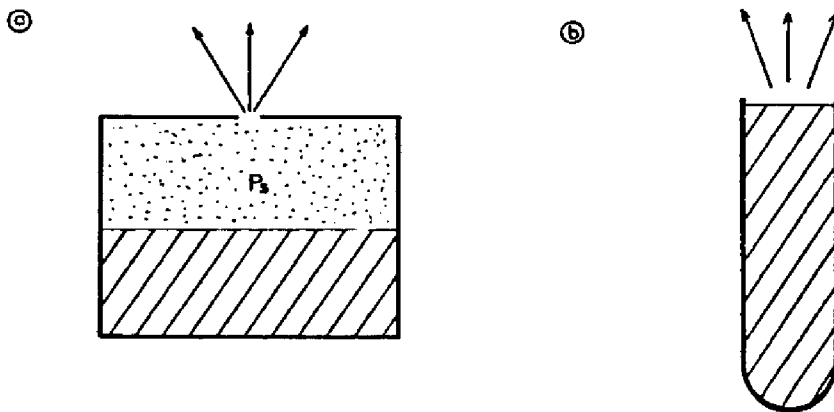


Figure 1-6 : a) cellule idéale de Knudsen
b) creuset cylindrique constituant les cellules réelles.

On suppose que la paroi du récipient a une épaisseur négligeable, ce qui permet de considérer que les chocs entre les molécules du gaz et la paroi, ne jouent aucun rôle dans le mécanisme d'écculement.

Dans ces conditions, le flux F ou nombre de molécules émises par unité de temps et par unité de surface, à partir d'une cellule de ce type, est donné par :

$$F = \frac{\gamma}{\Delta S} = \frac{P_s}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (I-2)$$

où m est la masse d'une molécule, k la constante de Boltzmann, T la température, γ le nombre de molécules qui sortent de la cellule du fait de l'agitation thermique seule.

La pression de vapeur saturante P_s du corps considéré, est donnée en fonction de la température par l'expression :

$$\log P_s = \alpha_0 + \alpha_1 / T - \alpha_2 \log T \quad (I-3)$$

α_0 , α_1 et α_2 étant des constantes qui ne dépendent que du corps considéré.

Si l'on prend P_s en dyn/cm², m en g/cm³; et T en degrés Kelvin, le flux F s'exprime en nombre de molécules/seconde.cm².

Si l'on prend en compte non plus une cellule idéale de Knudsen, mais un creuset cylindrique dont la surface de l'ouverture est A_e (voir figure I-6-b), le flux donné par l'expression (I-2) est multiplié par A_e .

Si on introduit maintenant la géométrie du système, le flux reçu par le substrat est donné par [1] :

$$F_{\text{reçu}} = \frac{P_s}{\sqrt{2\pi m k T}} A_e \frac{h^2}{(h^2 + x^2)^2} \left(\cos \alpha + \frac{x}{h} \sin \alpha \right) \quad (\text{I-4})$$

A partir de cette expression nous pouvons estimer l'influence du facteur géométrique sur l'uniformité en épaisseur de la couche.

Dans les conditions de notre bâti, c'est à dire $h = 15,5 \text{ cm}$, $x_0 = 4 \text{ cm}$ et $\alpha = 14,5^\circ$, on peut voir sur la figure I-7 les variations du facteur géométrique FG donné par l'expression :

$$FG = A_e \frac{h^2}{(h^2 + x^2)^2} \left(\cos \alpha + \frac{x}{h} \sin \alpha \right) \quad (\text{I-5})$$

en prenant $A_e = 1$, et pour un substrat carré de un centimètre de côté.

Pour ces conditions, on voit sur cette même figure que la variation d'épaisseur entre les deux bords du substrat est de 4,7%. Des mesures d'épaisseur au talystep, sur des couches épitaxiées dans les conditions précédentes, ont donné une variation de 5%. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur théorique précédente.

La variation de l'uniformité en épaisseur de la couche, peut être accentuée par la diminution de la charge dans le creuset. En effet, comme l'illustre le diagramme d'émission de la figure I-8 [2], l'augmentation du rapport l/r (l étant la distance entre le bord du creuset et le niveau de la charge, et r le rayon du creuset, se traduit par une focalisation de plus en plus marquée du jet moléculaire. Bien sûr pour des substrats beaucoup plus grands, ceci serait encore plus accentué.

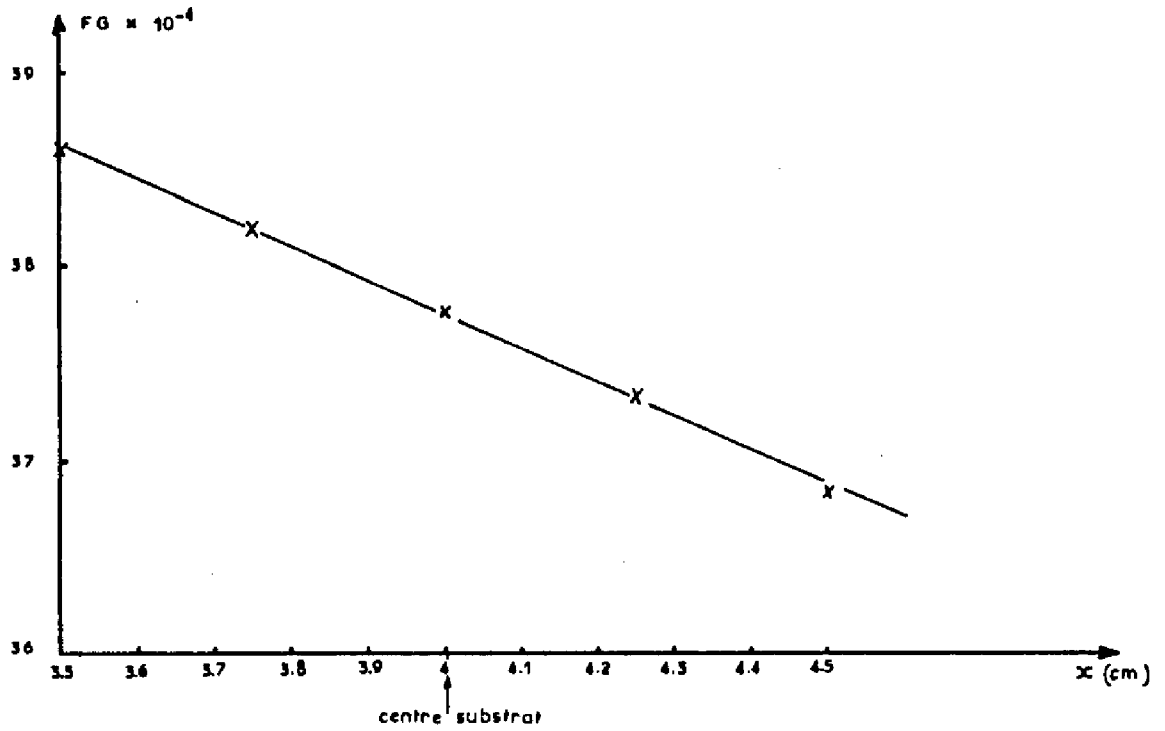


Figure 1-7 : Variation du facteur géométrique FG en fonction du point x du substrat.

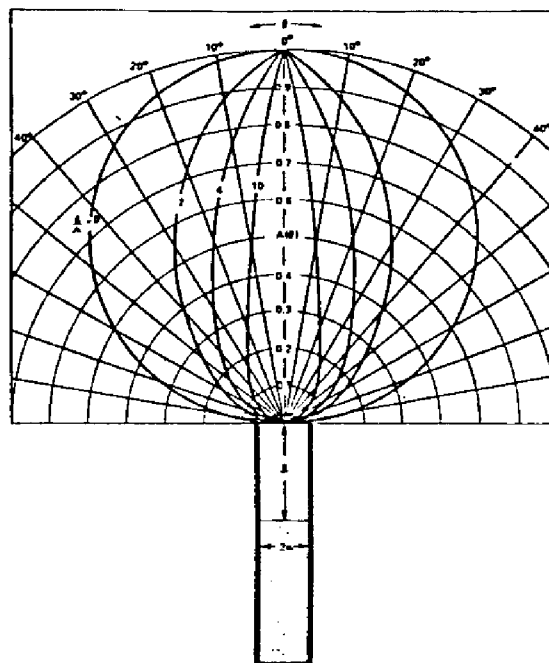


Figure 1-8 : Diagramme d'émission d'un creuset cylindrique en fonction du rapport l/λ .

[2]

La solution à ce problème est de faire tourner le substrat pendant l'épitaxie. Ceci a été appliqué à des couches épitaxiées sur des substrats de 5 centimètres de diamètre [3]. La variation en épaisseur obtenue entre deux bords extrêmes du substrat est alors $\leq 1\%$.

I,3,2. - Mécanismes de croissance

Nous allons voir dans ce paragraphe, quel est le comportement d'une molécule ou d'un atome arrivant à la surface du substrat, en fonction de son énergie ; et comment on peut mesurer le temps de résidence en surface de ces molécules, ainsi que le coefficient de collage.

Quand une molécule ou un atome vient frapper la surface du substrat, trois possibilités s'offrent à celle suivant son énergie :

- elle est absorbée et colle de façon permanente au substrat.
- elle est adsorbée et reévaporée après un certain temps de résidence en surface,
- elle rebondit tout de suite sur la surface du substrat.

Le comportement d'une molécule incidente sur la surface, est fonction de son coefficient d'accomodation thermique α_T , que l'on peut définir de la façon suivante :

$$\alpha_T = \frac{E_v - E_r}{E_v - E} = \frac{T_v - T_r}{T_v - T} \quad (I-6)$$

E_v est l'énergie cinétique de l'atome incident, T_v sa température, E_r , et T_r l'énergie et la température de l'atome désorbé avant l'équilibre avec le substrat. E et T sont l'énergie et la température de l'atome après qu'il se soit équilibré avec le substrat.

Si le coefficient α_T est plus grand que un, la molécule collera à la surface.

Cabrera et al [4] ont montré pour le cas d'un réseau unidimensionnel que $\alpha_T < 1$ si $E_v > 25$ fois l'énergie nécessaire à la désorption après équilibre avec le substrat. Ils prévoient également que la probabilité pour qu'il y ait accommodation thermique complète ($\alpha_T = 1$) augmente si le rapport masse de l'atome incident / masse des atomes du substrat augmente.

Pour le cas d'un réseau tridimensionnel, Goodman [5] a estimé, qu'un atome incident s'accommodera thermiquement avec le substrat, si son énergie cinétique E_v , est inférieure à l'énergie nécessaire pour qu'il soit désorbé à partir de l'état d'équilibre avec le substrat.

Mc. Fee [6] et Lennard Jones [7] , ont estimé que le temps nécessaire pour qu'un atome incident perde l'énergie cinétique en excès, et s'accomode thermiquement avec le substrat, est de l'ordre de $2/\nu$, ν étant la fréquence de vibration du réseau.

Les mécanismes d'interaction des jets moléculaires d'Arsenic et de Gallium, avec une surface d'Arseniure de Gallium, ont été étudiés au moyen d'une technique de spectrométrie de masse utilisant des jets modulés [8] [9] [10] . Dans cette méthode les jets moléculaires sont modulés par un obturateur qui délivre ainsi, dans le quadripole des signaux quasi-rectangulaires. Si on interpose sur le trajet des jets, un substrat, les atomes vont transiter par la surface rencontrée. En plaçant le spectromètre de masse convenablement, on analysera le flux des atomes qui repartiront de la surface. Les signaux ne sont plus rectangulaires, mais ont la forme donnée sur les figures I-9-a et I-9-b. Ces formes peuvent s'expliquer simplement.

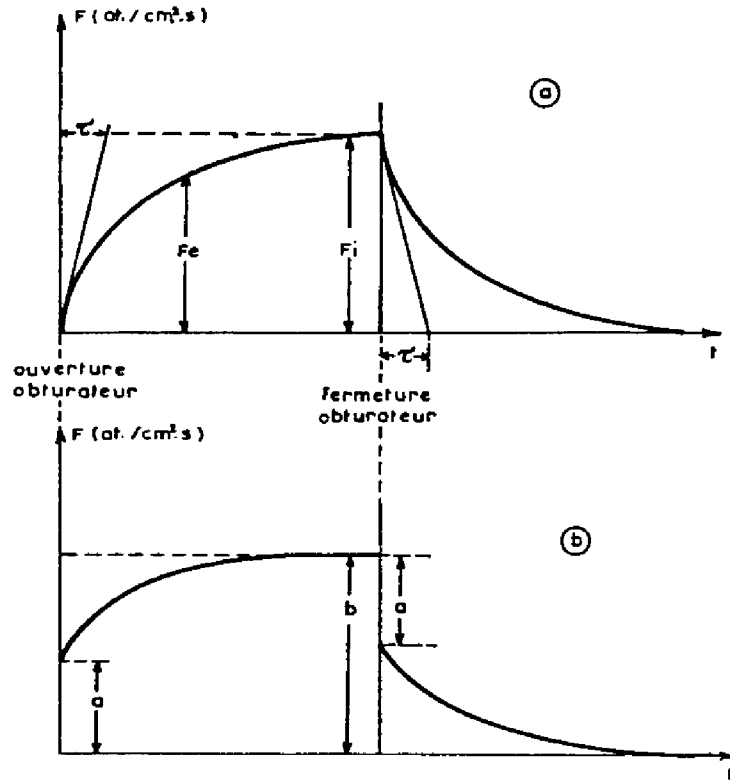


Figure I-9 : Interactions d'un flux d'atomes avec une surface :
 a) coefficient de collage $\alpha = 1$
 b) coefficient de collage $\alpha < 1$

[8] . [9]

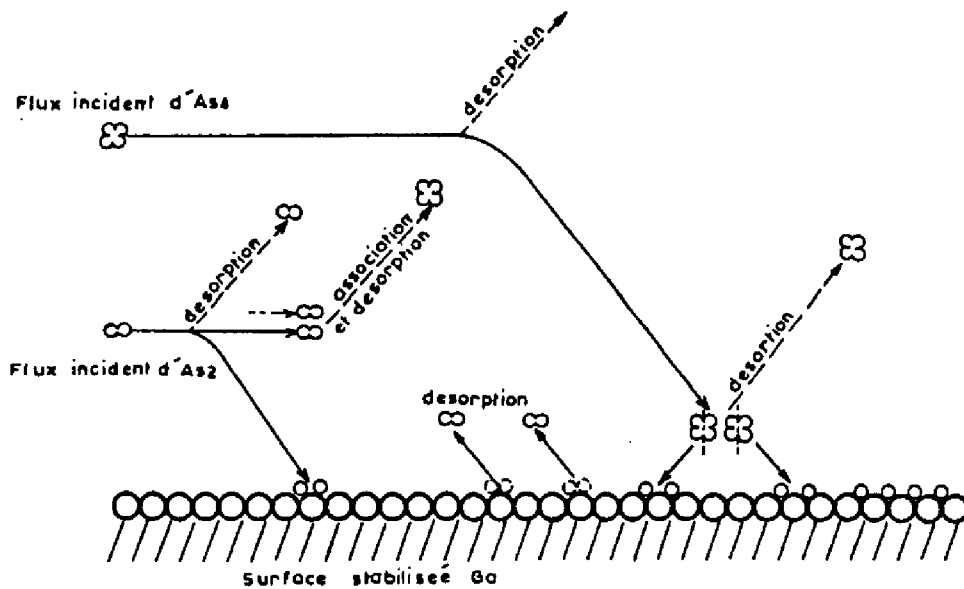


Figure I-10 : Interactions de l'Arsenic avec une surface d'AsGa. [12]

En supposant que l'on a un processus de désorption du premier ordre, le flux de désorption F_e (nombre d'atomes quittant la surface par cm^2 et seconde) sera :

$$F_e = n_s / \tau \quad (\text{I-7})$$

n_s étant la concentration d'atomes adsorbés sur la surface, et τ le temps de résidence de ces atomes sur celle-ci. A partir de l'ouverture de l'obturateur la variation de n_s en fonction du temps peut être décrite par :

$$\frac{dn_s}{dt} = \alpha F_i - \frac{n_s}{\tau} \quad (\text{I-8})$$

où F_i est le flux d'atomes incidents et α leur coefficient de collage. On obtient pour n_s :

$$n_s = \alpha F_i \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{I-9})$$

et pour le flux d'atomes désorbés :

$$F_e = \alpha F_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{I-10})$$

Cette expression représente la partie croissant exponentiellement des figures I-9-a et I-9-b.

Au temps t_f de fermeture de l'obturateur :

$$\frac{dn_s}{dt} = -F_e = -\frac{n_s}{\tau} \quad (\text{I-11})$$

et en posant $n_s = n_{eq}$ pour $t = t_f$, on a :

$$n_s = n_{eq} \exp[-(t - t_f) / \tau] \quad (\text{I-12})$$

et
$$F_e = (n_{eq} / \tau) \exp[-(t - t_f) / \tau] \quad (\text{I-13})$$

expression qui représente les parties décroissant exponentiellement des figures I-9-a et I-9-b.

Le temps de résidence τ peut être déterminé à partir de ces courbes.

La figure I-9-a représente le cas particulier où le coefficient de collage est égal à 1. C'est ce que l'on observe pour le cas du Gallium.

Pour expliquer la forme plus générale de la figure I-9-b, correspondant au cas de l'Arsenic, il faut considérer que le flux d'atomes quittant la surface, vient d'une part de l'évaporation d'atomes ayant séjourné sur la surface (cette évaporation se fait exponentiellement), et d'autre part de la réflexion d'atomes sur la surface. Ce dernier cas se traduit sur la figure I-9-b par les parties abruptes de la courbe. Ceci nous permet de déterminer le coefficient de collage α de l'Arsenic sur la surface.

$$\alpha = 1 - \frac{a}{b} \quad (\text{I-14})$$

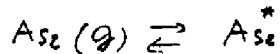
Arthur a donné l'expression suivante pour ce coefficient de collage :

$$\alpha = \frac{K\tau(1-\theta)^2}{1 + K\tau(1-\theta)^2} \quad (\text{I-15})$$

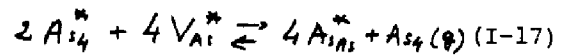
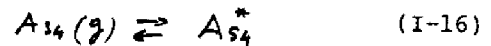
où K est la constante apparaissant dans l'expression de la vitesse de dissociation des molécules d'Arsenic (voir plus loin les équations (I-17)), et θ est la fraction de mono-couche correspondant à l'Arsenic en surface.

Le flux d'Arsenic peut être obtenu soit à partir d'une source d' As_4 , soit d'une source d' As_2 . Pour expliquer le comportement de l'Arsenic on a proposé le modèle suivant [9], [10], [12], [13] qui est illustré dans la figure I-10.

cas de l' As_2



cas de l' As_4



Les * dénotent les espèces de surface et As_{As}^* l'arsenic en site arsenic.

Les molécules d'Arsenic incident sont dans un premier temps chimisorbés (les forces de liaison, du type Van der Waals sont faibles) ; dans cet état les molécules peuvent se déplacer en surface et rester sur celle-ci pendant le temps τ déterminé précédemment. Si pendant cette période de temps, les molécules d'Arsenic rencontrent un site favorable, elles se dissocient et sont absorbés suivant l'une des équations I-17.

Foxon et Joyce [10] ont montré que pour la gamme de températures dans laquelle nous travaillons, le coefficient de collage de As_4 ne dépasse pas 0,5. Les atomes d'Arsenic ne peuvent s'incorporer que si

des atomes de Gallium sont présents sur la surface. Par conséquent avec un flux d'Arsenic supérieur ou égal à celui du Gallium, la vitesse de croissance est directement proportionnelle au flux du Gallium.

I.3.3. - Aspects cristallographiques et modes de croissance

Deux techniques permettent d'étudier ces deux aspects, la diffraction d'électrons lents ou d'électrons énergétiques. Notre système est équipé du deuxième type. Ce qui nous permet de connaître l'état cristallin de l'épitaxie, la rugosité de la surface, et l'organisation atomique de celle-ci. L'allongement des points du diagramme de diffraction est synonyme d'une surface plane, la formation de facettes (par exemple si du carbone est resté en surface) se traduit par l'apparition de points supplémentaires dans ce diagramme.

Le diagramme de diffraction d'électrons d'une surface pendant l'épitaxie, se compose de deux structures dont la périodicité est différente l'une de l'autre.

L'une correspond à l'organisation atomique du volume (elle est indépendante des conditions d'épitaxie), l'autre à l'organisation atomique de la couche de surface. La périodicité de cette surstructure dépend des conditions d'épitaxie (température du substrat et rapport des flux Arsenic et Gallium).

Suivant la température du substrat et le rapport des flux on distingue deux modes de croissance, l'un est dit "surface stabilisée Gallium", l'autre "surface stabilisée Arsenic". La distinction entre ces deux modes, est liée à une différence du taux d'occupation des sites arsenic de surface.

La figure I-11 montre en fonction de la température du substrat et des flux Gallium et Arsenic la structure de surface obtenue [14], [15] .

Pour une surface d'Arseniure de Gallium orientée $\langle 1, 0, 0 \rangle$, le mode de croissance "stabilisé arsenic" , se traduit dans le diagramme R H E E D par une surstructure $c(2 \times 8)$ ou (2×4) , et le mode de croissance "stabilisé Gallium" par la surstructure $c(8 \times 2)$ ou (4×2) . Une rotation de 90° par rapport à l'axe $\langle 1, 0, 0 \rangle$ permet de passer d'une structure à l'autre.

A partir de cette constatation Cho [16] a indiqué une méthode simple pour déterminer le type de structure de la surface.

- Si la structure est "stabilisée Arsenic", lors de l'arrêt des jets moléculaires, en gardant constante la température du substrat, le diagramme de diffraction subit une rotation de 90° et passe à la structure "stabilisée Gallium".
- Si la structure est au départ "stabilisée Gallium", il n'y aura aucun changement dans le diagramme de diffraction.

Si l'interface de croissance est instable, les couches obtenues seront de mauvaise qualité. Il faut donc bien connaître les zones correspondant à chaque structure, afin de déterminer sans ambiguïté des conditions d'épitaxie, donnant une bonne stabilité de l'interface de croissance.

Les deux modes de croissance sont très différents quant aux propriétés électriques et optiques de la couche épitaxiée. Une épitaxie réalisée sur une surface "stabilisée Gallium" se contamine beaucoup plus facilement, que la même épitaxie réalisée sur une surface "stabilisée Arsenic".

D'autre part l'incorporation d'une impureté amphotère telle que le Germanium, agira sur les propriétés électriques du matériau différemment selon le type de croissance. En "stabilisé Gallium", le Germanium

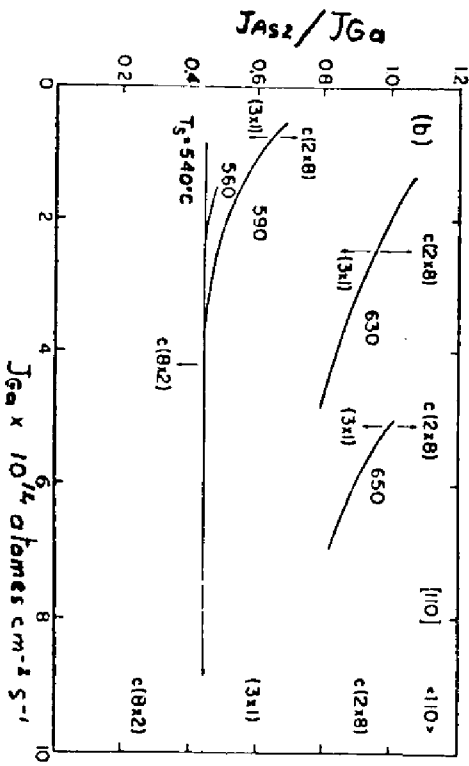
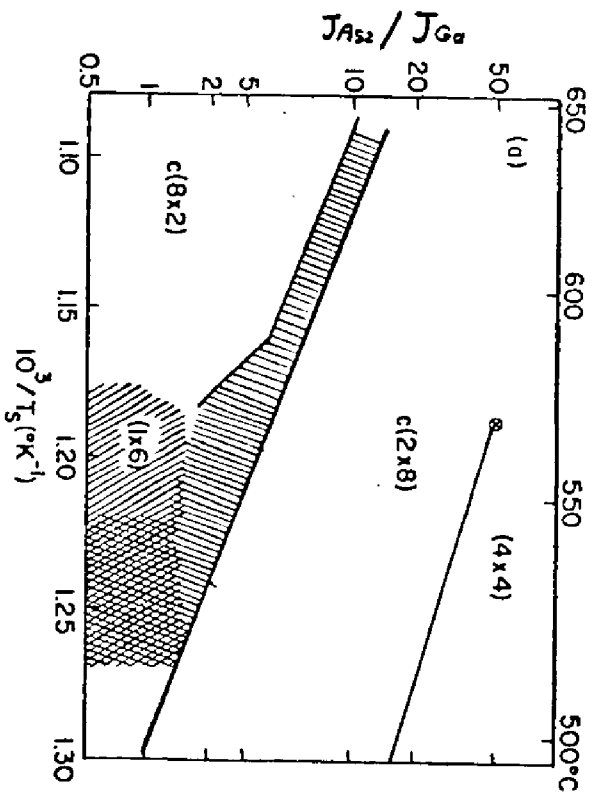
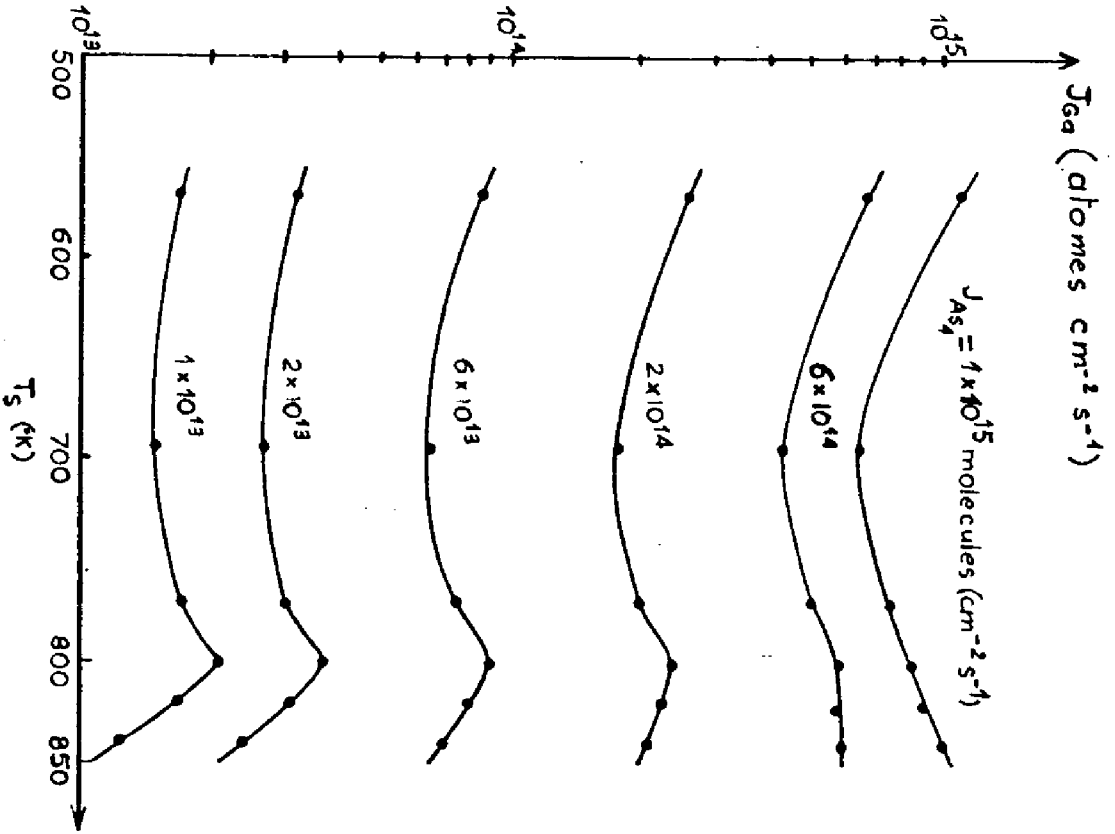


Figure I-II : Structure de surface observée en diffraction d'électrons, en fonction de la température du substrat et des flux d'arsenic et de Gallium. [14], [15]

se fixe préférentiellement sur les sites Arsenic vacants, et agit ainsi comme accepteur, alors qu'en "stabilisé Arsenic", il se fixe plutôt en site Gallium, et donnera un matériau à caractère N plus ou moins marqué suivant l'excès des sites Gallium disponibles.

I - 4 LES IMPURETES EN EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES DE L'ASGA.

Nous allons passer en revue les impuretés susceptibles de servir de dopants pour les couches épitaxiées d'AsGa.

Les critères qui nous permettent d'effectuer un choix parmi ces impuretés sont les suivants :

- Considérations chimiques: pureté, facilité de manipulation, forme sous laquelle il s'évapore...
- Aspects cinétiques : phénomènes de surface, coefficient de collage...
- Aspects électroniques : énergie dans la bande interdite, coefficient de diffusion, coefficient de ségrégation, formation de phases stables, de précipités ...

A partir de ces critères et en examinant la partie intéressante du tableau périodique (Tableau I-1), on peut en déduire les éléments susceptibles de servir de dopants :

I.4.1 - Dopants N :

Il s'agira essentiellement de l'Etain, du Silicium, du Germanium, du Tellure, du Sélénium et du Soufre.

II	III	IV	V	VI
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

TABLEAU I - 1

Element	Donneur ou Accepteur	Concentration Maximale	Coefficient de collage	References
Si	D	$5 \cdot 10^{18}$	1	[30]
Sn	D	10^{19}	1	[17], [18]
Te	D	10^{19}	0,5 - 1	[9], [19]
Ge	D ou A	$5 \cdot 10^{18}$	1	[9], [24]
Be	A	$> 10^{19}$	1	[20]
C	A	-	-	[11]
Mg	A	$10^{16} - 10^{17}$	$\sim 10^{-5}$	[31]
Mn	A	10^{18}		[21]
Zn ⁺	A	10^{19}	0,03	[22]
S	D	$5 \cdot 10^{18}$		[19]
Se	D	$5 \cdot 10^{18}$		[19]

TABLEAU I - 2

ETAIN : C'est l'impureté dopante type N la plus utilisée quelle que soit la technique d'épithaxie utilisée. Ceci est dû au fait que contrairement aux autres éléments du groupe IV (Si, Ge), l'étain s'incorpore seulement en site Gallium et donne uniquement du type N. Les couches réalisées en M.B.E. donnent effectivement un faible taux de compensation. L'étain a cependant un inconvénient, c'est l'existence d'un régime transitoire en début et en fin de dopage, ce qui ne permet pas d'obtenir des profils de dopage aussi abrupts qu'avec le Silicium ou le Germanium [17]. Alexandre [18] a cependant montré que l'on pouvait limiter cet inconvénient par des conditions particulières d'épithaxie.

SILICIUM et GERMANIUM : Le site d'incorporation du Silicium et du Germanium utilisés comme dopants en M.B.E. (accepteur en site Arsenic, donneur en site Gallium) est fonction surtout du rapport des flux Arsenic et Gallium, et de la température du substrat. Le silicium a cependant une tendance plus marquée que le Germanium à se placer en site donneur : On obtient effectivement un taux de compensation plus faible avec le Silicium qu'avec le Germanium.

Dans le cas du Germanium, pour des conditions d'épithaxie "surface stabilisée Arsenic" et des températures du substrat relativement basses, on obtiendra un dopage N. Par contre en "surface stabilisée Gallium" et pour des températures du substrat plus élevées ($> 600^{\circ}\text{C}$), on aura un dopage P.

Dans les deux cas le coefficient de collage est égal à un, et on obtient des profils de dopage abrupts.

On peut donc réaliser des jonctions P/N en changeant uniquement les conditions d'épithaxie.

SOUFRE, SELENIUM, TELLURE : L'incorporation de ces éléments du groupe VI, ne peut être contrôlée qu'en utilisant des "sources captives" (PbS, PbSe, SnTe) [19] . A la surface du substrat les molécules Pbs.... se dissocient, le Soufre ou le Selenium... sont incorporés et le Pb est désorbé. Cette technique nécessite des flux élevés qui polluent l'enceinte avec du plomb....

I.4.2. - Dopants P

Nous trouverons le Berylium, le Magnésium, le Germanium, le Zinc et le Manganèse.

BERYLIUM : C'est à l'heure actuelle le dopant type P le plus adéquat en M.B.E.. En effet son incorporation est facilement contrôlable, et ne dépend que de la température d'évaporation. Il permet d'obtenir des dopages élevés ($\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sur un niveau dans la bande interdite assez faible ($\sim 30 \text{ meV}$). De plus son coefficient de diffusion est faible, ce qui permet d'obtenir des profils de dopage abrupts [20] .

MANGANESE : On le trouve comme impureté résiduelle type P. Utilisé comme dopant son coefficient de collage est égal à un et il permet d'obtenir des dopages jusqu'à 10^{18} cm^{-3} [21] . Pour des dopages $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ des interactions manganèse-Gallium détériorent la couche. De plus comme il donne un niveau assez profond (112 meV), il n'est pas complètement ionisé à température ambiante.

ZINC : [22] , [23] . A l'état neutre le zinc a un coefficient de collage nul et ne peut être incorporé. Cependant en utilisant l'ion Zn^+ on obtient un coefficient de collage ~ 0.03 , et des dopages de 10^{19} cm^{-3} peuvent être atteints. Le seul inconvénient est la nécessité d'avoir recours à une technique sophistiquée pour obtenir des ions Zn^+ de faible énergie.

CARBONE : On le trouve comme impureté résiduelle de type P. C'est un mauvais dopant car son contrôle est difficile. Son niveau dans la bande interdite se situe à 27 meV.

MAGNESIUM : Son coefficient de collage est faible ($\sim 10^{-5}$), il augmente en présence d'aluminium. Des concentrations de 10^{19}cm^{-3} ont pu être obtenues, mais avec des flux incidents extrêmement élevés.

GERMANIUM : Avec des conditions de croissance stabilisé Gallium, le Germanium est incorporé préférentiellement en site accepteur. Pour obtenir une compensation faible et une bonne mobilité, il faut maintenir le flux de Gallium à l'intérieur d'une plage très étroite, en dehors de laquelle la couche sera de mauvaise qualité (une augmentation du flux Gallium de 3% par rapport au flux idéal donne une surface rugueuse) [24].

Les dopants à retenir sont donc pour le type N : l'étain, le Silicium et le Germanium ; Pour le type P : le Béryllium, l'ion Zn^+ et le Germanium.

I - 5 INCORPORATION DES DOPANTS

Les mécanismes d'incorporation des dopants pendant l'épitaxie par jets moléculaires sont assez mal connus. Comme pour les autres techniques d'épitaxie, on peut penser qu'une description à l'équilibre thermodynamique donne au moins une indication sur le comportement réel.

Dans cette optique Ileguems [25] a noté qu'une bonne vue qualitative de l'ensemble des dopants est obtenue à partir des considérations suivantes sur les pressions partielles : Désignons par P_{eq} la pression partielle de l'impureté en équilibre avec le solide dopé avec une concentration donnée N . Désignons par P_{min} la pression correspondant au flux minimal nécessaire pour obtenir la concentration N pendant la croissance. P_{min} est donc la plus faible pression nécessaire, pour obtenir cette concentration, en supposant que chaque atome incident colle, et est incorporé au cristal.

Si l'on fixe la vitesse de croissance à une valeur typique de $1 \mu\text{m/h}$, on peut alors calculer simplement la valeur de P_{min} pour chaque dopant et chaque température.

Les valeurs de P_{eq} , ont été estimées par Ileguems, à partir des valeurs des coefficients de distribution entre les phases solide et liquide, extrapolées aux températures d'intérêt ici, sur la base des diagrammes de phase donnés dans la littérature.

Le rapport P_{min}/P_{eq} ainsi calculé en fonction de la température du substrat, est représenté sur la figure I-12. Dans la région P_{min}/P_{eq} où $\log_{10} (P_{min}/P_{eq}) > 0$ l'incorporation est contrôlée par le taux d'incidence, tandis que dans la région où $\log_{10} (P_{min}/P_{eq}) < 0$, l'incorporation dépend surtout de la pression de vapeur de l'impureté à l'équilibre. On peut penser que les impuretés du premier type, seront facilement incorporées en épitaxie par jets moléculaires.

Malgré les imprécisions dans les valeurs de P_{eq} estimées par Ileguems, on peut observer que la séparation entre "bons dopants" et "mauvais dopants" correspond à ce qu'on observe expérimentalement, sauf pour le Tellure, le Sélénium et le Soufre (Voir Tableau I-2).

Remarquons que le même résultat peut être obtenu en prenant tout simplement comme valeur de P_{eq} , la loi de Henry :

$$P_{eq} = P^* k \quad (\text{I-18})$$

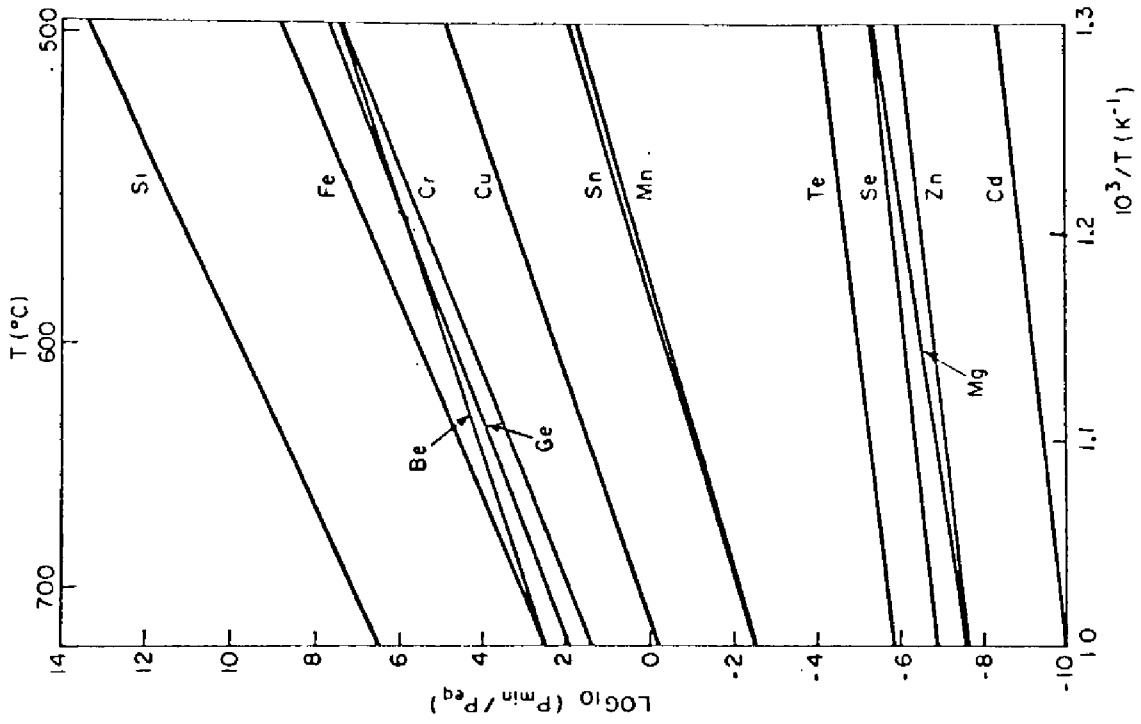


Figure I-12

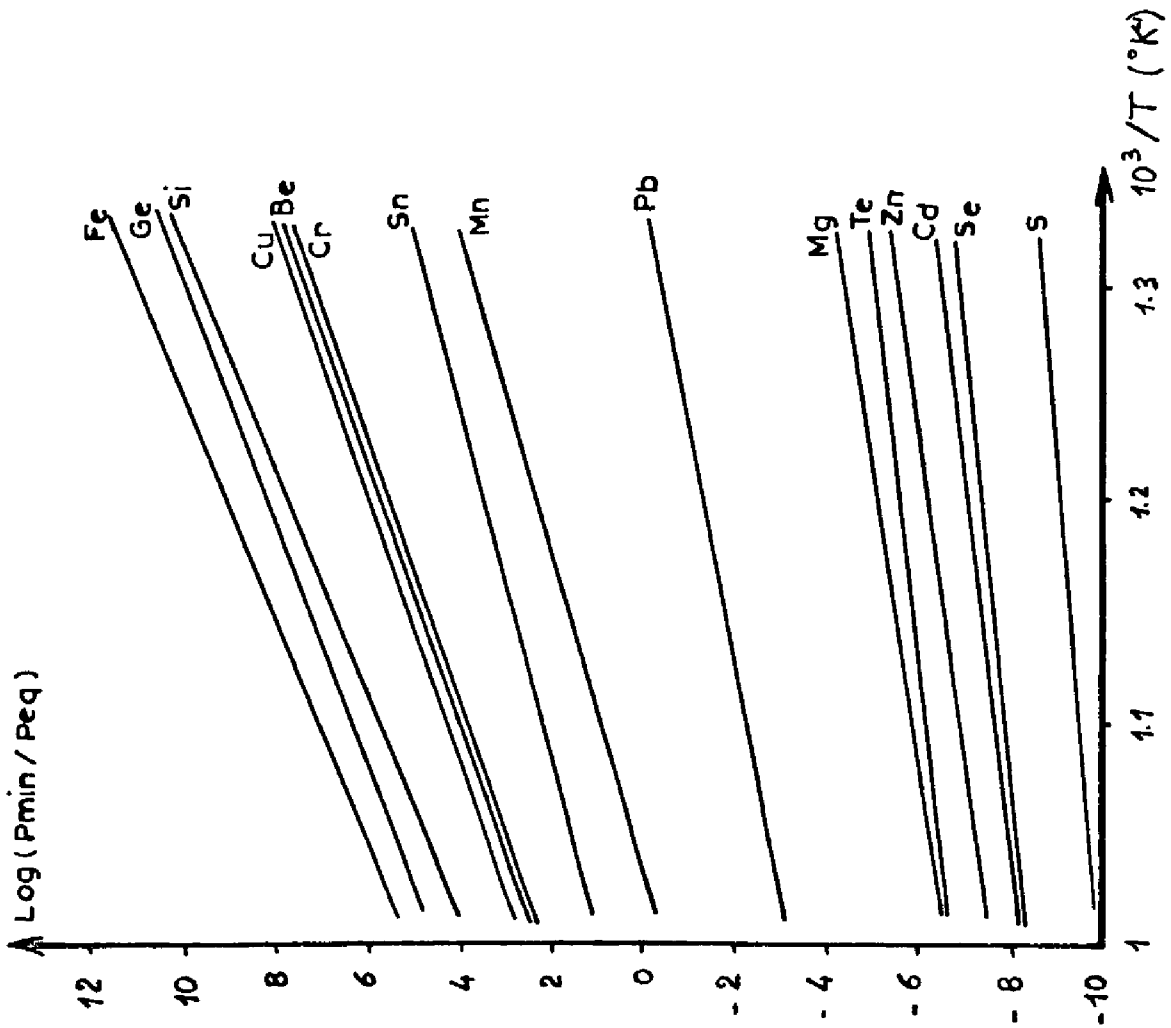


Figure I-13

où P^* est la pression de vapeur à l'équilibre de l'impureté seule, et k le rapport de dissolution dans l'AsGa. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure I-13, où l'on peut voir qu'ils sont sensiblement les mêmes, que ceux d'Ileguems.

Dans ces modèles on suppose que les espèces chimiques arrivant sur le substrat, s'équilibrent thermiquement avec lui sans être pour autant chimisorbées.

L'équilibre atteint, l'impureté peut revenir à la phase gazeuse, sans incorporation, ou bien s'incorporer par l'intermédiaire d'un processus de surface.

Une approche sur les mêmes bases a été faite par Heckingbottom et al [26] ; le cas du Soufre, du Tellure, et du Selenium, est expliqué en utilisant des données extrapolées des résultats publiés pour ces dopants, en épitaxie en phase vapeur et/ou en phase liquide.

Cette description est très simplifiée : elle ignore les processus microscopiques de surface à travers lesquels l'incorporation a lieu, et qui peuvent être assez complexes. La description de ces processus sort du cadre de cette brève présentation.

I - 6 LE DEROULEMENT DU PROCESSUS ET SON CONTROLE

I.6.1. - Préparation du substrat

C'est un point qui revêt une grande importance quant à la qualité cristalline de l'épitaxie, et à la morphologie de surface. Les nombreux travaux réalisés sur l'AsGa, en particulier ceux de Cho et Arthur [27], Chang et al [28] et de Neave et Joyce [29], ont permis de faire ressortir l'orientation $\langle 1, 0, 0 \rangle$, comme étant celle qui donne la meilleure morphologie de surface après épitaxie.

La surface de l'AsGa présente une activité chimique importante il faut donc lors de la préparation du substrat, adopter une procédure qui évite au mieux toute possibilité d'interaction, entre la surface d'AsGa préparée et le milieu ambiant. Il faut en particulier éviter l'adsorption de Carbone. En effet, celui-ci est ensuite très difficile à éliminer "in situ", si ce n'est pas un bombardement ionique suivi d'un recuit. Mais cette opération dégrade considérablement l'état de surface du substrat, ce qui se répercute ensuite sur la qualité de la couche épitaxiée.

La solution pour éviter ces inconvénients, est de passiver la surface du substrat, en la recouvrant d'une fine pellicule d'oxydes ($As_2 O_3$ et $Ga_2 O_3$). Dans cet état, la surface du substrat ne peut plus interagir avec les éléments du milieu ambiant, et par conséquent ne se contamine plus. De plus, cet oxyde s'élimine facilement, en chauffant le substrat à des températures se situant autour de $600^\circ C$.

Dans notre cas, le nettoyage de la surface et l'élaboration de la couche d'oxydes, sont réalisés par l'intermédiaire du mélange :

$H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$. On a pu observer que l'oxydation est plus ou moins aisée suivant le type de substrat. Le type N s'oxyde plus facilement que le type P, et le type P plus facilement que le semi-isolant.

Les concentrations du mélange précédent doivent être ajustées à chaque cas, pour obtenir une couche d'oxyde suffisamment uniforme, et pas trop épaisse, afin de l'éliminer facilement par traitement thermique. Nous pouvons voir sur la figure I-14 deux spectres d'électrons Auger d'un substrat d'AsGa : C_T . Dans le cas (a) apparaît un pic d'oxygène correspondant à la couche d'oxyde protecteur. Dans le cas (b) un traitement thermique a été appliqué, le pic d'oxygène a disparu, ce qui prouve l'élimination de la couche d'oxyde.

Comme nous venons de le voir, la spectrométrie Auger permet à tout moment d'analyser la surface de la couche, et de mettre en évidence toute pollution éventuelle de celle-ci, dans la limite de détection qui est de l'ordre de 10^{-2} monocouches.

Les surfaces d'AsGa ainsi préparées présentent un poli - optique, n'ont aucun résidu de contamination détectable, et d'autre part, les diagrammes de diffraction d'électrons, montrent qu'elles sont cristallographiquement ordonnées, Voir figure I-15. Elles constituent par conséquent un bon point de départ, pour réaliser des couches épitaxiées.

I.6.2. - Vitesse de croissance

Comme nous l'avons déjà dit, la vitesse de croissance de l'AsGa est déterminée par le flux de Gallium incidant sur le substrat.

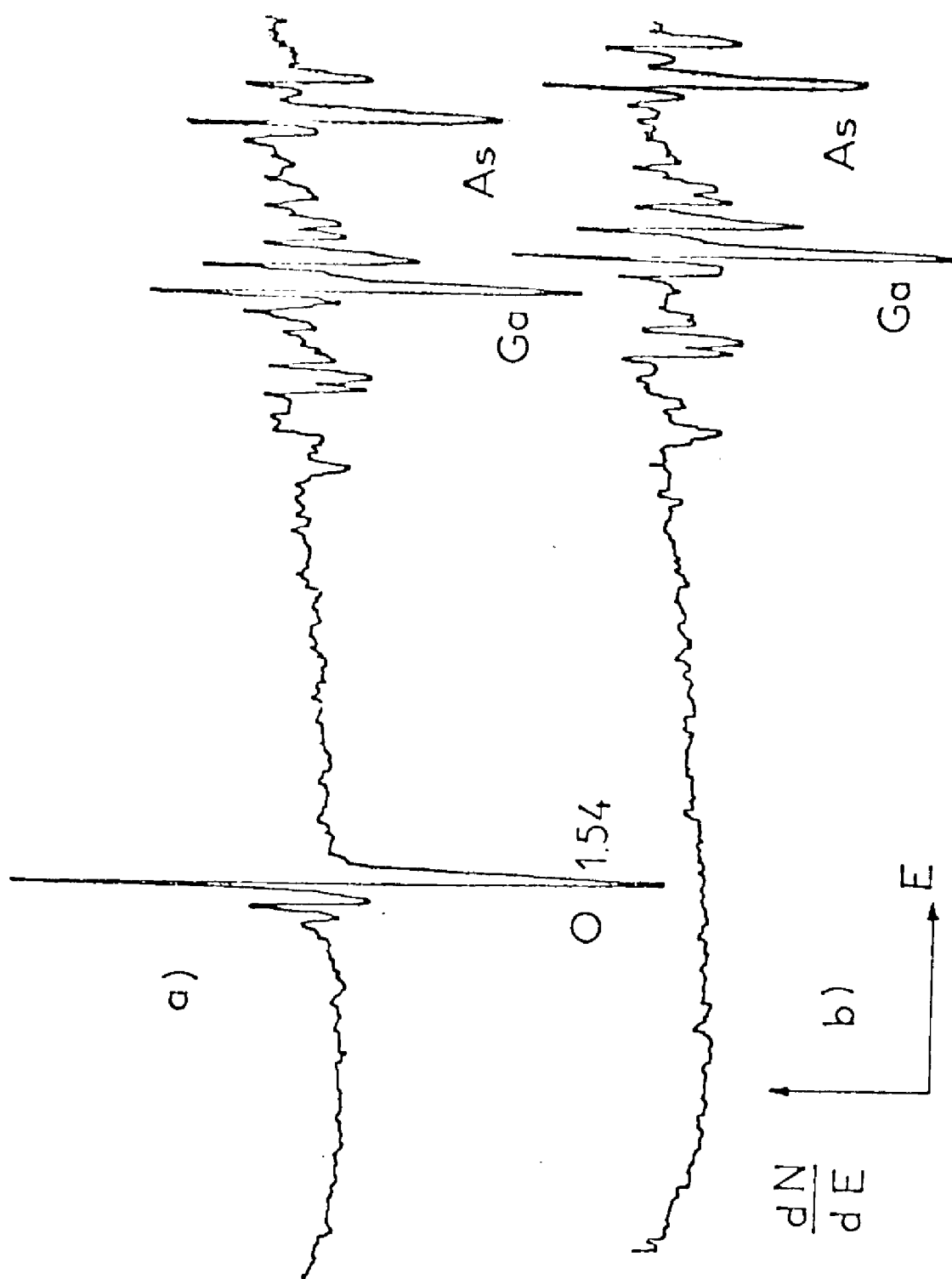
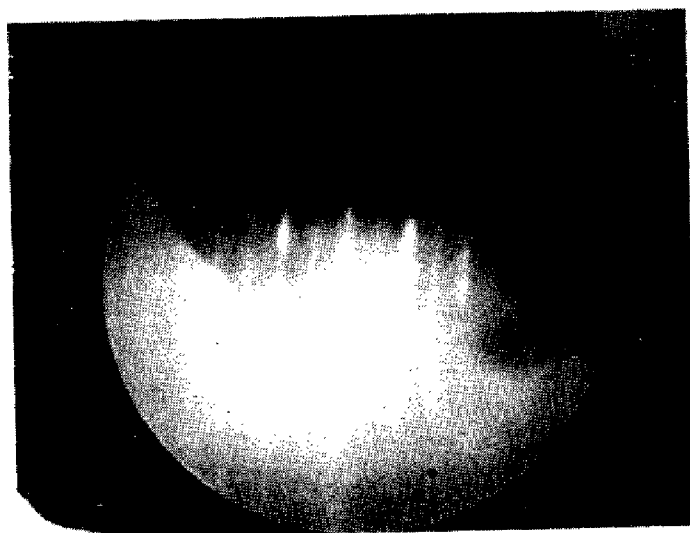


Figure I-14 : Spectres d'électrons Auger d'un substrat AsGa : Cr
 a) après nettoyage chimique
 b) après traitement thermique



a)



b)

Figure I-15 : Diagrammes de diffraction d'électrons
a) après nettoyage chimique
b) après traitement thermique sous un flux d'Arsenic

Pour contrôler ce flux on dispose de :

- l'indication du thermocouple de la cellule de Germanium.
- l'indication du spectromètre de masse (pics 69 et 70).

Les figures I-16 et I-17 donnent la variation de la vitesse de croissance avec ces deux grandeurs. Cette vitesse de croissance a été déduite à posteriori par mesure de l'épaisseur de la couche déposée.

I.6.3. - Mode de croissance

Pour une vitesse de croissance donnée, c'est à dire, une fois fixé le flux de Gallium, le flux d'Arsenic permet d'établir la stabilisation de la surface et donc le mode de croissance. Que l'on soit en stabilisé Arsenic ou Gallium, le contrôle peut se faire par observation du diagramme de diffraction d'électrons.

Une fois établies les conditions de transition entre les deux modes, le suivi du flux d'Arsenic se fait au moyen :

- du thermocouple de la cellule d'As
- du spectromètre de masse (pics 75, 150, 225, 300) ; la jauge Bayard-Alpert indique par ailleurs la pression d'Arsenic dans l'enceinte.

Remarquons que le mode de croissance peut aussi être contrôlé à posteriori, au moyen du spectromètre Auger. En effet, le rapport des amplitudes crête à crête des pics haute énergie relatifs au Gallium et à L'Arsenic est différent pour les deux situations possibles.

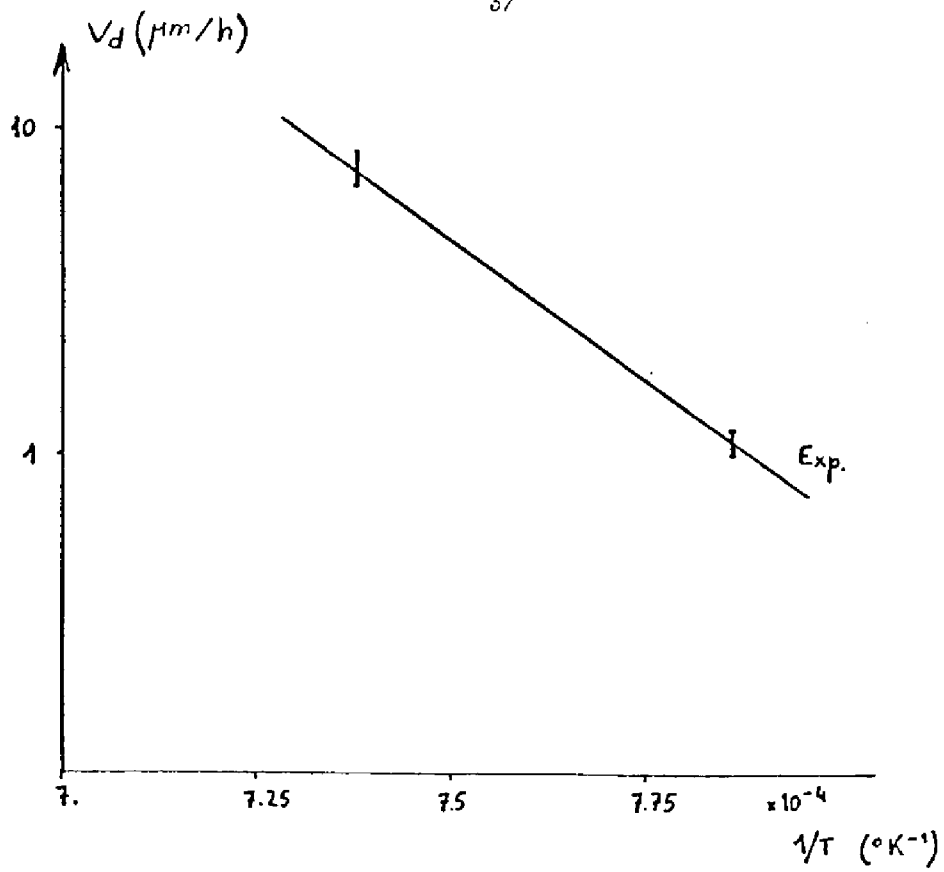


Figure I-16 : Vitesse de croissance en fonction de la température du Creuset Gallium.

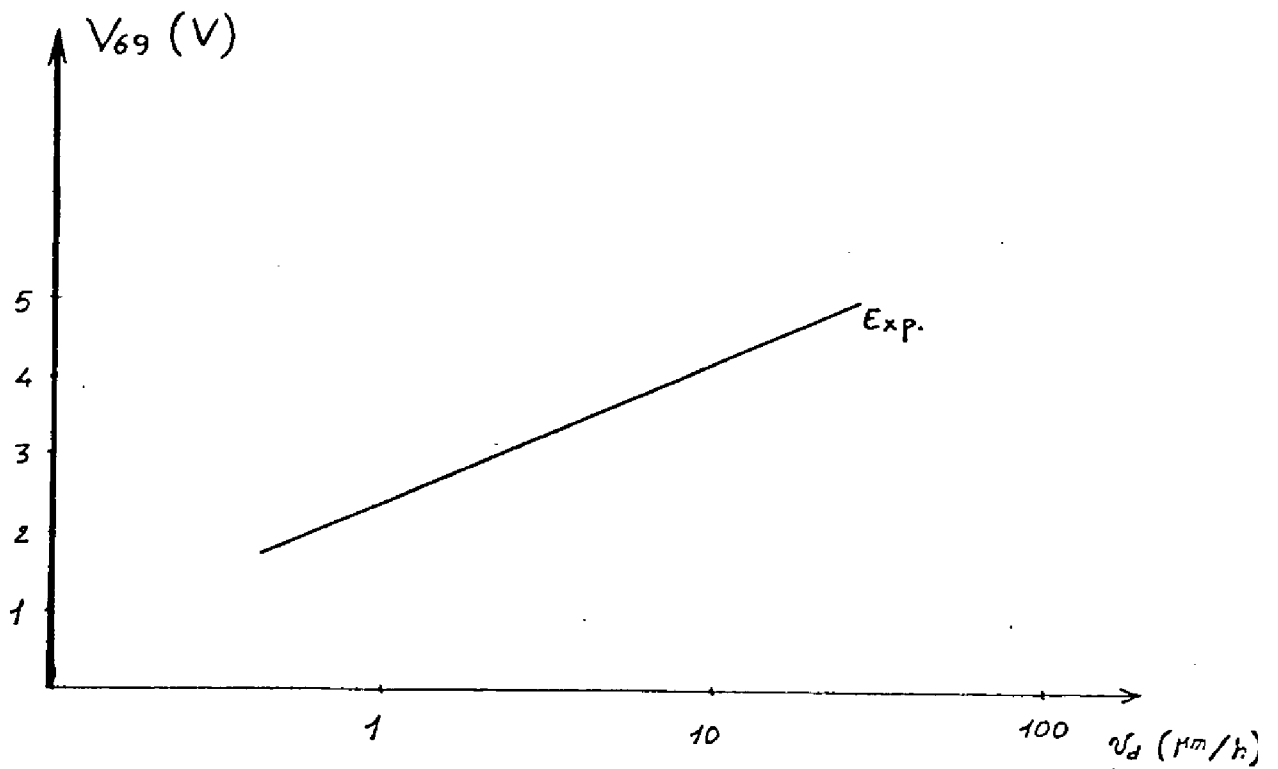


Figure I-17 : Vitesse de croissance en fonction du pic 69 (Ga) du spectromètre de masse

I.6.4 - Dopage

La concentration de dopant est contrôlée seulement par la température de la cellule d'évaporation correspondante . Le flux étant très faible, le spectromètre de masse quadripolaire ne le détecte pas.

*

*

*

Dans ce chapitre nous avons d'abord décrit le principe et la mise en oeuvre expérimentale de l'épitaxie par jets moléculaires.

Nous avons ensuite évoqué les divers aspects du processus tels que :

- vitesse et modes de croissance
- incorporation de dopants
- préparation du substrat
- méthodes d'analyse "in situ" permettant de contrôler ces divers aspects.

Les méthodes de contrôle et d'analyse évoquées, permettent un suivi du processus qui va beaucoup plus loin que dans les autres techniques de croissance cristalline. Cependant, lorsqu'on met l'accent sur la réalisation de couches de "qualité électronique", plus que sur l'étude du processus lui-même, la caractérisation électrique des couches épitaxiées, devient l'élément clé dans l'amélioration de la technologie. C'est à cette caractérisation électrique que le reste de ce mémoire est consacré.

CHAPITRE II

LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES COUCHES D'AsGa : GE
ETUDE DE L'INCORPORATION DU GERMANIUM DANS L' AsGa.

La caractérisation des propriétés électriques des couches d'AsGa épitaxiées par la technique des jets moléculaires, a été l'objet principal de notre travail. La première méthode de caractérisation que nous avons choisie, consiste à mesurer la résistivité et la constante de Hall des couches épitaxiées.

A partir de ces mesures, nous pouvons déduire les caractéristiques électriques premières, à savoir, la concentration et la mobilité des porteurs libres.

La méthode va cependant plus loin, car elle permet d'obtenir des informations précieuses sur la qualité du matériau, et donc du processus d'épitaxie. Pour cela des mesures en fonction de la température sont nécessaires. Le nombre des mesures devient alors suffisamment élevé pour justifier une automatisation de la manipulation.

Ceci a constitué notre premier objectif, et la première partie de ce chapitre, décrit la mise au point d'un banc automatique de mesures de résistivité et de tension de Hall, par la méthode de Van der Pauw.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats obtenus sur les couches d'AsGa : Ge de type N. Nous montrerons la gamme de dopage utilisée, la variation de la mobilité avec la concentration de porteurs, les caractéristiques des couches faiblement dopées...

Enfin, nous examinerons les variations du taux de compensation c'est à dire du rapport entre le Germanium en site accepteur et le Germanium en site donneur. Ces variations sont liées aux conditions technologiques (température, pression...). Nous élaborerons un modèle analytique pour expliquer le comportement observé, et nous comparerons les résultats théoriques à ceux que nous avons observé expérimentalement.

II.1 - MISE AU POINT D'UN BANC AUTOMATIQUE DE MESURE DE RESISTIVITE

ET DE CONSTANCE DE HALL PAR LA METHODE DE VAN DER PAUW.

II.1.1. - Rappels sur l'effet Hall

Considérons un semiconducteur extrinsèque parcouru par un courant I , auquel on applique une induction magnétique B perpendiculaire à I (voir figure II-I).

Les électrons ayant une vitesse V_d sont soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = -q (\vec{V}_d \wedge \vec{B}) \quad (\text{II-1})$$

(où q est la charge élémentaire) et déviés dans la direction y vers la face EFGH. Ceci donne naissance à un champ électrique E_y , perpendiculaire au champ électrique E_x responsable du courant I .

L'action du champ E_y s'oppose à celle de B .

Lorsque la densité d'électrons sur la face EFGH est suffisante, les actions de E_y et B se neutralisent :

$$-q E_y + q V_d B = 0 \quad (\text{II-2})$$

La densité de courant est donnée par :

$$J = -q n V_d = \frac{I}{w.d} \quad (\text{II-3})$$

n étant la densité d'électrons, d l'épaisseur du barreau et w sa largeur.

Ce qui donne :

$$E_y = -\frac{J}{nq} B = -\frac{IB}{nq} \frac{1}{wd} \quad (\text{II-4})$$

On appelle $R_H = \frac{r}{nq}$ (ou $\frac{r}{pq}$ pour les trous) la constante de Hall.
Ce qui permet d'écrire :

$$V_H = \frac{R_H}{r} \frac{IB}{d} \quad (\text{II-5})$$

La mobilité de Hall μ_H et la mobilité de conduction μ_c sont liées par la relation :

$$\mu_H = r \mu_c \quad (\text{II-6})$$

r étant un coefficient compris entre 1 et 1,93 suivant le mode de dispersion. Dans les cas où on ne dispose pas de valeur plus précise on prend $r = 1$.

La mesure de la tension de Hall V_H , nous permet de déduire la concentration (n ou p) en porteurs libres, et la mobilité de Hall de ceux-ci, si'on connaît la résistivité ρ du barreau.

$$\sigma_n = \frac{1}{\rho} = qn\mu_n \Rightarrow \mu_n = \frac{\sigma_n}{qn} = \frac{\sigma_n |R_H|}{r} \quad (\text{II-7})$$

σ_n et μ_n étant respectivement la conductivité et la mobilité de conduction des électrons. Des expressions analogues s'appliquent au cas de la conduction par trous.

Formules et unités :

$$R_H (\text{cm}^2/\text{C}) = 10^8 \frac{\Delta R (\Omega) \cdot d (\text{cm})}{B (\text{gauss})} \quad (\text{II-8})$$

$$\mu_H (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) = \frac{R_H}{\rho (\Omega \cdot \text{cm})} = 10^8 \frac{\Delta R (\Omega) d (\text{cm})}{B (\text{gauss}) \rho (\Omega \cdot \text{cm})} \quad (\text{II-9})$$

II.1.2. Méthode de Van der Pauw

a - Théorie

Souvent en pratique, il est difficile de disposer d'échantillons avec une configuration géométrique comme celle de la figure II-1, en particulier dans le cas de couches minces. On peut alors faire des mesures sur des échantillons de forme quelconque, en appliquant le théorème suivant dû à Van der Pauw [32] :

Considérons un échantillon de forme quelconque (figure II-2) muni de quatre contacts A, B, C, D, arbitrairement disposés sur la périphérie de l'échantillon, et répondant aux critères suivants :

- échantillon plan et homogène en épaisseur
- contacts suffisamment petits
- surface de l'échantillon simplement connexe (sans trous isolés).

Soit :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I} \quad (\text{II-10})$$

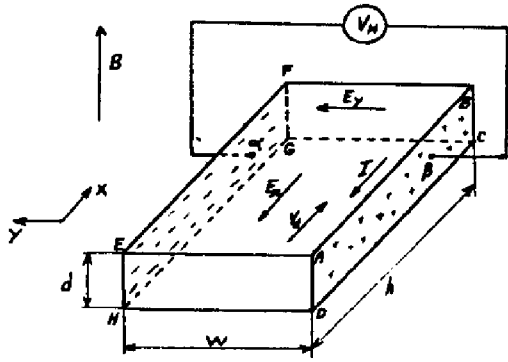


Figure II-1

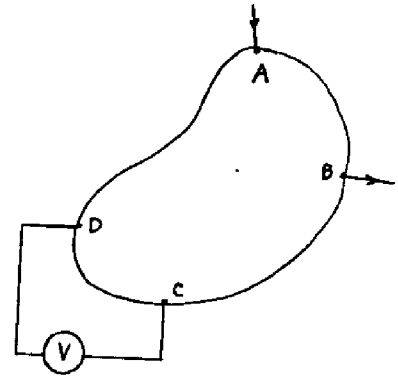


Figure II-2

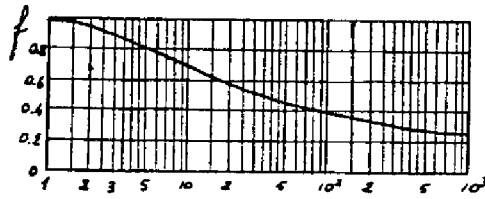


Figure II-3

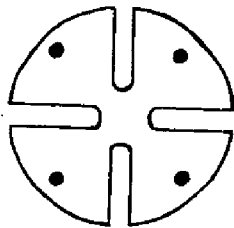


Figure II-4

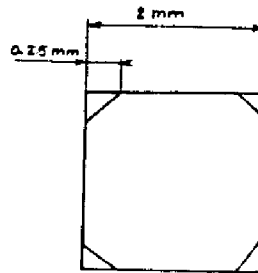


Figure II-5

On a alors [32] :

$$\exp(-\pi R_{AB,CD} \frac{d}{\rho}) + \exp(-\pi R_{BC,DA} \frac{d}{\rho}) = 1 \quad (\text{II-11})$$

d étant l'épaisseur de l'échantillon et ρ sa résistivité.
La mesure de $R_{AB,CD}$ et $R_{BC,DA}$ permet donc le calcul de ρ , si d est connu.

Pour simplifier la solution de l'équation (II-11) on peut l'écrire sous la forme :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (\text{II-12})$$

où la fonction f représentée graphiquement sur la figure II-3 obéit à la loi :

$$\ln 2 \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arccosh} \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \quad (\text{II-13})$$

Pour $R_{AB,CD} \sim R_{BC,DA}$ on approxime f par la fonction

$$f \sim 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (\text{II-14})$$

La mobilité de Hall M_H peut être déterminée par la mesure de la variation $\Delta R_{BD,AC}$ lorsqu'un champ magnétique B est appliqué perpendiculairement à l'échantillon .

$$M_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{BD,AC}}{\rho} \quad (\text{II-15})$$

Van der Pauw propose pour l'échantillon la forme de la figure II-4 (en trèfle), pour diminuer les erreurs liées à la taille finie des contacts. Cependant la réalisation d'une telle géométrie nécessite un masquage, et une attaque chimique ou mécanique de l'échantillon ce qui n'est pas toujours commode.

On peut alors utiliser des échantillons de forme quelconque. Green et Gunn [33], [34] ont considéré différents cas (rectangulaire, carré, circulaire), et différentes possibilités de disposer les quatre contacts.

Au laboratoire, nous disposons d'un masque carré représenté sur la figure II-5.

L'erreur introduite par la taille finie des contacts a été étudiée, pour cette géométrie par Chwang et al [35]; les résultats de cette étude sont donnés sur les figures II-6 et II-7. On peut voir que cette erreur sera, en général négligeable pour les dimensions de la géométrie retenue.

b- Mise en oeuvre de la méthode

Dans le but de minimiser les erreurs, il convient de calculer la moyenne des mesures obtenues en inversant le sens du courant électrique, du champ magnétique, et en permutant le rôle des contacts. Une procédure complète est schématisée sur la figure II-8.

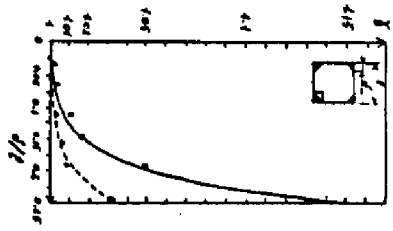


Figure II-6 [35]
 fonction de correction pour les
 mesures de resistivité, en fonction
 des dimensions des contacts

— contact carré
 - - - - contact triangulaire

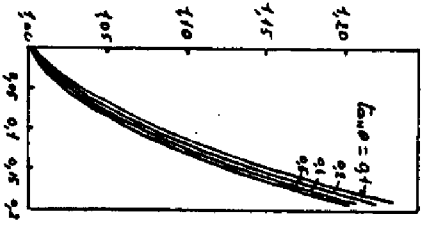


Figure II-7 [35]

facteur de correction pour la ten-
 sion de Hall, en fonction de la
 taille des contacts pour plusieurs
 valeurs de $\tan \theta = \frac{V_H}{I} \frac{d}{\rho}$

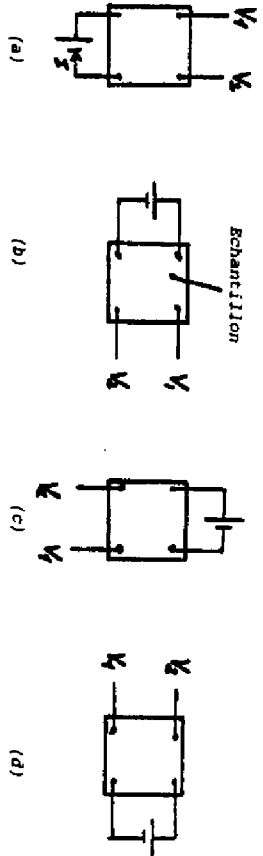


Figure II-8

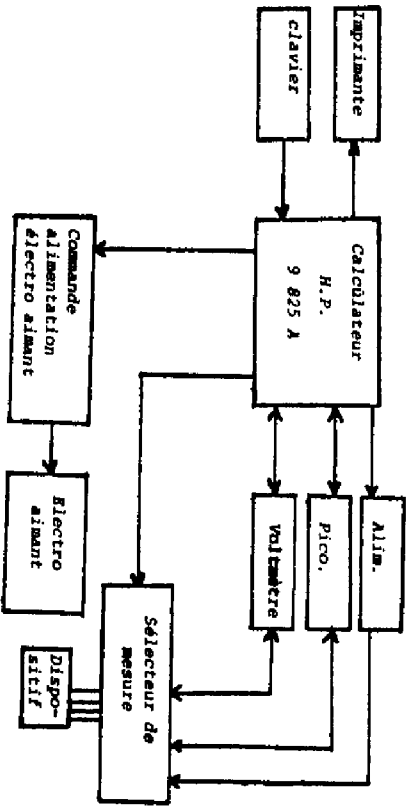


Figure II-9

Mesure de ρ : Soient R_i les valeurs expérimentales de V/I , d'après la formule (II-10) pour les cas a à d de la figure II-8.

Par application de l'équation (II-12) à chaque couple successif de valeurs obtenues, on aboutit à quatre valeurs de ρ , et donc à la valeur moyenne de la résistivité : $\bar{\rho}$

Remarque : Compte tenu de la symétrie de la géométrie que nous utilisons si le rapport $R_{A,B,C,D} / R_{B,C,D,A}$ est très différent de 1, on peut mettre en doute l'homogénéité ou l'uniformité de la couche épitaxiée.

Mesure de M_H : La valeur expérimentale de ΔR qui intervient dans la relation (II-14) peut être déterminée à partir des mesures représentées sur les cas e et f de la figure II-8, en inversant dans chaque cas, le sens de B et I :

$$\Delta R = \frac{1}{4} \left[\Delta R(I_+, B_+) - \Delta R(I_+, B_-) - \Delta R(I_-, B_+) + \Delta R(I_-, B_-) \right] \quad (\text{II-16})$$

où les indices + et - correspondent aux deux sens possibles de I et B.

Cette procédure permet d'éliminer les erreurs les plus importantes telles que les effets des contacts non alignés (V mesurée pour $B = 0$). Cependant en général il faut éviter :

- la photoconduction, les effets photovoltaïques et les contraintes mécaniques sur l'échantillon,
- l'injection de porteurs minoritaires, les champs électriques élevés, ainsi que la dissipation thermique (les mesures doivent être faites à faible niveau, il ne convient pas de dépasser 1 V/cm).

- les résistances de contacts élevées, les courants de fuite, et l'influence des générateurs H.F. proches,
- enfin, on ne doit pas oublier que la plupart des résultats résumés ici s'appliquent seulement aux échantillons plans, homogènes et isotropes.

II.1.3. - Système automatique de mesure

Nous avons introduit dans le circuit de mesure de la tension des amplificateurs opérationnels [36], dans le but d'effectuer cette mesure avec une faible impédance de source. Ceci permet de placer à la suite un circuit de commutation (voir figure II-10), sans avoir à craindre l'introduction de signaux parasites dûs à celui-ci :

D'autre part, le circuit entre l'échantillon et les amplificateurs opérationnels (partie haute impédance) est gardé, ce qui permet d'éliminer les courants de fuite, et de réduire les constantes de temps du système.

Le schéma bloc du système complet est montré sur la figure II-9, le schéma du sélecteur de mesures sur la figure II-10, et le schéma de câblage complet sur la figure II-11.

Matériel utilisé :

- Calculateur Hewlett Packard 9825 A
- périphériques : * imprimante
 - * clavier
 - * écran de visualisation
- Voltmètre Hewlett Packard 3490 A de sensibilité 1 μ V

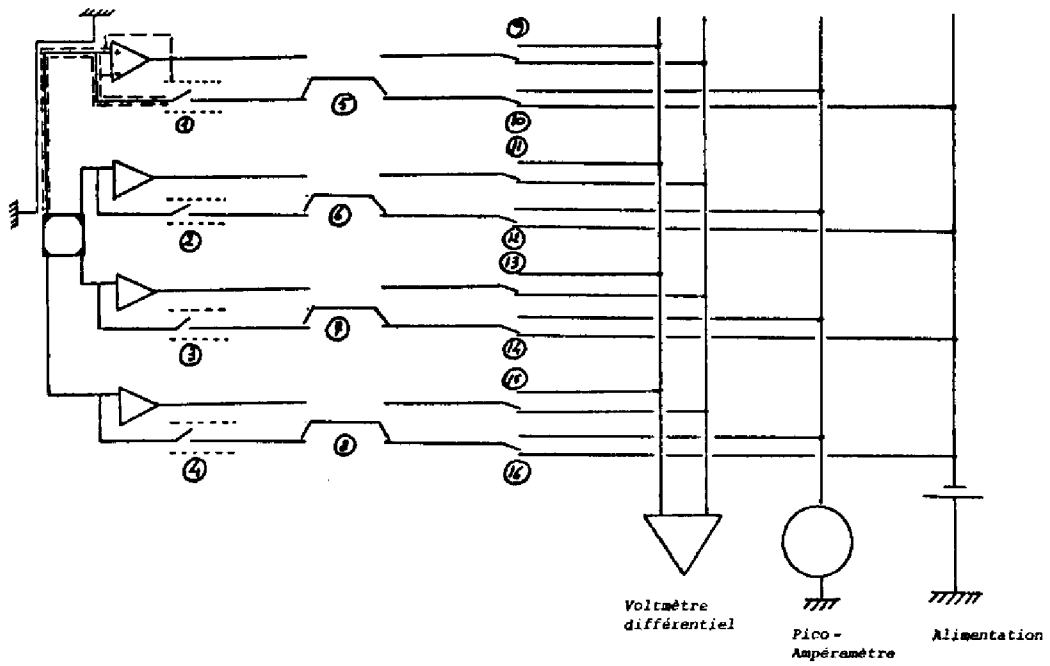


Figure II-10

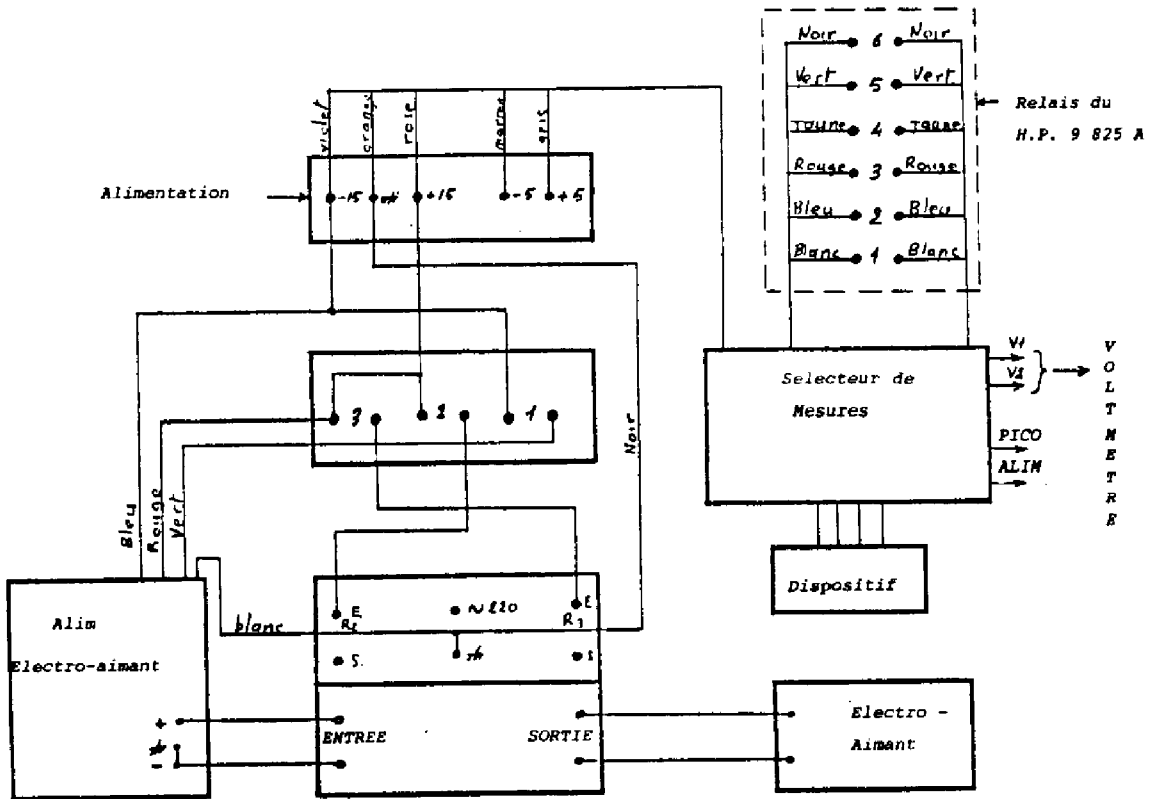


Figure II-11

- Picoampèremètre de sensibilité 10^{-9} A
- Electroaimant
- Alimentation programmable de 0 à 200 V
- Amplificateur opérationnel AD515KH d'Analog devices, ayant une impédance d'entrée différentielle de $1,6 \text{ pF} // 10^{13} \Omega$, et en mode commun : $0,8 \text{ pF} // 10^{15} \Omega$
- Relais Clare : pourvues d'un écran électrostatique et, ayant une résistance de contact très faible ($20 \text{ m}\Omega$)
- Sélecteur de mesures.

Une fois le câblage réalisé et le dispositif placé dans l'entrefer de l'électro-aimant, on introduit dans le calculateur les caractéristiques du dispositif et les conditions de mesure (tension de polarisation, champ magnétique, température...). Le calculateur commande alors toutes les opérations nécessaires à la série de mesures, les valeurs obtenues sont stockées jusqu'à la fin, ou leur traitement est effectué et les résultats sont restitués sur une télétype.

II - 2 . CARACTERISTIQUES DE TRANSPORT DES COUCHES D'AsGa : Ge.

II.2.1. Réalisation expérimentale des échantillons étudiés

Les échantillons étudiés sont des couches épitaxiées d'Arseniure de Gallium dopées avec du Germanium 6N.

Les différentes couches ont été réalisées dans les conditions d'épitaxie suivantes :

- concentration en porteurs libres $2 \cdot 10^{14} < n < 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- température du substrat variant de 500°C à 625°C
- pression d'Arsenic comprise entre 10^{-6} et 10^{-5} Torr
- vitesse de croissance : 0,5 à 1 $\mu\text{m/h}$.

Ces couches sont épitaxiées sur un substrat semi-isolant d'AsGa:Cr, orienté $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, ayant au préalable été préparé suivant la procédure du paragraphe I-6-1.

Les couches sont ensuite métallisées avec de l'or - Germanium - Nickel, et photogravées pour réaliser les échantillons de mesure d'effet Hall de la figure II-5.

II.2.2. - Exploitation des résultats

Les mesures d'effet Hall obtenues à partir de la manipulation présentée au paragraphe précédent, nous fournissent essentiellement le nombre de porteurs libres $n = N_D - N_A$, et leur mobilité en fonction de la température entre 77° K et 350° K.

A partir des valeurs de mobilité et de porteurs libres à 77°K ou à 300°K nous pouvons tirer les valeurs de N_A et de N_D , desquelles nous déduisons le rapport de compensation N_A/N_D . Ceci est obtenu de la façon suivante :

La figure II-12 représente les mobilités de conduction et de Hall à 300°K en fonction de la concentration en porteurs libres, avec comme paramètre $(N_D + N_A)/n$. Ces courbes ont été obtenues à partir de calculs théoriques réalisés par Rode et al [37].

La figure II-13 représente elle aussi la mobilité de Hall mais à 77°K. La courbe en trait plein a été obtenue à partir de calculs théoriques faits par Wolfe et al [38]. On remarquera le bon accord entre celle-ci, et les résultats expérimentaux qui y ont été reportés.

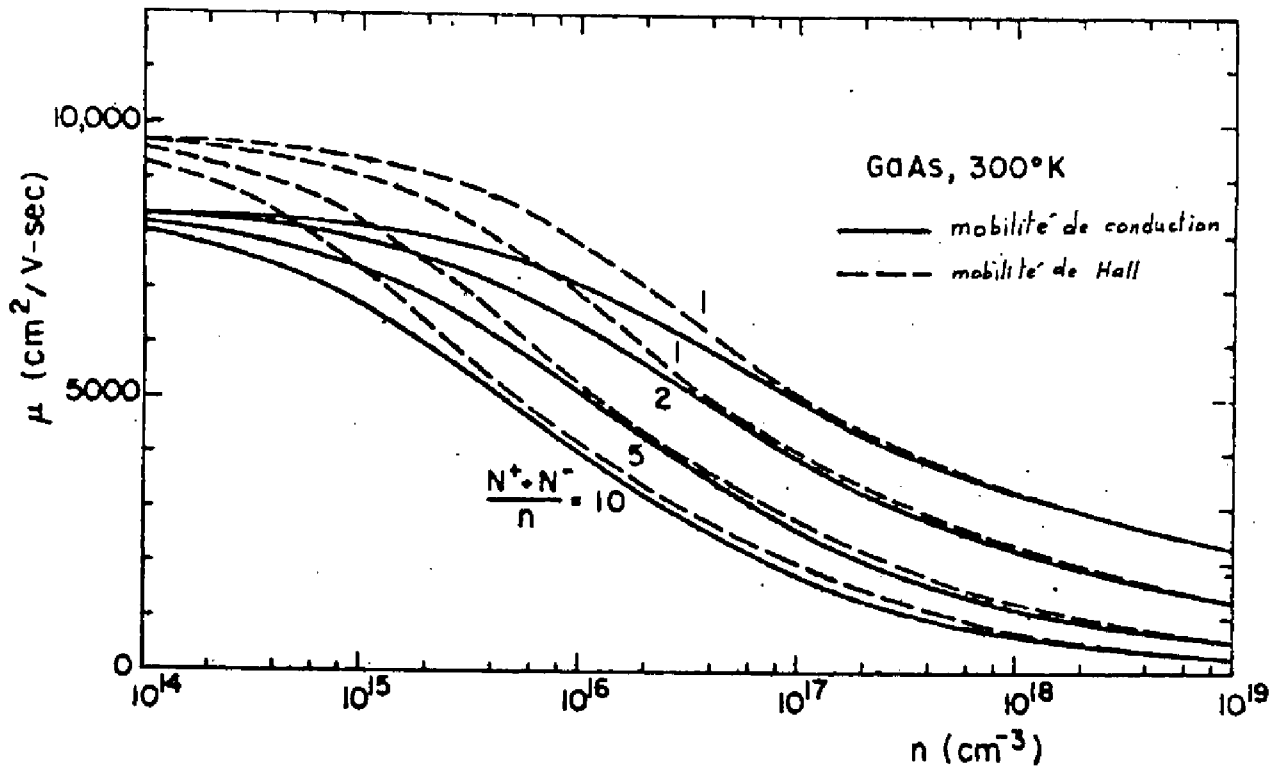


Figure II-12 [37]

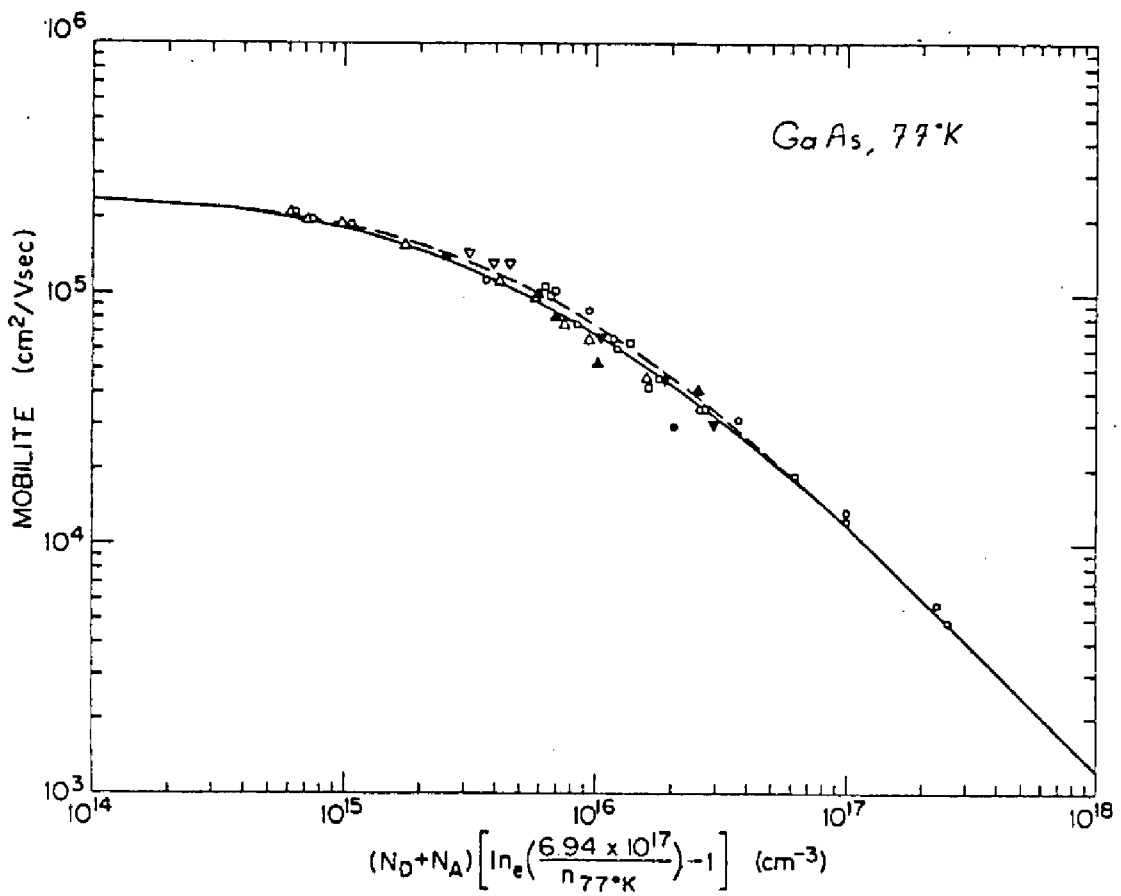


Figure II-13 [37]

Connaissant μ_H et $n = N_D - N_A$, nous pouvons tirer de ces deux courbes les valeurs de $N_A + N_D$, et déduire les valeurs de N_A et N_D , ainsi que du rapport de compensation N_A / N_D .

Il faut noter que la courbe à 77°K est d'une exploitation beaucoup plus facile que celle à 300°K, et donne des résultats bien plus précis. Il faudra dans la mesure du possible (c'est-à-dire pour des concentrations en porteurs libres $n \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) utiliser cette courbe là.

Les résultats obtenus sont illustrés par la série de figures suivante :

Les figures II-14 et II-15 sont des résultats typiques de mobilité μ_H et de concentration en porteurs libres n , en fonction de la température, obtenus à partir de la manipulation d'effet Hall. Ces résultats correspondent à une couche faiblement dopée réalisée dans les conditions suivantes :

- Température du substrat : 550°C
- Epaisseur : 4 μm
- Vitesse de croissance : 1,3 $\mu\text{m/h}$
- Pression dans l'enceinte : $5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

La figure II-16 correspond à $N_D + N_A$ en fonction de la température de la cellule Germanium, pour une vitesse de croissance de 1 $\mu\text{m/h}$. La pente de cette courbe est la même que celle, théorique, correspondant à la pression de vapeur du Germanium en fonction de la température. Ceci veut dire que le dopage est directement proportionnel au flux de Germanium arrivant sur le substrat.

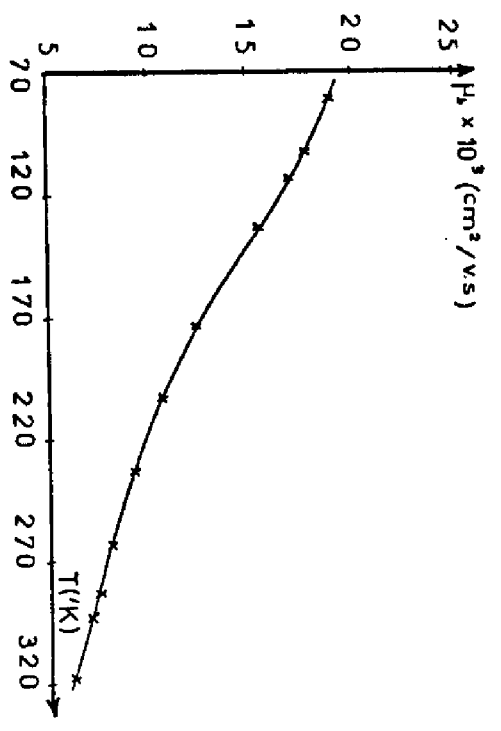


Figure II-14

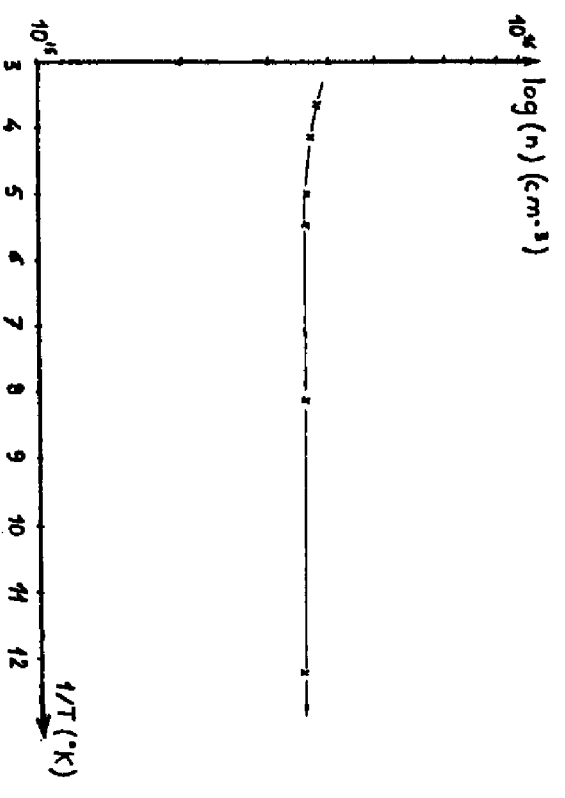


Figure II-15

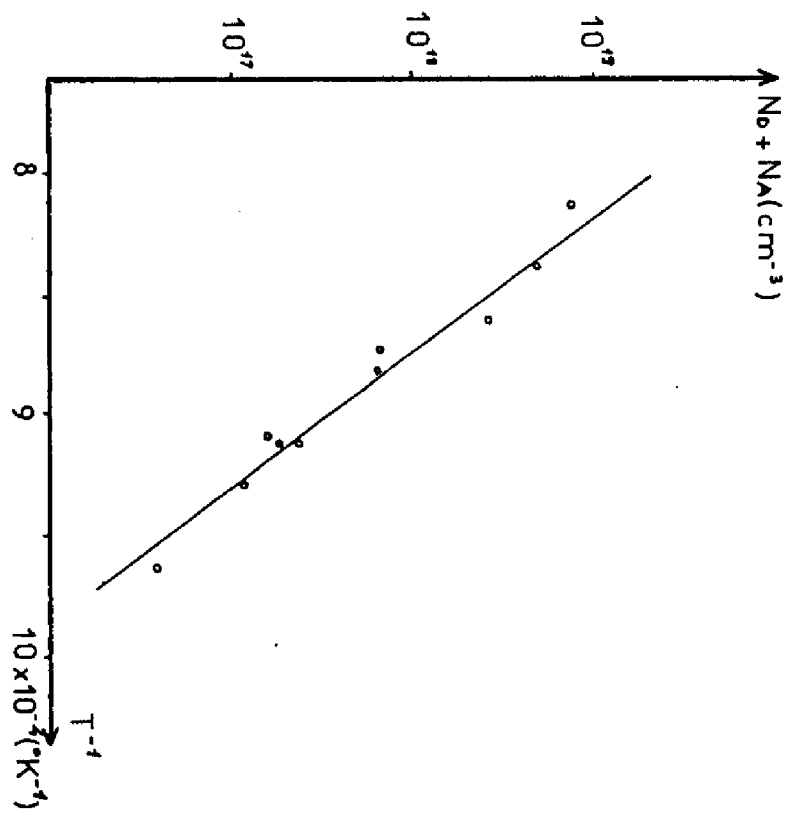


Figure II-16

La figure II-17 présente les résultats de la mobilité en fonction de la température entre 77°K et 300°K. Les courbes a et b ont été obtenues par Künzel et al [38] pour des températures du substrat de 500°C (b) et 580°C (a), la concentration en porteurs libres se situant entre 1 et $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Les courbes c et d correspondent à nos propres résultats, pour des températures du substrat de 550°C et une concentration en porteurs libres de $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la courbe C et $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour la courbe d.

On remarquera que les allures des quatre courbes sont similaires.

La figure II-18 représente la variation du rapport de compensation N_A/N_D , en fonction de la température du substrat pour deux séries d'épitaxies.

La première (a) correspond à un dopage de $N_A+N_D=3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ une vitesse de croissance de $0,5 \mu\text{m/h}$, et une pression dans l'enceinte de $3 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$.

La deuxième (b) correspond à un dopage $N_A+ N_D=3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ une vitesse de croissance de $1 \mu\text{m/h}$, et une pression dans l'enceinte de $9 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$.

On remarquera que les deux courbes sont sensiblement parallèles. Le taux de compensation plus faible de la courbe (b), s'explique par la pression d'Arsenic plus élevée, ce qui favorise l'incorporation du Germanium en site Gallium.

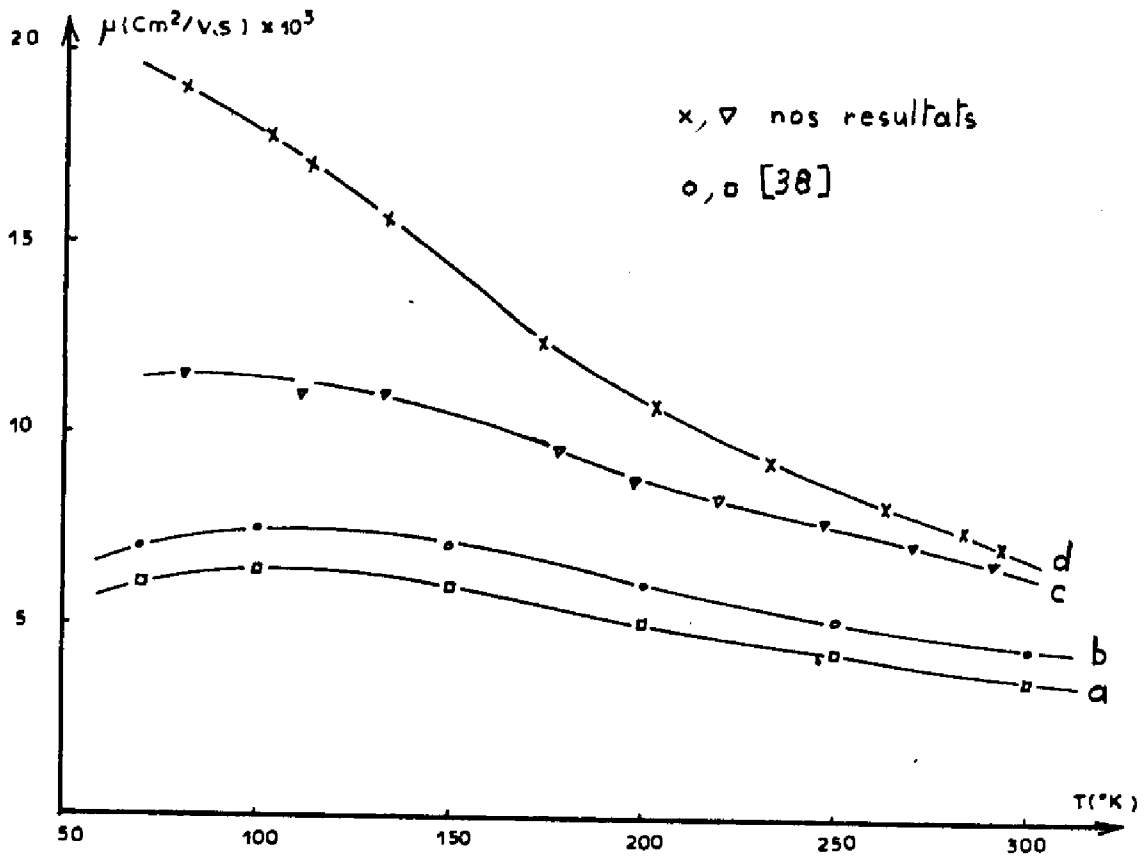


Figure II-17 : a , b [38]

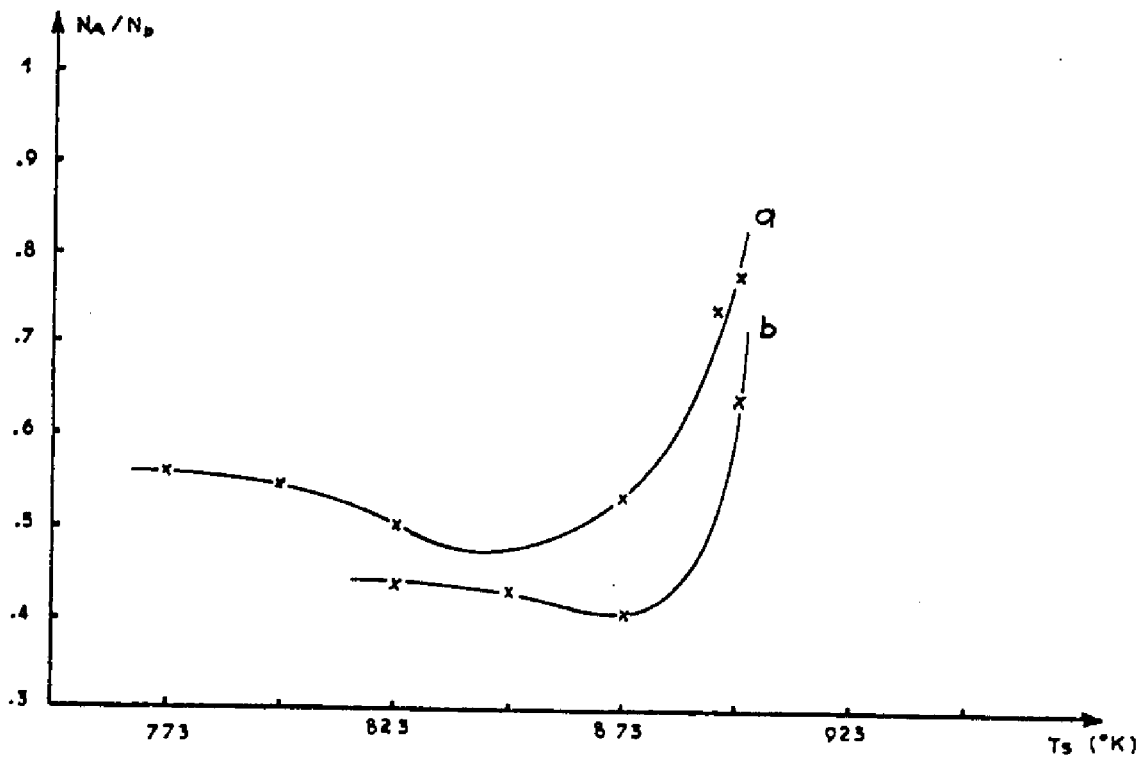


Figure II - 18

La figure II-19 est une comparaison des résultats que nous avons obtenus pour des couches d'AsGa : Ge, avec ceux ayant été publiés pour des couches d'AsGa dopées au Germanium, au Silicium et à l'Etain. Ces résultats correspondent aux mobilités à 300°K en fonction de la concentration en porteurs libres. Nous avons reporté ces résultats sur le réseau de courbes théoriques calculé par Rode, et que nous avons donné à la figure II-12. Les points marqués x, □, ▽ correspondent aux résultats obtenus par Floog et al [39] [40], les 0 correspondent à nos propres résultats.

II - 3 . TAUX DE COMPENSATION DES COUCHES D'AsGa DOPEES AVEC DU GERMANIUM. INFLUENCE DES PARAMETRES TECHNOLOGIQUES

Nous allons examiner les divers aspects liés au taux de compensation d'une couche d'AsGa dopée avec du Germanium. Nous donnons tout d'abord les résultats de la littérature, et nous essaierons ensuite, à partir de considérations thermodynamiques, d'élaborer un modèle théorique qui permette d'expliquer qualitativement la compensation d'une couche dopée.

II.3.1. - Comparaison des résultats expérimentaux de la littérature

A notre connaissance, il n'y a eu à ce jour, en dehors de nos propres travaux, que deux publications sur le taux de compensation dans l'Arseniure de Gallium dopé avec du Germanium ; l'un est dû à Wood et al [41] [42], l'autre à Künzle et al [38].

Les divers résultats obtenus sont regroupés sur la figure II-20 : Les courbes d et b [41] correspondent aux résultats de Wood, la courbe a [38] à ceux de Künzle, et les courbes c et e à nos propres résultats.

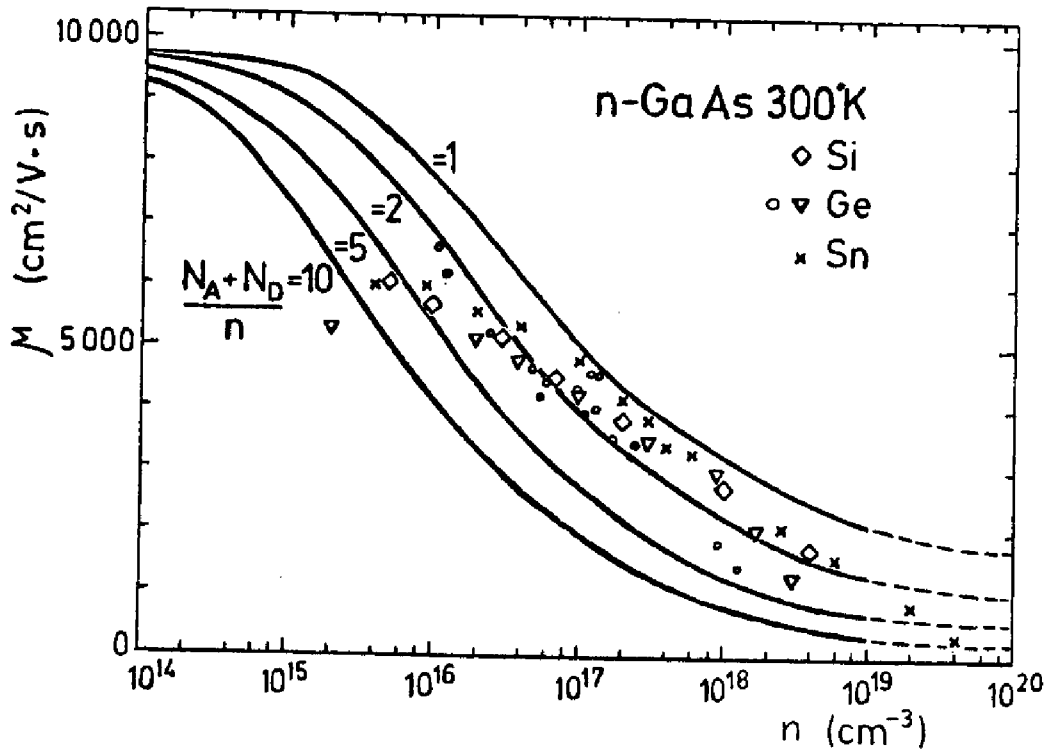


Figure II-19

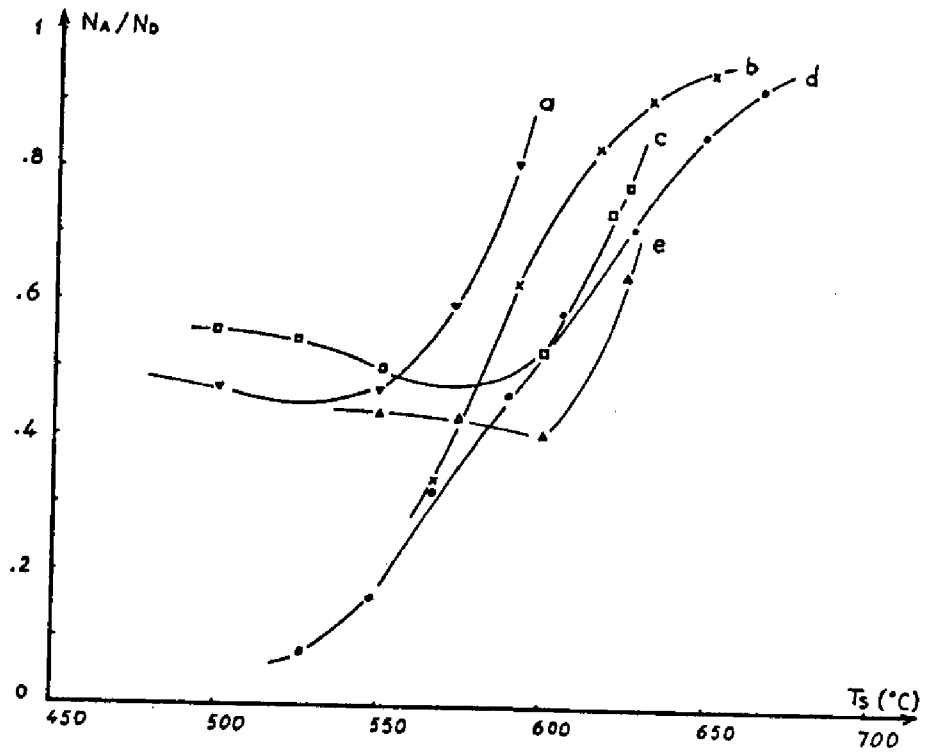


Figure II-20 a [38], d et b [41]

En observant la figure II-20 nous pouvons constater que les courbes a, c et e ont des allures semblables. Par contre les courbes b et c diffèrent complètement des précédentes aux basses températures, et atteignent des taux de compensation remarquables ($N_A/N_D < 0.1$), bien que les conditions d'épitaxie soient sensiblement les mêmes que pour les autres courbes.

Künzel et al interprètent leurs résultats de la façon suivante : Aux températures élevées (supérieures à 550°C), le taux d'Arsenic qui s'évapore à partir du substrat augmente, et par conséquent, la quantité de sites Arsenic vacants susceptibles d'être occupés par le Germanium augmente également, ce qui implique une augmentation du taux de compensation.

- Aux basses températures (inférieures à 550°C), Künzel et al attribuent la valeur constante du taux de compensation, au dopage résiduel (de type P) dû au carbone. Cette valeur assez élevée ($\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) pourrait expliquer le phénomène, compte tenu que le dopage des couches est du même ordre de grandeur. Cependant, à notre avis, le dopage résiduel nous semble beaucoup trop élevé, et ne doit pas être la cause de ce palier pour ces niveaux de dopage, même si le système utilisé pour ce travail, n'était pas pourvu d'un sas d'introduction du substrat.

Wood pour sa part, ne donne pas d'interprétation particulière à l'allure de ces courbes. On peut cependant s'étonner que compte tenu des taux de compensation extrêmement faibles (il donne un point à $N_A/N_D = 0.08$), il n'obtienne pas de valeurs de mobilité remarquables.

On peut penser que ces résultats sont un peu affectés par leur mode d'obtention. En effet, dans ce travail, le taux de compensation n'est pas toujours obtenu à partir de mesures d'effet Hall,

mais à partir de mesures de concentrations de porteurs par C (V), et attaques chimiques successives.

Il a été aussi observé que le rapport entre les flux d'Arsenic et de Gallium (F_{As} / F_{Ga}), influe sur le taux de compensation (courbes c et e de la figure II-20) et [41]. Cependant il faut noter que la valeur F_{As} / F_{Ga} est difficile à obtenir avec précision, et que rarement la façon de l'obtenir est donnée dans la littérature. Il faut donc considérer ces résultats avec prudence. Ils montrent plus une tendance claire, qu'une loi de variation précise.

Comme nous voyons, l'interprétation qualitative disponible des résultats expérimentaux obtenus sur l'AsGa : Ge est insuffisante ; à fortiori une explication quantitative n'a jamais été tentée. En effet, l'idée dominante est que la croissance en épitaxie par jets moléculaires, se réalise en dehors de l'équilibre thermodynamique, et dans ces conditions, les mécanismes cinétiques et de surface jouent un rôle prépondérant . . Cependant cette idée peut être atténuée par les considérations suivantes :

Tout processus de croissance cristalline est hors équilibre thermodynamique. Cependant les méthodes de la thermodynamique à l'équilibre ont été fort utiles pour mieux comprendre une partie au moins des processus en jeu dans les techniques d'épitaxie en phase liquide et en phase vapeur.

Dans le cas de l'épitaxie par jets moléculaires, la pression d'Arsenic pendant l'épitaxie, est de l'ordre de 10^{-6} Torr. Ce qui correspond à la pression d'équilibre au-dessus d'un substrat d'AsGa, chauffé à environ 960°K.

Les températures typiques du substrat pendant l'épitaxie, sont de l'ordre de 775°K à 900°K. Par conséquent, l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique est de l'ordre de 100°K [43] . Le solide est surrefroidi de cette quantité par rapport à la phase gazeuse. Ce surplus d'énergie de la phase gazeuse par rapport à la phase solide, pourrait alors être dissipé en formant un matériau désordonné, ou de mauvaise qualité cristalline. Or, en pratique, le matériau obtenu en épitaxie par jets moléculaires, est à tout point de vue (cristallinité, défauts, taux de compensation, photoluminescence....) d'aussi bonne qualité que celui obtenu en V.P.E. ou L.P.E., dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique. Dans ces conditions, il est permis d'élaborer une image de la façon dont le cristal en croissance, atteint rapidement une situation proche de l'équilibre thermodynamique.

On peut penser par exemple, que le rôle de la surface est celui d'un milieu "tampon", chargé de faciliter l'équilibre entre les phases solide et gazeuse. Dans le processus de croissance, l'équilibre en défauts natifs peut alors se faire très rapidement, par diffusion de lacunes venant de la surface proche, et qui se comporte comme une source de lacunes infinie. A ce moment là, la concentration de défauts natifs dans le cristal ainsi formé est très proche de celle d'équilibre.

II.3.2. Approche thermodynamique de l'incorporation du Germanium

Nous prétendons ici utiliser ces considérations pour étudier l'incorporation du Germanium dans le cristal en croissance, en utilisant les méthodes de la thermodynamique à l'équilibre. Il faut noter avant tout, que ce genre d'approche est limité souvent par l'imprécision avec laquelle sont connues certaines grandeurs thermodynamiques.

L'approche en question, que nous allons détailler, s'applique en principe aux dopants présentant un coefficient de collage proche de un, et pour lesquels les mécanismes de surface ne jouent pas un rôle déterminant dans l'incorporation.

On considère donc la distribution d'un dopant parmi les divers sites disponibles dans le cristal.

Etant donné le caractère amphotère marqué du Germanium, il apparaît comme la meilleure sonde pour étudier ce problème, car cela veut dire qu'il n'a pas une préférence très marquée pour les sites Gallium ou Arsenic, et que le taux de compensation observé reflètera d'assez près, la proportion des sites disponibles. On peut donc espérer ainsi préciser la stoechiométrie du matériau déposé.

Nous adoptons dans ce travail la méthode de la thermodynamique chimique, telle qu'elle a été décrite par Kröger [44]. Il s'agit d'écrire toutes les relations entre les espèces chimiques présentes (électrons et trous compris), et de résoudre le système d'équations algébriques non linéaires qui s'en déduit, par l'utilisation des constantes d'équilibre des réactions, plus l'équation de neutralité électrique.

II.3.3. Les équations pour l'AsGa sans impuretés

On considérera les défauts ponctuels de type Schottky, lacunes de Gallium et d'Arsenic. Ce choix tient compte des résultats expérimentaux publiés, de la formation peu probable de défauts complexes aux niveaux d'impuretés modérés ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) auxquels on s'intéresse. Les calculs théoriques de Van Vechten [45] montrent que dans l'AsGa, l'enthalpie de formation de défauts Schottky, est plus faible que celle de formation de défauts d'antistructure, ou de désordre mixte antisite plus lacune. On suppose par ailleurs que les concentrations sont

suffisamment diluées pour pouvoir appliquer la statistique de Boltzmann.

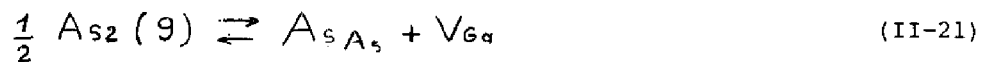
Nous avons donc à considérer la formation d'électrons (e) de trous (h), de lacunes Gallium (V_{Ga}) et de lacunes Arsenic (V_{As}) :



Les équations d'ionisation des défauts natifs :



et enfin, l'équation pour le transfert d'Arsenic entre les phases gazeuse et solide :



A ces équations sont associées les relations de masse suivantes :

$$np = K_i \quad (\text{II-22})$$

$$[V_{Ga}][V_{As}] = K_s \quad (\text{II-23})$$

$$p[V_{Ga}^-]/[V_{Ga}] = K_a \quad (\text{II-24})$$

$$n[V_{As}^+]/[V_{As}] = K_b \quad (\text{II-25})$$

$$[V_{Ga}] P_{As_2}^{1/2} = K_{As} \quad (\text{II-26})$$

où le symbole $[\]$ signifie concentration de la grandeur considérée, P_{As_2} la pression de l'espèce As_2 dans la phase gazeuse. K représente la constante d'équilibre de chaque réaction, dont nous donnerons plus loin l'expression thermodynamique.

A ce dernier groupe d'équations, on doit ajouter la relation de neutralité électrique :

$$n + [V_{Ga}^-] = p + [V_{As}^+] \quad (II-27)$$

En supposant connues les valeurs des différentes constantes K , et la valeur de P_{As_2} étant fixée, les équations (II-22) à (II-27) forment un système algébrique non linéaire, dont la solution fournit les valeurs de n , p , $[V_{Ga}^-]$, $[V_{As}^+]$, $[V_{Ga}^-]$, $[V_{As}^+]$

Notons qu'il est nécessaire de spécifier seulement une des pressions partielles dans la phase gazeuse (ici P_{As_2}), les pressions des autres constituants (As_4 , Ga ) étant déterminées par la condition d'équilibre thermodynamique.

II.3.4. Détermination des constantes d'équilibre

Historiquement, la formulation thermochimique du problème est assez ancienne, et résulte des méthodes utilisées pour l'étude des défauts dans les cristaux [44]. La principale limitation qui apparaît dans son application aux semiconducteurs, même dans les cas relativement simples comme celui envisagé ici, réside dans la difficulté d'évaluer correctement les constantes d'équilibre qui interviennent.

L'expression de ces constantes est de la forme :

$$K = \exp(S/k) \exp(-H/kT) \quad (\text{II-28})$$

$$K = K_0 \exp(-H/kT) \quad (\text{II-29})$$

S étant l'entropie , et H l'enthalpie de la réaction.

Dans le cas de l'AsGa, le travail le plus précis est celui de Logan et Hurle [46] , qui considèrent , en plus des défauts Schottky, la lacune Gallium. En reprenant la formulation de Kröger, ces auteurs ont progressé dans l'évaluation des constantes d'équilibre en étudiant les résultats expérimentaux de :

- Potts et Pearson [47] : variations de la constante du réseau en fonction de la température de recuit.
- Chakraverty et Dreyfus [48] : mesures de friction interne en fonction de la température.
- Munoz-Merino, Snyder et Moll [49] : mesures de concentrations de porteurs après recuit en présence d'Arsenic.

Les valeurs suivantes découlent des résultats de ces travaux :

K_s : La constante K_s est de la forme :

$$K_s = K_s^0 \exp(-H_s/kT) \quad (\text{II-30})$$

H_s étant l'enthalpie de formation d'une lacune Gallium et d'une lacune Arsenic.

On ne dispose pas de détermination directe, ni théorique , ni expérimentale de l'enthalpie H_s dans l'AsGa. Aussi l'estimation est faite par comparaison avec un autre matériau.

Celui qui convient le mieux est sans doute le Germanium.

Les valeurs de 2,1 ev [50] et 1.9 ev [51] ont été calculées pour la formation d'une lacune dans le Germanium.

On supposera que cette énergie est la même et on la prendra égale à 2 ev. Ce qui donne pour $H_S = 4$ ev.

Potts et Pearson [47] ont déduit de mesures expérimentales la valeur de 2 ev, pour la formation de la lacune Arsenic. Le terme preexponentiel K^s correspondant à un défaut Schottky, se situe dans la gamme 1 à 10^8 . En ajustant sa valeur à l'aide des valeurs expérimentales de [47], Logan et Hurle ont obtenu $K_{S0} = 1,15 \cdot 10^4$. Ce qui donne pour K_S :

$$K_S = 1.15 \cdot 10^4 \exp(-4.64 \cdot 10^4/T) (f.m.)^2 \quad (\text{II-31})$$

où f.m signifie fraction molaire.

K_{AS} : En ce qui concerne le transfert d'Arsenic de la phase gazeuse dans la phase solide, Logan et Hurle ont pris la forme A_{S2} .

Ils prennent pour K_{AS} :

$$K_{AS} = 3.8 \cdot 10^{-4} \exp(-6650/T) (f.m.)^2 \text{atm}^{1/2} \quad (\text{II-31})$$

Ces valeurs, de l'aveu même des auteurs, doivent être considérées comme provisoires en attendant davantage de données expérimentales. Cependant jusqu'à maintenant, il n'y a pas d'autres valeurs disponibles dans la littérature.

Compte tenu que pour notre part l'Arsenic est évaporé sous la forme As_4 , nous utiliserons l'équation suivante qui permet de passer de As_2 à As_4 .



la constante d'équilibre s'écrit

$$K'_{As} = P_{As_4} P_{As_2}^{-2} \quad (II-33)$$

Hurle [52] a estimé la valeur de cette constante :

$$K'_{As} = \exp (27.3 \cdot 10^3 / T - 19.8) \quad (II-34)$$

En supposant que la pression totale est constituée essentiellement par les formes As_2 et As_4 de l'Arsenic, on peut écrire :

$$P_{As_2} = \left[-1 + \sqrt{(1 + 4 K'_{As} P_T)} \right] / 2 K'_{As} \quad (II-35)$$

$$P_{As_4} = \left[-1 + \sqrt{(1 + 4 K'_{As} P_T)} \right]^2 / 4 K'_{As} \quad (II-36)$$

Ces deux expressions permettent d'utiliser indifféremment la forme As_2 ou la forme As_4 pour résoudre le système.

K_i : La concentration intrinsèque n_i (qui est égale à $K_i^{1/2}$) est assez bien connue. En utilisant le modèle des bandes d'un semiconducteur (voir Kröger [44]), on obtient l'expression :

$$K_i = 4 [2\pi (m_e^* m_h^*)^{1/2} kT/h^2]^3 \exp(-E_i^*/kT) \quad (\text{II-37})$$

m_e^* et m_h^* sont les masses effectives des électrons et des trous et E_i^* la largeur de la bande interdite.

On prendra $m_e^*/m = 0,07$ et $m_h^*/m = 0,5$.

Les résultats expérimentaux montrent que pour $T \geq 500^\circ\text{K}$ on peut approcher E_i^* par [53]

$$E_i^* = 1.62 - 5.45 \cdot 10^{-4} T \quad (\text{e.v}) \quad (\text{II-38})$$

ce qui donne pour K_i :

$$K_i = 1.65 \cdot 10^{-13} T^3 \exp(-1.62/kT) \quad (\text{F.m})^2 \quad (\text{II-39})$$

Un calcul plus précis a été réalisé par Hall et Racette [54].

Pour prendre en compte ce calcul il faut ajuster le terme préexponentiel, ce qui donne finalement pour K_i :

$$K_i = 10^{-12} T^3 \exp(-1.88 \cdot 10^4/T) \quad (\text{F.m})^2 \quad (\text{II-40})$$

K_a : Comme le montre Kröger [44], la constante d'équilibre K_a est donnée par l'expression :

$$K_a = \left[(2 \pi m_e^* kT) / h^2 \right]^{3/2} \exp(-E_a / kT) \quad (\text{II-41})$$

E_a étant l'énergie d'ionisation de la lacune Gallium.

E_a est approximé en utilisant le modèle hydrogénoïde par :

$$E_a = 13.6 (m_e^* / m) \epsilon^2 \quad (\text{II-42})$$

où ϵ est la constante diélectrique du matériau.

A partir de cette expression on obtient $E_a = 0,044$ ev

$$K_a = 9.6 \cdot 10^{-9} T^{3/2} \exp(-0.044/kT) \quad (\text{F. m}) \quad (\text{II-43})$$

l'expression de K_b est similaire à celle de K_a , en remplaçant m_e^* par m_h^+ ce qui donne $E_b = 0,006$ ev et

$$K_b = 4.9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} \exp(-70/T) \quad (\text{F. m}) \quad (\text{II-44})$$

II.3.5. Introduction du Germanium

L'incorporation dans l'AsGa d'un dopant amphotère tel que le Germanium, peut être pris en compte par les équations d'incorporation dans chacun des deux sous réseaux :



dont les lois d'action de masse s'écrivent :

$$\frac{[\text{Ge}_{\text{Ga}}]}{[\text{V}_{\text{Ga}}]} = K_1 a_{\text{Ge}} \quad (\text{II-47})$$

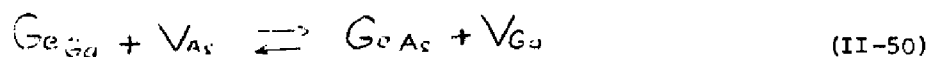
$$\frac{[\text{Ge}_{\text{As}}]}{[\text{V}_{\text{As}}]} = K_2 a_{\text{Ge}} \quad (\text{II-48})$$

où a_{Ge} est le coefficient d'activité du Germanium dans la phase gazeuse.

En divisant membre à membre ces deux équations on obtient :

$$\frac{[\text{Ge}_{\text{As}}] [\text{V}_{\text{Ga}}]}{[\text{Ge}_{\text{Ga}}] [\text{V}_{\text{As}}]} = \frac{K_2}{K_1} = K_{\text{distr}} \quad (\text{II-49})$$

Ce qui revient à considérer le transfert du Germanium entre les deux sous réseaux, sans intervention de la phase gazeuse.



On voit donc que si $K_{distr} \approx 1$, la distribution du Germanium entre sites Gallium et Arsenic, se fait suivant la proportion de lacunes disponibles de chaque type.

Il faut aussi tenir compte de l'ionisation du Germanium substitutionnel :



Ce qui fournit les relations de masse :

$$\frac{n [Ge_{Ga}^+]}{[Ge_{Ga}]} = K_B \quad (II-53)$$

$$\frac{p [Ge_{As}^-]}{[Ge_{As}]} = K_A \quad (II-54)$$

Enfin la neutralité électrique, s'écrit maintenant :

$$n + [V_{Ga}^-] + [Ge_{As}^-] = p + [V_{As}^+] + [Ge_{Ga}^+] \quad (II-55)$$

II.3.6. Evaluation des constantes d'équilibre liées à l'introduction
du Germanium.

Pour calculer K_A et K_B , on prend les mêmes expressions que pour K_a et K_b , avec comme énergies d'ionisation :

$$E_A = 5 \text{ mev} , \quad \text{et} \quad E_B = 40 \text{ mev}.$$

Il nous reste à déterminer l'expression permettant de calculer la constante K_{distr}

Elle est de la forme :

$$K_{distr} = \exp(\Delta S_{AB}/k) \exp(\Delta H_{AB}/kT) \quad (\text{II-56})$$

$$K_{distr} = K_{AB} \exp(\Delta H_{AB}/kT) \quad (\text{II-57})$$

où ΔS_{AB} est la variation d'entropie qui résulte du transfert d'un atome de Germanium du sous réseau Gallium au sous réseau Arsenic, et ΔH_{AB} est l'énergie nécessaire pour effectuer ce transfert.

Dans l'évaluation de ces termes, nous suivrons le travail de Weiser [55] sur le calcul des coefficients de distribution, et les chaleurs de solution des impuretés dans le Silicium et le Germanium.

En ce qui concerne l'entropie de vibration du cristal, Weiser montre que lorsque dans un cristal H on introduit un atome d'impureté A, la variation d'entropie est :

$$\Delta S_{AH} = 3 k_D \ln \frac{T_H \Theta_A}{T_A \Theta_H} \quad (\text{II-58})$$

T_H , θ_H , T_A et θ_A sont les températures de fusion et de Debye du cristal H et du cristal A, et R_D le coefficient de distribution de A dans H.

Dans le cas qui nous occupe (impureté dans deux sous réseaux du même cristal) la situation est légèrement différente. Cependant compte tenu des valeurs [56] [57]

$$T_{Ge} = 1210^\circ K, \quad T_{AsGe} = 1511^\circ K$$

$$\theta_{Ge} = 374^\circ K, \quad \theta_{AsGe} = 340^\circ K$$

on obtient
$$\frac{T_H \theta_A}{T_A \theta_H} = 1.37 \quad (II-59)$$

On voit que le terme $T_H \theta_A / T_A \theta_H \simeq 1$

Il est alors justifié de négliger le terme ΔS_{AB} , et en conséquence, le terme préexponentiel K_{AB} dans (II-57) sera pris égal à l'unité.

En ce qui concerne l'énergie nécessaire au transfert d'un atome de Germanium d'un sous réseau à l'autre, on peut écrire :

$$\Delta H_{AB} = \left[\text{énergie de formation d'une lacune Gallium} + \text{l'énergie de condensation d'un atome Germanium en site Gallium} \right] - \left[\text{énergie de formation d'une lacune Arsenic} + \text{énergie de condensation d'un atome Germanium en site Arsenic} \right].$$

Si l'on admet que les énergies de formation d'une lacune Gallium et d'une lacune Arsenic sont les mêmes [55], le calcul de ΔH_{AB} revient à celui de la différence énergétique entre Ge_{Ga} et Ge_{As} . Suivant Weiser [55], on décompose cette énergie en deux parties : l'énergie liée à la contrainte mécanique du réseau, et l'énergie de la liaison atomique dans la configuration tétraédrique de l'AsGa.

- Energie de contrainte Est :

Elle est liée au fait qu'on remplace un atome du réseau AsGa, par un atome Germanium dont le rayon tétraédrique est différent. On utilisera les valeurs du tableau II-1.

Le calcul de Teramoto [58] pour l'AsGa donne :

$$E_{st} = 4.58 \cdot 10^{18} (\Delta r)^2 \quad \text{Kcal/mole} \quad (\text{II-60})$$

où Δr est la différence entre les rayons tétraédriques du Gallium et du Germanium, ou de l'Arsenic et du Germanium suivant le cas. Etant donné la position symétrique du Gallium et de l'Arsenic par rapport au Germanium, en ce qui concerne la grandeur considérée, le terme Est $\simeq 0.5$ Kcal/mole s'annulera dans l'expression de ΔH_{AB} .

- Energie de liaison E^b :

Cette énergie correspond à celle des liens covalents entre le Germanium et le Gallium d'une part, et entre le Germanium et l'Arsenic d'autre part.

L'énergie d'une liaison entre deux atomes A et B est, d'après [59]

$$D_{A-B} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_{A-A}} + \frac{1}{D_{B-B}} \right) \right]^{-1} + 23.06 (\Delta X)^2 \quad (\text{II-61})$$

où ΔX est la différence d'électronégativité entre A et B.

D_{A-B} et D_{B-B} sont les énergies de liaison entre atomes du même type.

Cette énergie est la moitié de la chaleur de sublimation ; elle peut aussi être calculée au moyen de la relation empirique [59]

$$\log D (\text{Kcal/mole}) = 2.21 - 1.6 \log d (\text{\AA}) \quad (\text{II-62})$$

où d est la longueur de la liaison, qui d'après Pauling s'obtient par addition des rayons covalents des deux atomes participant à la liaison.

Le tableau II-1 donne, pour les éléments qui nous intéressent ici, le rayon atomique covalent [57], et l'électronégativité [57].

A partir de ces valeurs, et de l'expression (II-61) on obtient, pour le Germanium dans l'AsGa :

$$D_{Ge-Ga} = 38.83 \text{ Kcal/mole} = 1.68 \text{ ev} \quad (\text{II-63})$$

$$D_{Ge-As} = 40.87 \text{ Kcal/mole} = 1.77 \text{ ev} \quad (\text{II-64})$$

la valeur de ΔH_{A-B} sera donc :

$$\Delta H_{AB} = 4 (D_{Ge-As} - D_{Ge-Ga}) = 0.36 \text{ ev} \quad (\text{II-65})$$

Notons en passant que si l'expression empirique (II-62) est utilisée pour calculer toutes les énergies intervenant dans ΔH_{A-B} on obtient pratiquement la même valeur, à la correction d'électronégativité près.

Nous obtenons donc enfin, pour la constante d'équilibre de la réaction (II-57) :

$$K_{\text{distr}} = \exp(0.36 \text{ ev} / kT) \quad (\text{II-66})$$

$$= \exp(4176 / T) \quad \text{Kcal/mole} \quad (\text{II-67})$$

Element	r_0 (Å)	χ
Si	1,17	1,74
Ge	1,22	2,02
Sn	1,4	1,72
Ga	1,26	1,82
As	1,18	2,2

TABLEAU II-1 [46]

$K_i = 10^{-12} T^3 \exp(-1.88 \cdot 10^4 / T)$	$(F \cdot m)^2$
$K_s = 1.15 \cdot 10^4 \exp(-4.64 \cdot 10^4 / T)$	$(F \cdot m)^2$
$K_a = 9.6 \cdot 10^{-8} T^{3/2} \exp(-0.250 / kT)$	$(F \cdot m)$
$K_b = 4.9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} \exp(-0.250 / kT)$	$(F \cdot m)$
$K_{AS} = 3.8 \cdot 10^{-4} \exp(-6.65 \cdot 10^3 / T)$	$(F \cdot m)^2 (atm)^{1/2}$
$K'_{AS} = 5.5 \cdot 10^{-5} \exp(2.73 \cdot 10^4 / T)$	$(atm)^{-1}$
$K_{distr} = \exp(4.17 \cdot 10^3 / T)$	
$K_B = 4.9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} \exp(-0.005 / kT)$	$(F \cdot m)$
$K_A = 9.6 \cdot 10^{-8} T^{3/2} \exp(-0.04 / kT)$	$(F \cdot m)$

TABLEAU II-2

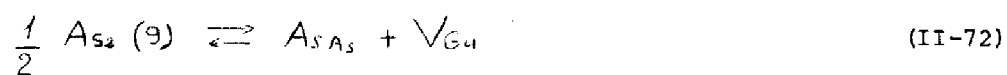
II .4.7. Solution du système d'équations décrivant l'équilibre
des espèces chimiques.

Nous avons donc à résoudre un système d'équations algébriques non linéaires, que nous regroupons ici pour plus de clarté .

Equations relatives à l'AsGa :



Equation d'échange entre phases



Equations relatives au Germanium dans l'AsGa :



Equation de neutralité:

$$n + [V_{Ga}^-] + [Ge_{As}^-] = p + [V_{As}^+] + [Ge_{Ga}^+] \quad (II-77)$$

Conservation du Germanium :

$$Ge_{Ga} + Ge_{As} = Ge_T \quad (II-78)$$

où Ge_T est la quantité totale d'atomes Germanium introduits.

Les relations de masse de ces équations sont les suivantes :

$$np = K_i \quad (II-79)$$

$$[V_{Ga}] [V_{As}] = K_s \quad (II-80)$$

$$p [V_{Ga}^-] / [V_{Ga}] = K_a \quad (II-81)$$

$$n [V_{As}^+] / [V_{As}] = K_b \quad (II-82)$$

$$[V_{Ga}] / P_{As_2}^{1/2} = K_{AS} \quad (II-83)$$

$$P_{As_4} P_{As_2}^{-2} = K'_{AS} \quad (II-84)$$

$$[Ge_{As}] [V_{Ga}] / [Ge_{Ga}] [V_{As}] = K_{distr} \quad (II-85)$$

$$n [Ge_{Ga}^+] / [Ge_{Ga}] = K_B \quad (II-86)$$

$$p [Ge_{As}^-] / [Ge_{As}] = K_A \quad (II-87)$$

Les valeurs des constantes d'équilibre K sont groupées dans le tableau II-2.

Les systèmes d'équations qu'on obtient dans le genre de problème qui nous occupe ici, est d'habitude résolu de façon analytique approchée par la méthode de Brouwer [60]. Cette méthode consiste à trouver une solution, pour chaque domaine où l'équation de neutralité peut être approchée par seulement deux termes ; par exemple :

$$p = n$$

$$V_{Ga}^- = p$$

etc...

Cette méthode est particulièrement utile dans l'étude de systèmes où les constantes d'équilibre sont mal connues, pour déduire l'influence des conditions de la phase gazeuse sur les différentes concentrations de défauts.

Dans notre cas, nous ne pouvons pas, à priori, justifier des simplifications de la relation de neutralité électrique.

Une solution exacte du système d'équations doit alors être envisagée. En vue d'arriver aussi loin que possible par une voie analytique, nous introduisons une approximation dans l'équation (II-78)

$$Ge_{Ga}^+ + Ge_{As}^- = Ge_T \quad (II-88)$$

ce qui suppose que tout le Germanium introduit se trouve ionisé. Ceci est justifié par les valeurs de l'énergie d'ionisation du Ge_{Ga} et du Ge_{As} , et des températures qui nous intéressent ici ($T > 500^\circ C$). Le calcul est alors conduit comme suit :

Les équations II-80 à II-83 peuvent s'écrire sous la forme :

$$[V_{As}] = K_s / [V_{Ga}] \quad (II-89)$$

$$[V_{Ga}^-] = K_a [V_{Ga}] / P \quad (II-90)$$

$$[V_{As}^+] = K_b [V_{As}] / n \quad (II-91)$$

$$[V_{Ga}] = K_{As} P_{As_2}^{1/2} \quad (II-92)$$

en combinant (II-89) et (II-92) :

$$[V_{As}] = K_s / K_{AS} P_{As_2}^{1/2} \quad (II-93)$$

et en combinant les expressions II-79, 89, et 92 d'une part et II-91 et II-93 d'autre part, on obtient :

$$[V_{Ga}^-] = K_a K_{AS} P_{As_2}^{1/2} n / K_i \quad (II-94)$$

$$[V_{As}^+] = K_b K_s / n K_{AS} P_{As_2}^{1/2} \quad (II-95)$$

les équations II-79, 94, 95, 77 et 88 nous permettent d'aboutir à :

$$[Ge_{Ga}^+] = \frac{[Ge_T]}{2} + \frac{K_i + K_a K_{AS} P_{As_2}^{1/2}}{K_i} \frac{n}{2} - \left(K_i + \frac{K_s K_b}{K_{AS} P_{As_2}^{1/2}} \right) \frac{1}{2n} \quad (II-96)$$

On posera :

$$A = \frac{K_i + K_a K_{AS} P_{As_2}^{1/2}}{K_i} \quad (II-97)$$

$$B = K_i + \frac{K_s K_b}{K_{AS} P_{As_2}^{1/2}} \quad (II-98)$$

d'autre part, à partir de II-80 et 83 on obtient :

$$\frac{[V_{As}]}{[V_{Ga}]} = K_s / K_{AS}^2 P_{As_2} \quad (II-99)$$

cette dernière équation combinée à II-85 donne :

$$\frac{K_s}{K_{AS}^2 P_{As_2}} \frac{[Ge_{Ga}]}{[Ge_{As}]} = \frac{1}{K_{distr}} \quad (II-100)$$

combinée à II-79, 86 et 87 cette équation s'écrit :

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{[GeAs^-]}{[GeGa^+]} \frac{K_i}{n^2} \frac{K_{As}^2 P_{As_2}}{K_S K_{distr}} \quad (II-101)$$

on y introduit l'équation II-88

$$\frac{[GeT] - [GeGa^+]}{[GeGa^+]} = \frac{K_A K_S K_{distr}}{K_B K_{As}^2 P_{As_2}} n^2 \quad (II-102)$$

cette équation combinée à II-96 nous donne, en posant

$$C = \frac{K_A K_S K_{distr}}{K_B K_{As}^2 P_{As_2}} \quad (II-103)$$

$$\frac{[GeT] - \frac{[GeT]}{2} - A \frac{n}{2} + \frac{B}{2n}}{\frac{[GeT]}{2} + A \frac{n}{2} - \frac{B}{2n}} = C n^2 \quad (II-104)$$

Un fois arrangé et ordonné on aboutit au polynôme :

$$A^2 n^4 + C [GeT] n^3 + (A - BC) n^2 - [GeT] n - B = 0 \quad (II-105)$$

Nous obtenons donc un polynôme de degré quatre, que nous pouvons résoudre numériquement si tous les coefficients sont calculés à partir des constantes d'équilibre K et de la pression partielle d'Arsenic PA_{S_2} .

II.3.8. Résultats théoriques

a - Comparaison avec les résultats expérimentaux :

Le système d'équations du paragraphe II.4.7. a été résolu pour les valeurs des constantes d'équilibre données sur le tableau II.1 ; l'objectif est de comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux présentés sur la figure II-18, qui montrent l'influence des conditions de croissance (T_s, P_{As}) sur le taux de compensation de l'AsGa : Ge.

Les valeurs des différents paramètres sont les suivantes :

- Température du substrat : $450 < T_s < 700^\circ\text{C}$.
- Concentration totale du Germanium : $Ge_{TOT} = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- Pression d'Arsenic As_4 : $P(As_4) = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ à } 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$.

Ces conditions sont celles de nos expériences (figure II-18). Les seules valeurs qui méritent quelque explication, sont celles de $P(As_4)$. En effet, il n'y a pas de mesure directe de cette pression au dessus du substrat. Nous avons donc procédé comme suit :

- La mesure de la pression ambiante dans l'enceinte, due à l' As_4 est faite au moyen de la jauge Bayard-Alpert.
- Cette mesure est mise en rapport avec le courant ionique relatif aux pics Arsenic du spectromètre de masse, juste après avoir fermé le cache de la cellule Arsenic.

L'indication du spectromètre ainsi calibré, nous permet de déduire la valeur de la pression au niveau de cet appareil, lorsque le cache de la cellule est ouvert. Enfin on corrige cette valeur en tenant compte que le substrat se trouve plus près de la cellule que la cage d'ionisation du spectromètre. Ces différentes mesures sont effectuées dans les conditions de dépôt, c'est à dire avec la cellule Gallium en fonctionnement.

Nous avons reporté sur la figure II-21, la concentration de lacunes neutres de Germanium et d'Arsenic en fonction de la température du substrat, et sur la figure II-22 la concentration totale de lacunes (neutres + ionisées), toujours en fonction de la température du substrat et calculées pour les conditions indiquées plus haut.

Les résultats obtenus pour $\text{Ge}_{\text{As}} / \text{Ge}_{\text{Ga}}$, c'est à dire pour le taux de compensation sont représentés sur la figure II-23, en fonction de la température du substrat, et pour les deux valeurs données de P_{As4} .

On peut constater que ces résultats décrivent qualitativement les résultats expérimentaux :

- une région ($450 < T_s < 600^\circ\text{C}$) où le taux de compensation est peu sensible à la température du substrat,
- une région à haute température ($T_s > 600^\circ\text{C}$) où le taux de compensation augmente rapidement avec la température du substrat,
- le passage au dopage de type P ($N_A / N_D > 1$), lorsque la température du substrat est suffisamment élevée.

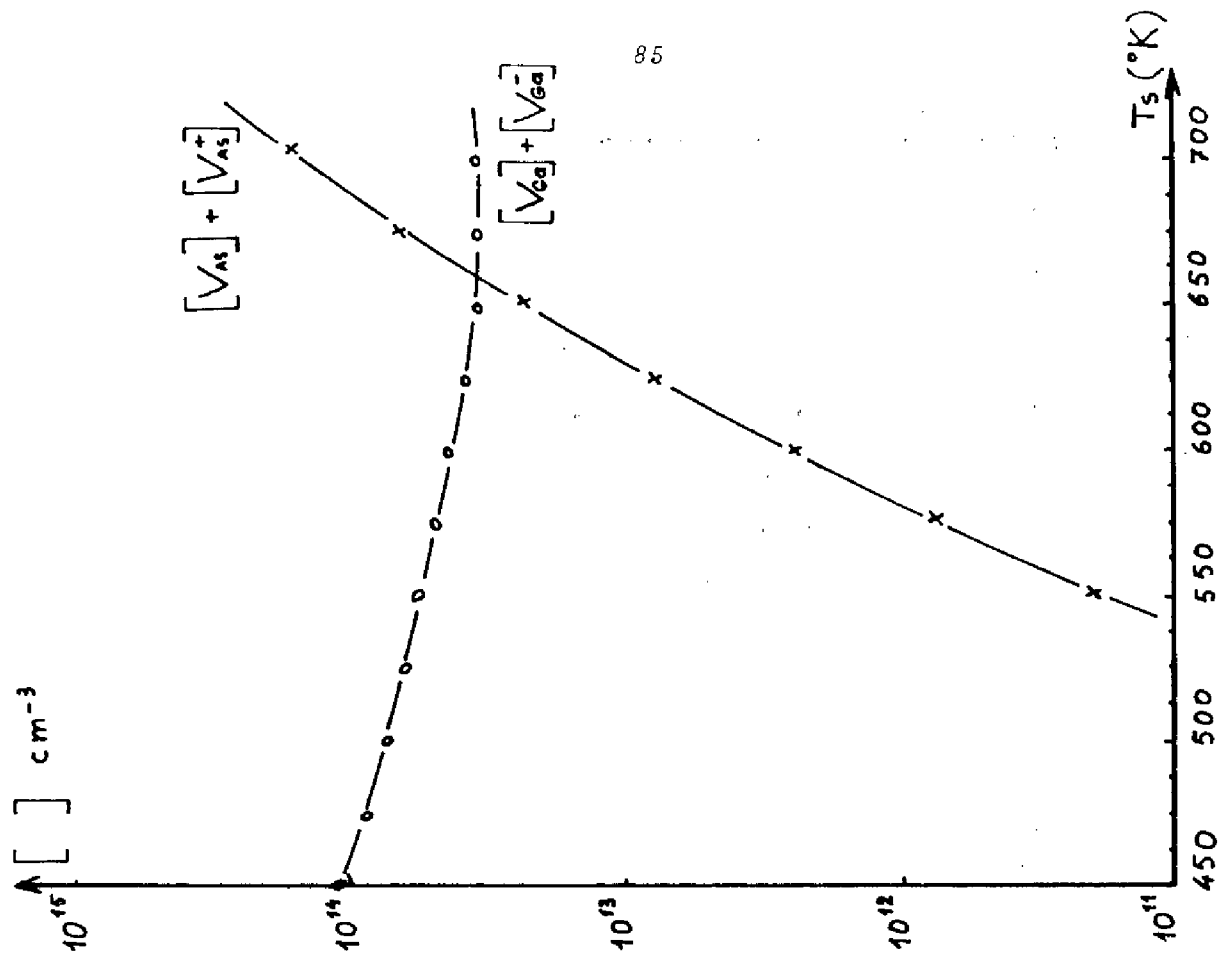


Figure II-22

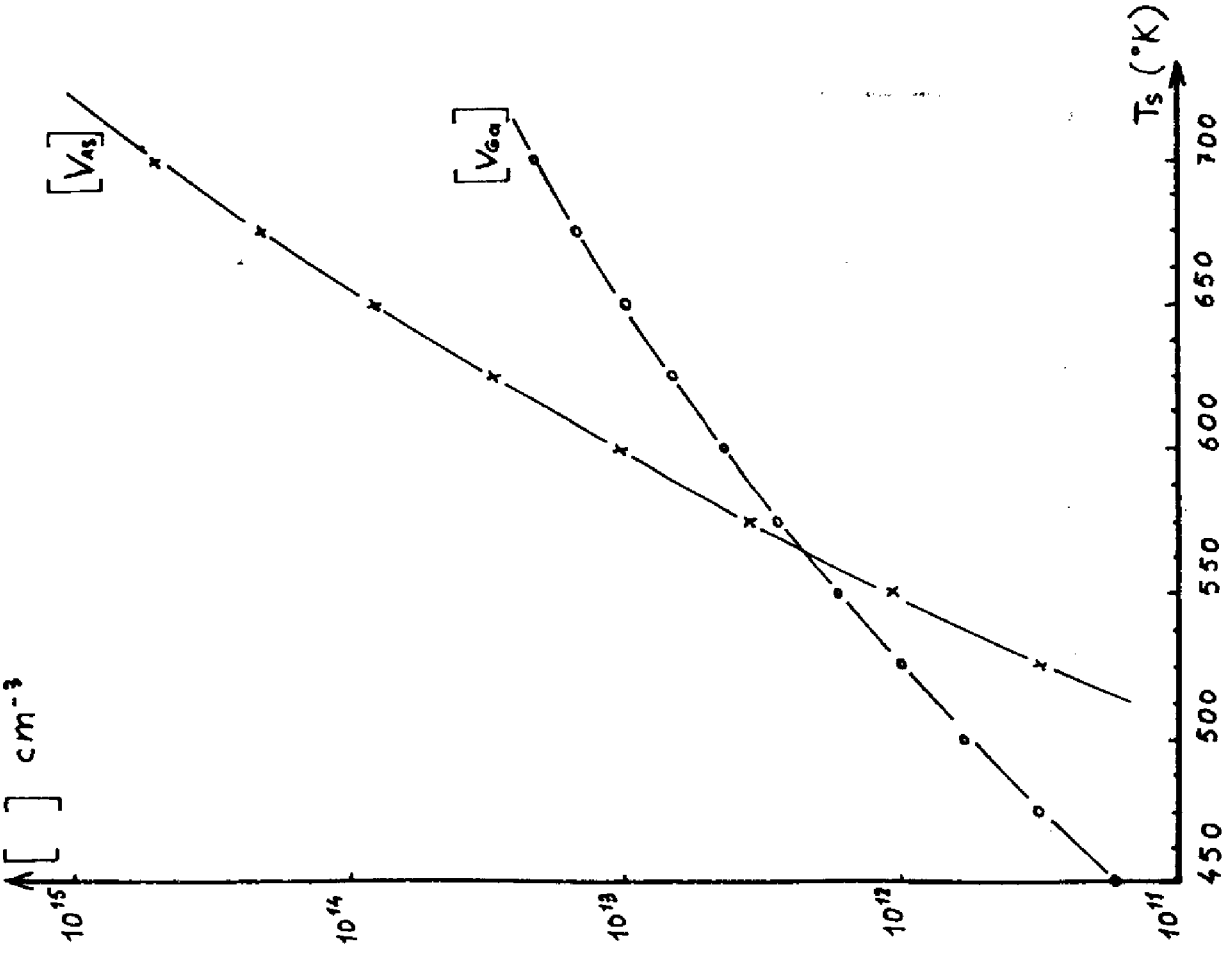


Figure II-21

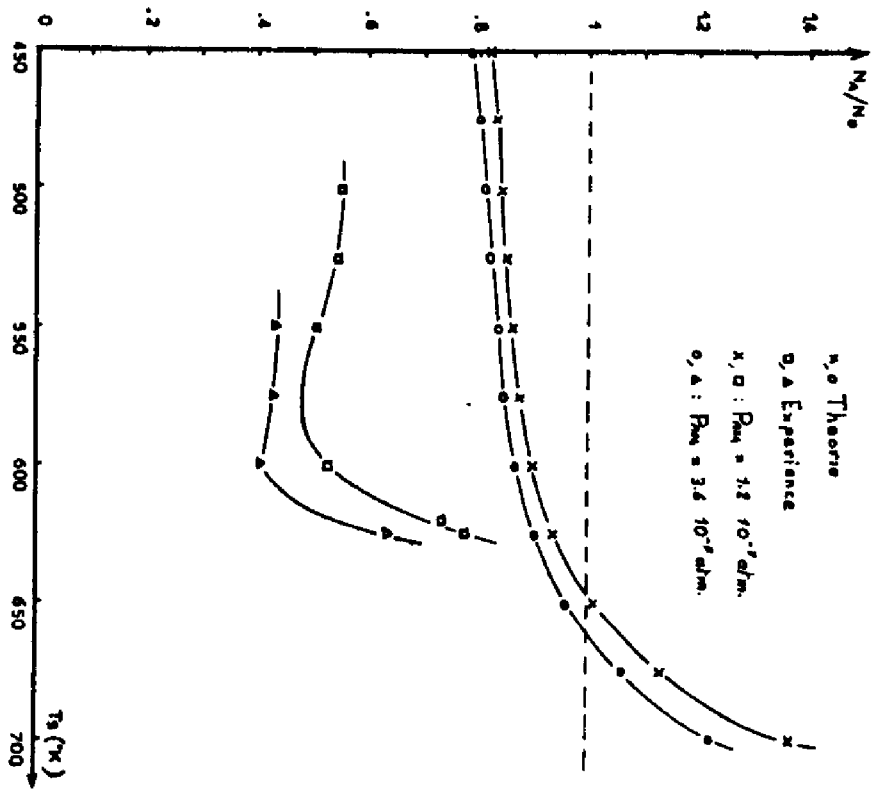


Figure II-23

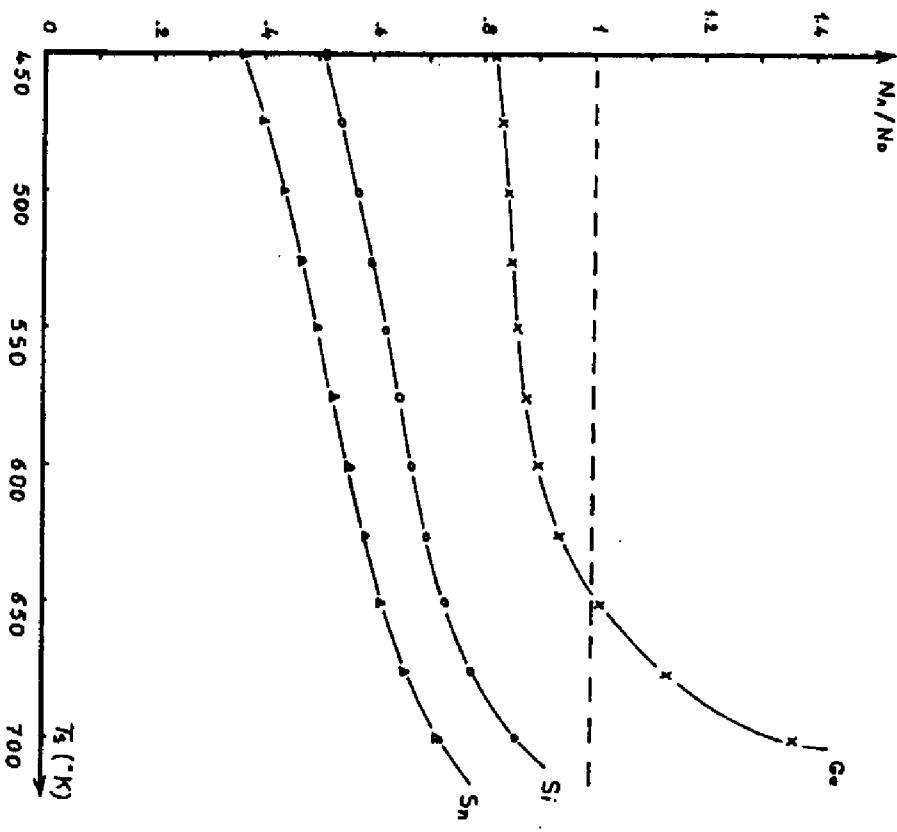


Figure II-24

b - Explication des tendances

En plus des résultats expérimentaux sur l'AsGa : Ge publiés, ou que nous avons obtenus, d'autres tendances expérimentalement observées, peuvent être expliquées par le modèle décrit ici.

Sur la figure II-24, nous pouvons voir les résultats théoriques obtenus pour le Germanium, le Silicium et l'Etain, pour les mêmes conditions de calcul. La constante d'équilibre K_{dist} pour le Silicium et l'Etain a été calculée de la même façon que pour le Germanium.

Nous pouvons constater que le Silicium donne un taux de compensation plus faible que le Germanium, tout comme l'étain qui donne le plus faible taux de compensation des trois dopants. Par ailleurs, il n'a pas été rapporté que le Silicium ou l'Etain puissent être utilisés comme dopants P. Ceci est confirmé par les résultats obtenus, puisque même pour $T_s = 700^\circ\text{C}$, le taux de compensation pour le Silicium et l'Etain reste bien au dessous de 1.

Les résultats du calcul reflètent bien les tendances expérimentalement observées rapportées dans la littérature.

En ce qui concerne l'accord quantitatif on peut admettre comme satisfaisant celui obtenu, compte tenu du degré de confiance qu'on peut accorder à certaines des valeurs numériques employées, et au fait qu'on les utilise dans une plage de températures bien éloignée de celle des expériences qui ont servi à fixer ces valeurs.

Il serait relativement facile d'améliorer l'accord quantitatif entre résultats théoriques et expérimentaux, en ajustant de façon raisonnable, les valeurs de ces paramètres (notamment K_S et K_{AS}). Cependant notre propos ici n'est pas de corriger ces valeurs, mais de valider notre approche en utilisant un jeu de valeurs numériques pris dans la littérature, et plus particulièrement, dans le travail le plus complet sur les défauts natifs dans l'AsGa (Logan et Hurle [46]).

De notre point de vue, le but proposé est atteint : nous avons démontré que la distribution du Germanium dans les sous réseaux Gallium et Arsenic peut être calculée avec une bonne approximation par un modèle décrivant l'équilibre thermodynamique des différentes espèces chimiques et électroniques mises en jeu : lacunes, électrons, trous, Germanium substitutionnel... Le résultat obtenu, valide à posteriori le raisonnement initial sur l'établissement rapide de l'équilibre dans la couche de croissance.

Ce travail apporte donc un point de vue d'un aspect de la croissance et du dopage en épitaxie par jets moléculaires.

Ce point de vue n'est probablement pas tout à fait exact, il n'exclut pas d'autres approches, mais il a à nos yeux deux mérites :

- Il met l'épitaxie par jets moléculaires sous un éclairage thermodynamique proche de celui qui a été utilisé pour d'autres techniques d'épitaxie (liquide et en phase vapeur). Cet éclairage n'avait pas été utilisé jusqu'ici à cause du fait que les aspects cinétiques étaient dominants. Nous pensons que les cas où un aspect peut exclure l'autre, ne se produisent que dans les situations extrêmes, et que, en général, comme dans les autres techniques d'épitaxie, les différentes approches sont complémentaires, et s'adaptent simplement plus ou moins bien à l'aspect particulier de la croissance que l'on veut décrire.
- Elle fournit des indications relativement précises quant à l'équilibre de défauts natifs dans l'AsGa pendant la croissance épitaxiale sous ultravide.

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté un banc automatique de mesure de résistivité et de coefficient de Hall par la méthode de Van der Pauw . Ce banc permet d'effectuer des mesures même sur des échantillons très résistifs, avec une excellente précision, et dans un temps très court (de l'ordre de une minute). L'intervention du manipulateur est réduite au strict minimum ce qui permet l'utilisation de ce banc de mesures, avec un minimum de renseignements.

Nous avons ensuite donné les résultats obtenus à partir de cette manipulation, pour des couches d'AsGa : Ge.

Nous avons pu mettre en évidence que par un choix pertinent des conditions expérimentales, on peut réaliser des couches de type N, présentant des caractéristiques électriques tout à fait satisfaisantes, comparables à celles obtenues avec d'autres dopants.

Enfin, nous nous sommes intéressé à l'incorporation du Germanium pendant la croissance de la couche épitaxiée. Nous avons pour cela étudié expérimentalement le taux de compensation obtenu avec le Germanium comme dopant, et les variations de ce taux avec les conditions d'élaboration, pression et température notamment. Nous avons apporté une explication théorique sur la base des concentrations de défauts natifs (lacunes), calculées à l'équilibre thermodynamique. L'explication des tendances observées expérimentalement, est suffisamment bonne pour pouvoir conclure qu'en ce qui concerne l'incorporation des dopants du groupe IV, les défauts natifs, etc... l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique est tout à fait acceptable.

*

*

*

CHAPITRE III

LES CENTRES PROFONDS DANS LES COUCHES D'ASGA : GE

Alors que les résultats des mesures d'effet Hall ont une utilité et une signification qu'on peut considérer comme immédiates, il existe d'autres caractéristiques électriques, dont l'utilité n'apparaît généralement qu'avec le temps, lorsqu'une accumulation de résultats expérimentaux permet de tirer des conclusions ou de dégager des tendances.

C'est le cas des centres profonds dans les semi-conducteurs, où le peu de connaissances théoriques, va de pair avec une approche expérimentale purement phénoménologique dans la démarche, et dans l'interprétation des résultats.

Deux points justifient l'étude des centres profonds :

- Les centres profonds peuvent influencer sur le fonctionnement d'un dispositif électronique ou optoélectronique.
- La nature et la variation de la concentration de ces centres avec les conditions expérimentales, fournissent des indications sur des aspects du processus technologique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter deux manipulations que nous avons mis au point pour la caractérisation de ces centres profonds.

Dans la deuxième partie, nous donnons les résultats obtenus sur des couches d'AsGa : Ge de type N, ainsi que sur des couches non volontairement dopées de type P.

Nous comparerons dans les deux cas, les résultats que nous avons obtenus avec ceux publiés dans la littérature.

III - LES CENTRES PROFONDS DANS L'AsGa

Les centres profonds ont un rôle très important dans les dispositifs à semiconducteurs. Ils sont en général indésirables, mais peuvent aussi parfois être utilisés volontairement, pour contrôler certains paramètres des semiconducteurs et dispositifs.

- Conséquences néfastes : Les centres profonds contrôlent la durée de vie des porteurs, ce qui provoque par exemple la variation des temps de commutation dans des systèmes tels que les photoconducteurs, ou encore la diminution de l'efficacité de diodes émettrices de lumière...
- Conséquences favorables : L'or en tant que centre profond, sert de centre recombinant rapide, ce qui augmente la fréquence de coupure dans les jonctions silicium. Dans l'AsGa, le chrome est un centre profond qui augmente la résistivité de volume, et le rend semi-isolant.

Il est donc nécessaire de bien connaître les paramètres caractérisant ces centres :

- nature physique
- position énergétique dans la bande interdite
- concentration
- section efficace de capture ou d'émission : σ_n^- ou σ_p^+
- coefficients ou taux de capture et d'émission : c_n et c_p et e_n et e_p
- etc...

L'état d'occupation d'un niveau piège de concentration N_T obéit à la loi :

$$\frac{dN}{dt} = c_n n (N_T - N) - (c_p p + e_n) N \quad \text{(III-1)}$$

N étant la concentration d'états sur le niveau, occupés par un électron.

En posant $a = C_n + e_p$ et $b = C_p + e_n$, la solution de cette équation est donnée par :

- si le piège est initialement plein on a un processus d'émission :

$$N(t) = \begin{cases} N_T & \text{pour } t \leq 0 \\ \left(\frac{a}{a+b} \right) N_T + \frac{b}{a+b} N_T \exp -(a+b)t & \text{pour } t > 0 \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

- si le piège est initialement vide on aura un processus de capture :

$$N(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t \leq 0 \\ \left(\frac{a}{a+b} \right) N_T (1 - \exp -(a+b)t) & \text{pour } t > 0 \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

L'état d'occupation à l'aquilibrium est donné par :

$$N(\infty) = \frac{a}{a+b} N_T \quad (\text{III-4})$$

En général l'un des quatre taux est prédominant, ce qui donne pour les équations (III-2) et (III-3) :

$$N(t) = N_T \exp (-e_n t) \quad (\text{III-5})$$

$$N(t) = N_T (1 - \exp (-C_n t)) \quad (\text{III-6})$$

La structure des bandes pour une jonction P⁺N ou pour une jonction Schottky sur matériau N, est donnée sur les figures III-1 et III-2. Nous pouvons également voir sur ces figures, la distribution de la charge dans les différentes régions de la jonction. La figure III-1 correspond à un piège à électrons, et la figure III-2 à un piège à trous.

Suivant les conditions (Température, dopage...) un même piège peut être :

- un piège à trous $C_p \gg C_n$ et $e_p \gg e_n$
- un piège à électrons $C_n \gg C_p$ et $e_n \gg e_p$
- un centre recombinant $C_n \sim C_p$

Nous pouvons résumer ceci par la figure III-3.

Les deux signatures généralement utilisées dans la littérature pour identifier les centres profonds sont d'une part l'énergie d'activation $\Delta E = E_c - E_T$ ou $\Delta E = E_T - E_v$ (E_c et E_v étant les énergies des bandes de conduction et de valence, et E_T l'énergie du niveau piège), et d'autre part la section d'émission σ_{na}

Ces divers paramètres sont reliés entre eux par la relation suivante [62] (pour les électrons) :

$$e_n(T) = \chi_n T^2 \sigma_{na} \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (\text{III-7})$$

où e_n est le taux d'émission, k la constante de Boltzmann, et χ_n une constante égale à $2,28 \cdot 10^{20}$ en cm⁻²

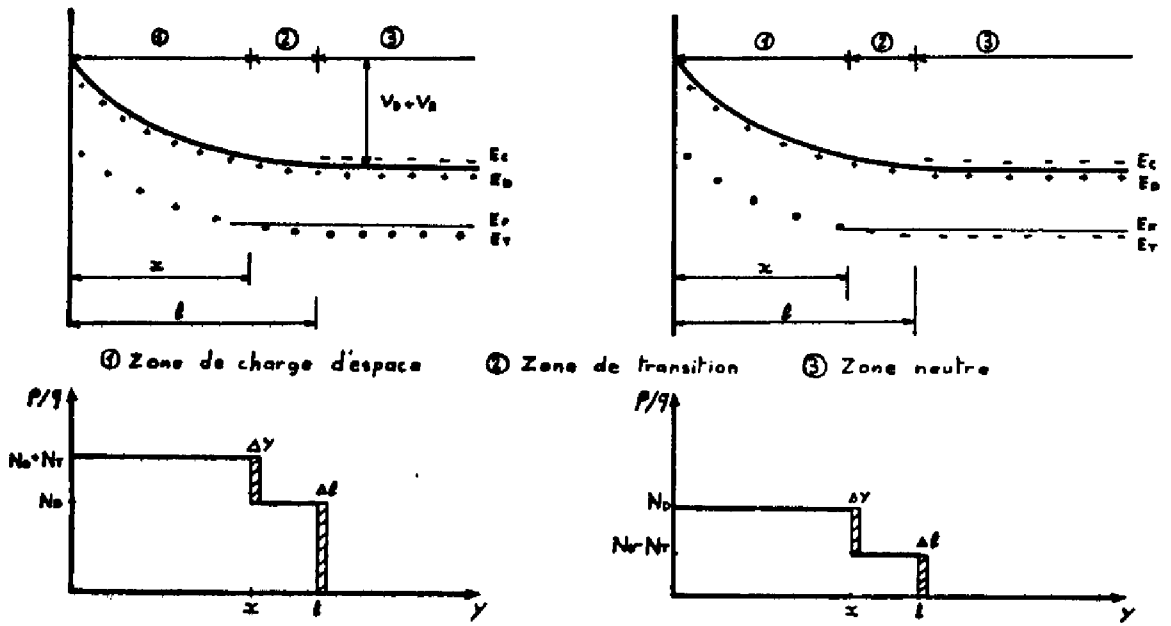


Figure III-1

Figure III-2

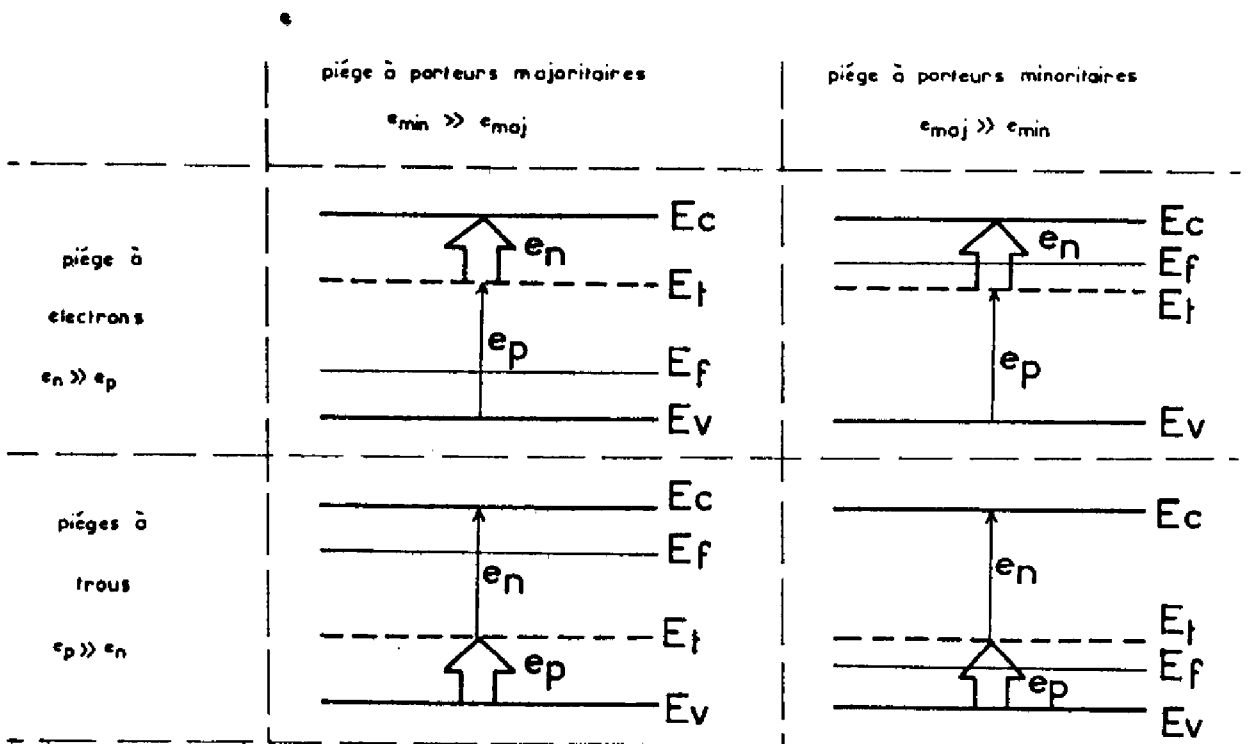


Figure III-3

On peut écrire cette relation sous la forme :

$$\ln\left(\frac{I^2}{e_n}\right) = \frac{1}{j_n \sigma_{na}} + \frac{\Delta E}{kT} \quad (\text{III-8})$$

Si l'on trace $\frac{I^2}{e_n}$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite, dont la pente nous donne l'énergie d'activation ΔE , et l'ordonnée à l'origine la section d'émission σ_{na} .

III-1 . Méthodes de caractérisation des centres profonds

Nous allons voir maintenant deux méthodes de caractérisation de centres profonds dans les semiconducteurs, permettant de déterminer les caractéristiques essentielles d'un centre profond (N_T , ΔE , σ_{na} , e_n ...). Ces deux méthodes reposent sur des mesures de capacité de transition d'une jonction, en fonction de la température et/ou du temps. Nous avons visé à automatiser au maximum l'acquisition et le traitement des résultats expérimentaux, par l'utilisation d'un ordinateur relié à une série d'appareils de mesure numériques. Nous rappelons d'abord les bases théoriques de chaque méthode et ensuite nous décrirons le fonctionnement du système.

III.1.1. Caractérisation de centres profonds à partir de la variation avec la fréquence de la conductance et de la capacité stimulées thermiquement.

a - Théorie [63]

Considérons une diode (Schottky ou P⁺N), dont le diagramme des bandes d'énergie est donné sur la figure III-4, où V_D est la tension de diffusion, V_R la tension inverse appliquée, E_T le niveau énergétique du piège, N_T sa concentration, N_S la concentration du dopant, E_F le niveau de Fermi, E_C et E_V les niveaux des bandes de conduction et de valence.

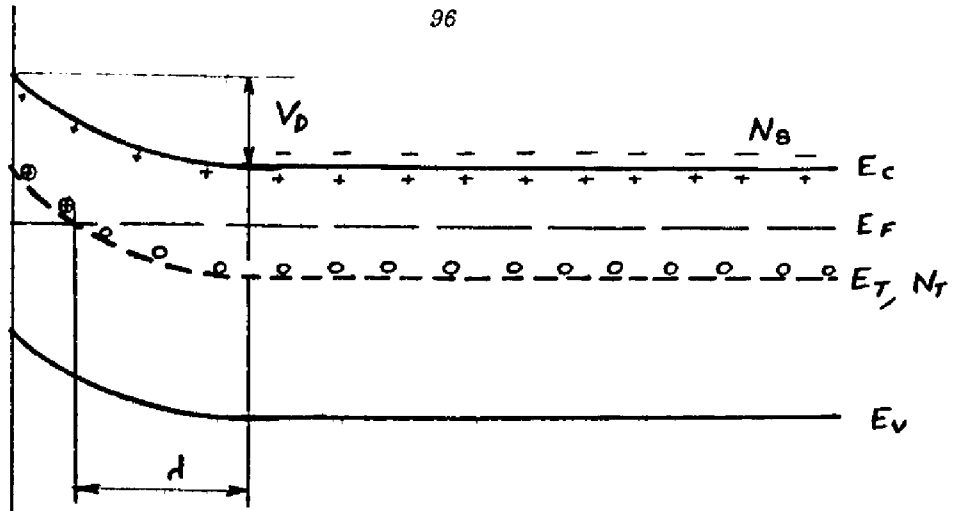


Figure III-4-a

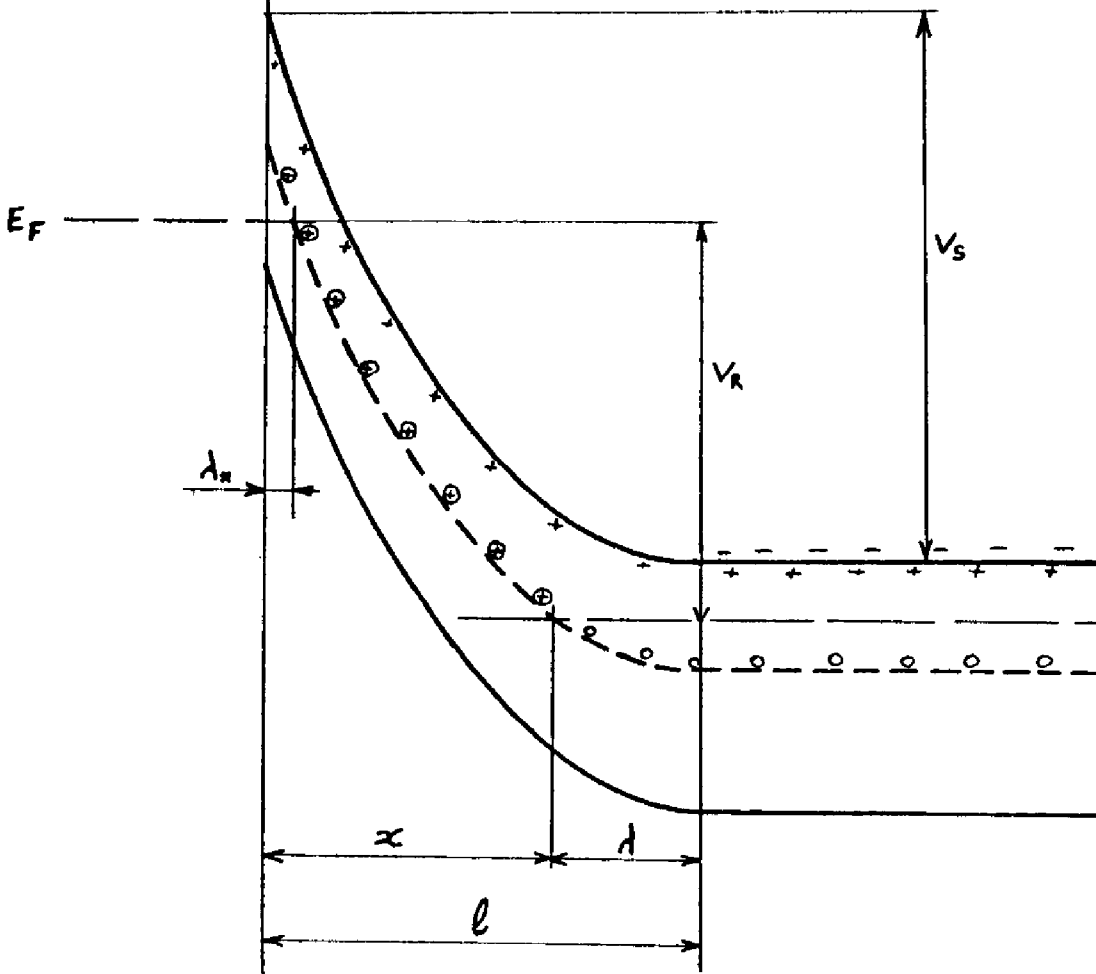


Figure III-4-b

Si la tension inverse appliquée V_R (figure III-4-b) varie de dV_s , le point de croisement entre E_F et E_t passe de x à $x + dx$, et les pièges qui se retrouvent à ce moment là au-dessus du niveau de Fermi, émettent leurs électrons vers la bande de conduction avec un taux d'émission e_n .

La charge totale émise est donnée par :

$$dQ = q N_T A dx \quad (\text{III-9})$$

q étant la charge élémentaire et A la surface de la jonction.

En dérivant l'équation de Poisson intégrée

$$- \int_0^l \frac{\rho(x)}{\epsilon} dx + \int_0^l \frac{\rho(x)}{\epsilon} dx - V_s = 0 \quad (\text{III-10})$$

on obtient :

$$dl = \frac{dV_s}{\rho(l)} \frac{\epsilon}{q N_T} \quad (\text{III-11})$$

où ϵ est la constante diélectrique du matériau, $\rho(x)$ la densité locale de charges positives, $V_s = V_D + V_R$

$$l = \sqrt{\frac{2 \epsilon V_s}{q N_T}} \quad \text{et} \quad \rho(l) = q n$$

n étant la concentration en porteurs libres dans le volume du matériau, et N_T la concentration de charges fixes (positives dans le cas d'un matériau N) dans la zone de transition.

En remplaçant ces expressions de l et $p(l)$ dans (III-11) on obtient :

$$\delta l = \frac{1}{n} \left(\frac{\epsilon N_A}{2qV_s} \right)^{1/2} \delta V_s \quad (\text{III-12})$$

A partir de (III-9) et (III-11), on obtient une variation de charge :

$$\delta Q = q \frac{N_T A}{n} \left(\frac{\epsilon N_A}{2qV_s} \right)^{1/2} \delta V_s \quad (\text{III-13})$$

Si on applique à la diode une tension alternative $V_s = V_0 \exp(j\omega t)$ le courant dans le circuit est donné par :

$$i(t) = - \frac{dQ(t)}{dt} = e_n Q(t)$$

e_n étant le taux d'émission des pièges. A partir de l'expression

$$Q(t) = \int_0^t i dt \quad \text{et de (III-13), on obtient :}$$

$$i(t) = e_n \left(\chi \delta V - \int_0^t i dt \right) \quad (\text{III-14})$$

$$\text{où } \chi = \frac{N_T A}{n} \left(\frac{\epsilon q N_A}{2V} \right)^{1/2}$$

la solution de l'équation (III-14) peut s'écrire :

$$i = \chi e_n \cos(\Psi) \delta V_0 \exp[j(\omega t + \Psi)] \quad (\text{III-15})$$

$$\text{avec } \tan \Psi = \frac{e_n}{\omega}$$

Le courant a deux composantes, l'une en phase, l'autre en quadrature de phase avec $\mathcal{J}V$

$$i_{\text{phase}} = \frac{e_n^2 \omega}{e_n^2 + \omega^2} \frac{\omega}{e_n} \chi \mathcal{J}V_0 \exp(j\omega t) \quad \text{(III-16)}$$

$$i_{\text{quad.}} = \frac{e_n^2 \omega}{e_n^2 + \omega^2} \chi \mathcal{J}V_0 \exp\left(j\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)\right) \quad \text{(III-17)}$$

. détermination du coefficient d'émission :

Les pièges introduisent donc une conductance G_T et une variation de capacité ΔC_T données par :

$$G_T = \frac{i_{\text{phase}}}{\mathcal{J}V_0} = \frac{e_n \omega^2}{e_n^2 + \omega^2} \frac{N_T}{n} A \left(\frac{\epsilon q N_A}{2 V_s}\right)^{1/2} \quad \text{(III-18)}$$

$$\Delta C_T = \frac{i}{\omega} \frac{i_{\text{quad.}}}{\mathcal{J}V_0} = \frac{e_n^2}{e_n^2 + \omega^2} \frac{N_T}{n} A \left(\frac{\epsilon q N_A}{2 V_s}\right)^{1/2} \quad \text{(III-19)}$$

De ces deux équations nous pouvons tirer la valeur du coefficient d'émission d'électrons :

$$e_n = \frac{\Delta C_T \omega^2}{G_T} \quad \text{(III-20)}$$

Pour une fréquence donnée, en faisant varier la température dans la gamme correspondant à l'excitation thermique d'un piège donné, on observe une variation de capacité ΔC_T , et un maximum de conductance G_T , dont la mesure permet d'accéder à e_n .

. Détermination du niveau énergétique du piège et de sa section

d'émission σ_{na} :

Pour un même piège, et pour des fréquences différentes, les maxima de conductance, et les variations de capacité correspondants, se produisent à des températures T_m différentes. Comme nous l'avons vu, à partir de la relation (III-8).

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{e_n}\right) = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$$

est une droite dont la pente est directement proportionnelle au niveau énergétique ΔE , et de l'ordonnée à l'origine on déduit la section d'émission σ_{na} .

. Détermination de la concentration du piège : N_T

Si l'on connaît les valeurs de n et de N_+ , en pratique $n = N_+$, (valeur que l'on peut obtenir à partir de mesures d'effet Hall, ou de $C(V)$, nous pouvons tirer la valeur de la concentration du niveau piège, à partir de l'une des équations (III-18) ou (III-19).

b - Mise en oeuvre et fonctionnement de la manipulation

Nous avons mis au point un banc de mesure de capacité et conductance stimulées thermiquement.

Le schéma de ce banc est donné sur la figure III-5 :
il est organisé autour d'un ordinateur H P 25 qui commande un ensemble d'appareils numériques, et effectue le traitement des mesures.

Pour l'utilisation de ce banc, les opérations à effectuer sont les suivantes :

- On relie les appareils de mesure comme indiqué sur la figure III-5.
- On introduit dans le calculateur les caractéristiques de la diode ainsi que les conditions de la manipulation (tension de polarisation, intervalle de temps entre les mesures...)
- On sélectionne la fréquence voulue sur le pont.
- Le calculateur commande l'application de la polarisation directe par l'alimentation (les pièges se remplissent).
- On refroidit alors jusqu'à 77°K.
- Le calculateur commande l'application de la tension inverse (les porteurs gelés dans les niveaux pièges ne sont pas libérés).
- On applique la rampe de température (quand la température de stimulation d'un piège est atteinte, celui-ci se vide, ce qui se traduit par une variation de capacité et un pic de conductance).
- A intervalles de temps réguliers le calculateur commande les mesures de conductance et de capacité par le pont, et de température par le thermomètre numérique.
- Les valeurs mesurées sont stockées, et à la fin de la manipulation les courbes $C(T)$ et $G(T)$ sont tracées sur la table X-Y (un exemple de tracés est donné sur la figure III-6).
- On change la fréquence du pont et on recommence une autre série de mesures.

Remarque : Une fois le programme chargé et le câblage réalisé, il suffit de répondre aux questions que pose le calculateur, ou bien d'effectuer les diverses opérations qu'il nous demande.

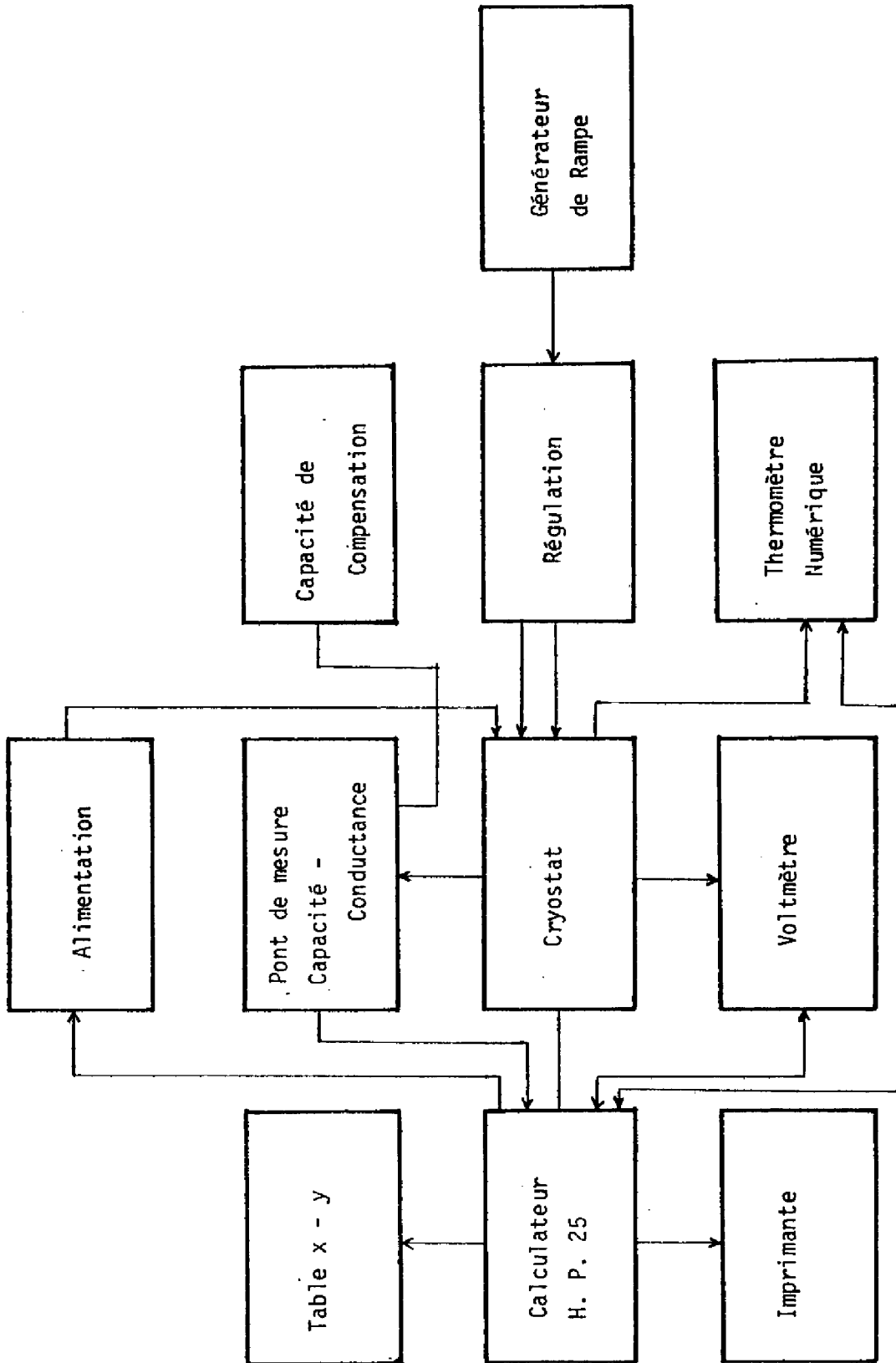


Figure III-5

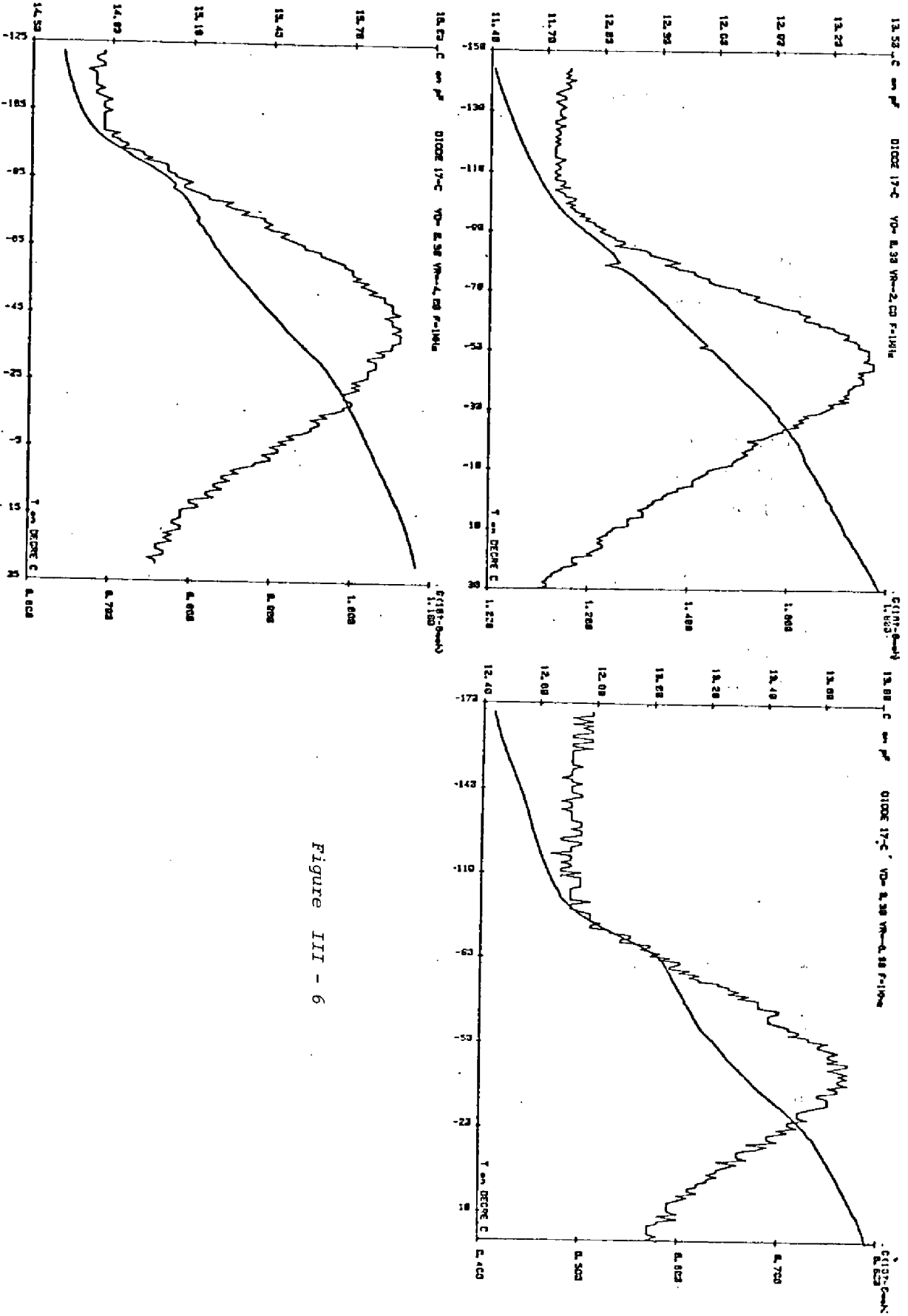


Figure III - 6

c - Exploitation des mesures

Les diverses séries de mesures correspondant aux diverses fréquences terminées, un programme de traitement des données basé sur la méthode des moindres carrés, nous permet de calculer les valeurs du niveau d'énergie ΔE , de la concentration N_T , du taux d'émission e_n , et de la section efficace de capture σ_n , à partir des équations (III-8), (III-18), (III-19) et (III-20).

Compte tenu des limitations de l'appareillage utilisé, en particulier le couplage entre les précisions de mesure de C et G, il n'est pas toujours possible d'obtenir une série de mesures à différentes fréquences en conservant une bonne précision sur ces deux grandeurs.

Cependant, même si des renseignements quantitatifs ne peuvent pas toujours être déduits, cette manipulation effectuée dans les conditions les plus favorables (en particulier à fréquence élevée), présente un intérêt certain.

En effet, on obtient dans un temps relativement court, une information sur l'ensemble des niveaux pièges détectables, compte tenu du dispositif et de la gamme de température explorée : température, de stimulation de chaque niveau, concentration relative, valeur de polarisation inverse donnant un maximum de sensibilité, etc.. . Ces points sont illustrés sur la figure III-6, où l'on voit que pour la diode étudiée, la polarisation inverse $V_r = -6$ V permet de séparer au mieux les contributions des trois niveaux pièges détectés. Ces renseignements sont intéressants en soi, mais aussi, ils permettent de définir les conditions expérimentales, pour une spectroscopie plus détaillée de ces niveaux profonds, qui peut par exemple, être effectuée par la méthode des transitoires isothermes de capacité, que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

III.1.2. Caractérisation de centres profonds à partir
de mesures de transitoire de capacité

Considérons une diode (Schottky ou P⁺N) polarisée en inverse (figure III-4-b), dans laquelle se trouve un niveau piège.

On peut voir sur la figure III-8, les différentes phases d'une mesure de transitoire de capacité :

- Dans un premier temps il faut amener la diode à la température pour laquelle le piège se vide thermiquement (température déterminée elle-même pas la manipulation précédente : T.S.C.A.P.).
- On polarise à ce moment là la diode à zéro ou légèrement en direct pour que le niveau se remplisse (figure III-8-2).
- On passe ensuite à une polarisation inverse (figure III-8-3).

Le niveau piège se trouve alors au-dessus du niveau de Fermi et émet ses électrons vers la bande de conduction avec une constante de temps $1/\tau_n$ (figure III-8-4).

a - Théorie [64]

. Expression de la capacité en fonction du temps et de la polarisation

En intégrant deux fois l'équation de Poisson sur la zone de transition, on obtient l'expression suivante de V_s :

$$V_s = V_D + V_R = \frac{q}{2\epsilon} \left[(N_s + N_T^+) \ell^2 + N_T^+ (d^2 - 2\ell d) \right] \quad (\text{III-21})$$

d étant la partie de la charge d'espace où la densité de charge est N_s seulement (les pièges se trouvent au-dessous du niveau de Fermi, ils n'ont par conséquent pas émis leurs électrons, et se trouvent dans un état neutre).

Pour une fréquence suffisamment élevée, il n'y a pas de contribution à la capacité due à une variation dans l'occupation des pièges, et la capacité de la jonction est donnée par :

$$C = \frac{\epsilon A}{\ell} \quad (\text{III-22})$$

En reportant cette expression dans l'équation (III-21), on obtient l'expression suivante de la capacité :

$$C = \sqrt{\left[\frac{N_T^+ A \epsilon q d}{2 \epsilon V_s - q d^2 N_T^+} \right]^2 + \frac{(N_s + N_T^+) q \epsilon^2 A^2}{2 \epsilon V_s - q d^2 N_T^+}} - \frac{N_T^+ A \epsilon q d}{2 \epsilon V_s - q d^2 N_T^+} \quad (\text{III-23})$$

La variation de charge d'espace, due à l'ionisation thermique des pièges dans la région $0 < x < \ell - d$, obéit à la loi :

$$N_T^+ = N_T [1 - \exp(-e_n t)] \quad (\text{III-24})$$

En intégrant deux fois l'équation de Poisson dans la région on obtient :

$$d = \sqrt{\frac{2 \epsilon (E_F - E_T)}{q^2 N_s}} \quad (\text{III-25})$$

A partir de (III-23), (III-24), et (III-25), on obtient l'expression finale de la capacité en fonction du temps et de la polarisation :

$$C = \frac{C_0 \sqrt{qV_s/E_s}}{(qV_s N_s / E_s N_T) - (1 - e^{-e_n t})} \sqrt{\frac{qV_s}{E_s} \left(\frac{N_s}{N_T}\right)^2 + \left(\frac{qV_s N_s}{E_s N_T} - \frac{N_s}{N_T}\right) (1 - e^{-e_n t})} - (1 - e^{-e_n t}) \quad (\text{III-25})$$

où $C_0 = \sqrt{\frac{\epsilon q N_s}{2 V_s}}$ est la capacité initiale, et $E_s = E_F = E_T$.

Cette expression est valable dans tous les cas, sans aucune restriction.

. Détermination de e_n et du niveau énergétique du piège :

De l'équation (III-26) nous déduisons le taux d'émission

$$e_n = \frac{2 N_s}{N_T C_0 [1 - \sqrt{E_s / qV_s}]^2} \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \quad (\text{III-27})$$

d'autre part la pente à l'origine de la courbe $C(t)$ nous donne une constante de temps τ^* :

$$\frac{1}{\tau^*} = (C_\infty - C_0)^{-1} \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \quad (\text{III-28})$$

en comparant (III-27) et (III-28) on peut écrire :

$$e_n = \frac{1}{\tau^*} b \quad (\text{III-29})$$

e_n est donc directement proportionnel à $\frac{1}{\tau}$, puisque b ne dépend que des caractéristiques de la diode et de sa polarisation.

Comme nous l'avons vu au paragraphe (III.1.1.a), pour calculer ΔE nous n'avons besoin que de la pente de la courbe $\log(\tau^2/e_n) = f(\frac{1}{\tau})$

Nous pouvons utiliser à la place de e_n , les valeurs de $\frac{1}{\tau}$ qui sont directement déduites de la mesure.

. Détermination de la concentration N_T du piège

A partir de l'équation (III-26) le rapport entre la capacité finale et la capacité initiale est donné par :

$$\frac{C_\infty}{C_0} = \frac{\sqrt{9V_s/E_s} \left[\sqrt{(9V_s/E_s)(N_s/N_T)^2 + (9V_s N_s/E_s N_T) - N_s N_T} - 1 \right]}{(9V_s N_s/E_s N_T) - 1} \quad \text{(III-30)}$$

d'où nous pouvons tirer l'expression permettant de calculer N_T :

$$\frac{N_s}{N_T} = \frac{\left[\sqrt{(E_s/9V_s)} (C_\infty/C_0) - 1 \right]^2}{(C_\infty/C_0)^2 - 1} \quad \text{(III-31)}$$

b - Mise en oeuvre et fonctionnement du système de mesure.

Les mesures des transitoires isothermes de capacité sont effectuées sur un banc de mesure piloté par un ordinateur H.P. 25, en utilisant maintenant un capacimètre analogique et un voltmètre numérique rapide.

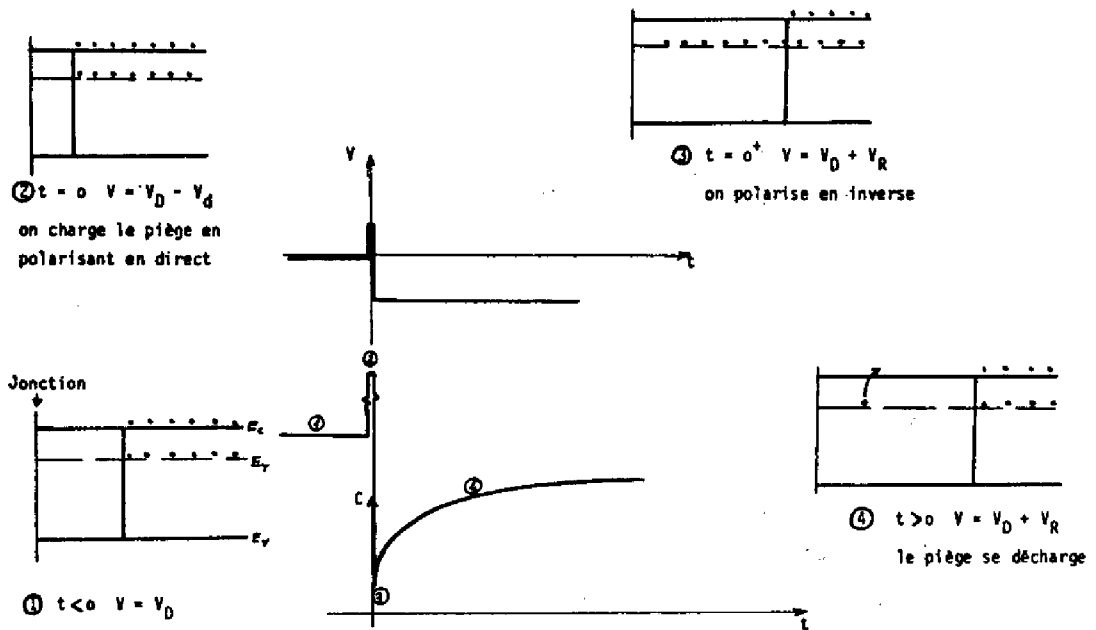


Figure III-8

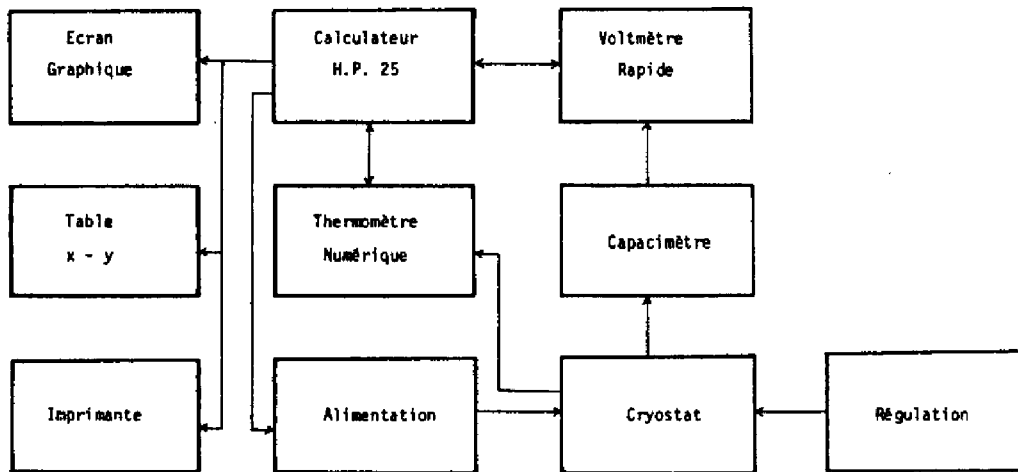


Figure III-9

Le fonctionnement du système est le suivant :

- Une fois le cablage correspondant au schéma bloc de la figure III-9 réalisé, on introduit dans le calculateur les caractéristiques de la diode, ainsi que les conditions de la manipulation (tensions de polarisation, nombre de mesures, ...)
- On amène à l'aide de la régulation, l'échantillon placé dans le cryostat à la température voulue.
- Le calculateur commande à l'alimentation l'application des tensions de polarisation voulues : polarisation de la diode légèrement en direct pendant quelques instants pour remplir le piège, puis polarisation en inverse.
- Le calculateur commande alors à l'ensemble capacimètre voltmètre rapide de réaliser les mesures de capacité sur l'échantillon.
- Les mesures terminées le calculateur effectue le traitement nécessaire et sort le tracé $C(t)$ sur la table traçante (figure III-10).
- Une fois que toutes les mesures de transitoires sont terminées, le calculateur sort sur la table traçante la courbe $\log(\frac{1}{C_n}) = f(\frac{1}{T})$ (figure III-10) et nous restitue par l'intermédiaire de l'imprimante toutes les caractéristiques du niveau piège.

En dehors des deux méthodes que nous avons présenté ici, la spectroscopie de centres profonds dans les semiconducteurs en utilise bien d'autres, dont certaines atteignent une grande complexité.

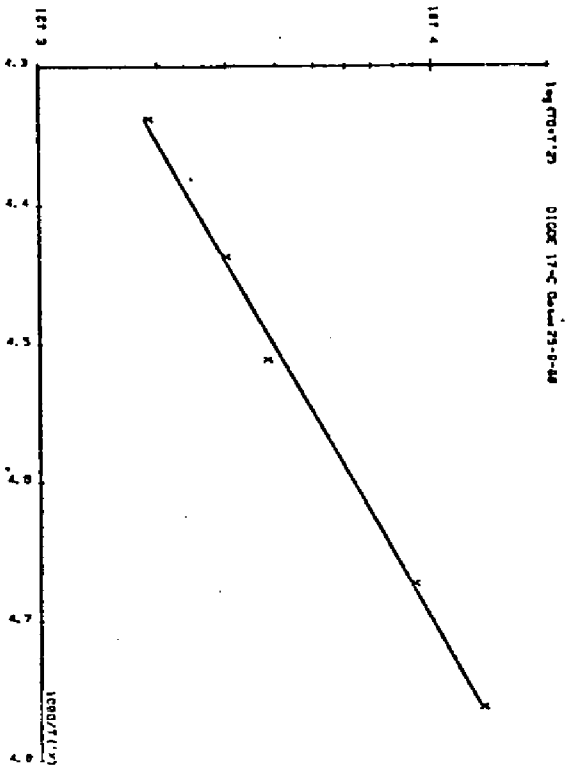
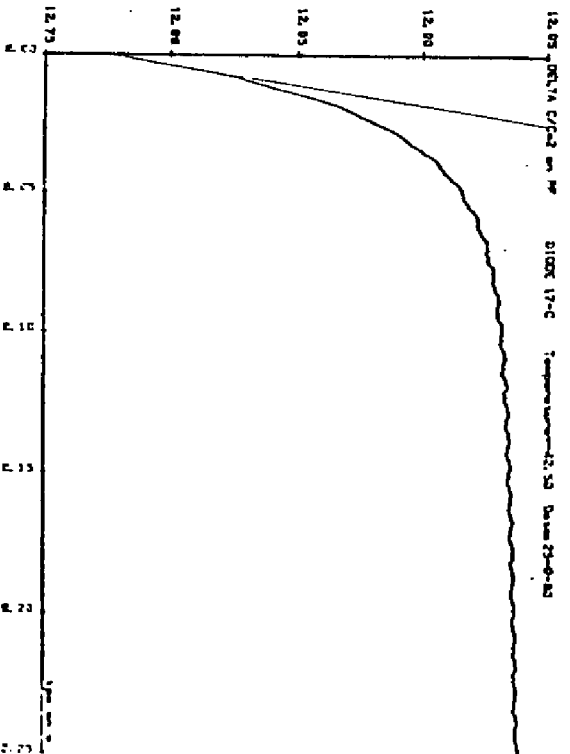
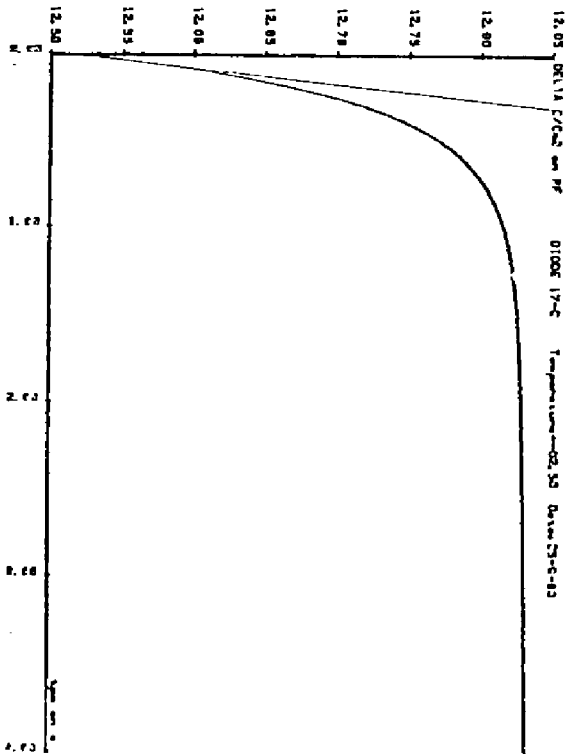


Figure III-10



Nous avons choisi deux méthodes, qui présentent l'avantage de demander une mise en oeuvre, et un traitement des résultats relativement simples.

Nous avons illustré sur une diode AsGa réalisé par épitaxie par jets moléculaires, les résultats qu'on tire des systèmes de mesure automatiques mis au point.

La première des méthodes (T.S.C.A.P.), permet d'explorer rapidement un dispositif, et de déterminer les conditions optimales pour l'application de la deuxième méthode, qui elle, fournit des renseignements beaucoup plus précis sur les caractéristiques du niveau profond étudié : concentration, niveau d'énergie, coefficient d'émission...

Elle est tout aussi intéressante lorsqu'il s'agit d'étudier des dispositifs dans lesquels la charge du centre profond ne peut pas se faire par injection.

III - 2 . LES CENTRES PROFONDS DANS L'AsGa OBTENU PAR EPITAXIE PAR JETS

MOLECULAIRES

III.2.1. Matériau N

a - Résultats publiés

Les travaux sur les centres profonds dans l'AsGa sont nombreux. Cependant le matériau obtenu par épitaxie par jets moléculaires n'a pas été très étudié. La première étude détaillée est due à Lang et al [65], qui ont identifié à l'aide d'une manipulation de D.L.T.S., les centres profonds présents dans des couches de type N, réalisées dans six bâtis d'épitaxie différents. Neuf centres ont été ainsi mis en évidence (tableau III-1), mais seulement les M_0 , M_1 , M_3 et M_4 ont été caractérisés avec une précision satisfaisante. Dans ce même travail, la comparaison avec des couches obtenues par épitaxie liquide et par épitaxie en phase vapeur a montré que les niveaux M_0 à M_8 sont vraiment particuliers à l'épitaxie par jets moléculaires.

Seul le niveau M_6 montre quelque similitude avec le niveau E_4 qui apparaît dans le matériau épitaxié en phase liquide, et qui a été irradié par des électrons de 1 Mev.

D'autre part une différence importante apparaît entre les couches réalisées en conditions d'excès d'Arsenic, ou d'excès de Gallium.

Dans le premier cas, on détecte si ce n'est la totalité, tout au moins une bonne partie des niveaux M_0 , M_1 , M_3 , M_4 , M_6 et M_7 , les trois derniers existant en très faible concentration.

Dans le deuxième cas, seuls les niveaux M_2 et M_8 sont détectés. L'interprétation de ces résultats, en ce qui concerne l'origine physique et la nature de ces centres profonds est délicate.

Tout d'abord parce que le nombre d'échantillons analysés est faible, ensuite parce que les différences entre les couches ne sont pas très claires.

Il faut cependant noter une tendance marquée à la diminution de la concentration des centres profonds, dans les systèmes où les sources de contamination ont été réduites systématiquement. Cela voudrait dire que les centres profonds détectés sont liés à des impuretés chimiques, et qu'il ne s'agit pas de défauts natifs simples.

Cependant les conditions de croissance qui affectent la stoechiométrie, influent aussi sur les centres profonds, comme on l'a vu pour les couches réalisées en excès de Gallium ou d'Arsenic. Cette influence a été aussi notée par Neave et al [66], qui ont mis en évidence une diminution notable de la concentration des niveaux M_1 , M_3 et M_4 , lorsque l'Arsenic est utilisé sous la forme As_2 .

Dans une compilation des pièges à électrons dans l'AsGa, Martin et al [62] y incluent trois niveaux pour le matériau réalisé en épitaxie par jets moléculaires : EL_4 , EL_7 et EL_{10} . Les énergies correspondent à peu près aux niveaux M_1 , M_3 et M_4 , mais les sections d'émission sont assez différentes (Tableau III-2), avec des écarts proches d'un ordre de grandeur. Il convient de noter à ce propos, que la spectroscopie de centres profonds est délicate, tant au niveau de l'expérimentation que de l'interprétation des résultats. Cela explique que l'on observe fréquemment des écarts assez importants entre les résultats publiés, notamment sur σ_{n1}

Nom	$E_c - E_T$ (ev)	σ_{no} (cm^2)
M ₀	0.08	$5.63 \cdot 10^{-18}$
M ₁	0.19	$1.5 \cdot 10^{-14}$
M ₂	-	-
M ₃	0.3	$1.7 \cdot 10^{-14}$
M ₄	0.48	$2.6 \cdot 10^{-13}$
M ₅	-	-
M ₆	-	-
M ₇	-	-
M ₈	-	-

TABLEAU III-1 [65]

Nom	$E_c - E_T$ (ev)	σ_{no} (cm^2)
L4	0.51	$1 \cdot 10^{-12}$
L7	0.3	$7.2 \cdot 10^{-15}$
L10	0.17	$1.8 \cdot 10^{-15}$

TABLEAU III-2 [62]

n° échantillon	$E_c - E_T$ (ev)	σ_n ($10^{-17} cm^2$)
8-9	0.15	0.6
	0.55	1
	0.88	0.6
56	0.85	8
59	0.18	
	0.52	

TABLEAU III-3 [67]

Nom	$E_c - E_T$ (ev)
M ₂	0.297
M ₅	0.583
M ₆	0.62

TABLEAU III-4 [40]

Sur les tableaux III-3 et III-4, nous donnons aussi les niveaux publiés par d'autres auteurs, [67] et [40], qui fournissent en général peu de détails quant aux caractéristiques des centres profonds, en dehors du niveau énergétique dans la bande interdite.

b - Résultats obtenus à partir de nos couches épitaxiées de type N .

Les manipulations que nous avons présenté aux paragraphes III.1.1 et III.1.2., nous ont permis de caractériser une série de 5 diodes, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- concentration en porteurs libres $10^{14} < n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- diodes schottky ou P⁺N
- dopage N réalisé avec du Germanium
- contacts ohmiques réalisés à l'Or - Germanium - Nickel sur le type N et à l'Or - Zinc sur le type P.
- contacts Schottky à l'Aluminium.

Sur la figure III-12, nous pouvons voir un exemple typique de T.S.C.A.P., sur lequel apparaissent très nettement trois niveaux pièges. Le premier apparait pour une température autour de $T = 150^{\circ}\text{C}$, le second de $T = 90^{\circ}\text{C}$, et le troisième de $T = 20^{\circ}\text{C}$.

A partir de la manipulation de transitoires isothermes de capacité (plus sélective et précise que le T.S.C.A.P.), nous avons pu mettre en évidence cinq niveaux pièges différents que nous appellerons F_0, F_1, F_2, F_3 et F_4 . Pour chacun de ces niveaux nous donnons sur les figures III-13 à III-17, un exemple des courbes $\ln(e_n/T^2) = f(1/T)$ à partir desquelles nous pouvons déduire le niveau énergétique et la section d'émission

Epiloxienne	17	18	38	39	47
ΔT (°K)	90-110		89-108		94-112
$E_c - E_T$ (eV)	0.099		0.093		0.1
N_T (cm ⁻³)	$5.8 \cdot 10^{14}$		$9 \cdot 10^{13}$		$1 \cdot 10^{14}$
G_{Na} (cm ²)	$5.5 \cdot 10^{-19}$		$2 \cdot 10^{-19}$		$5.3 \cdot 10^{-19}$
ΔT (°K)		83-115		99-123	
$E_c - E_T$ (eV)		0.17		0.19	
N_T (cm ⁻³)		$1.7 \cdot 10^{14}$		$2 \cdot 10^{14}$	
G_{Na} (cm ²)		$1.2 \cdot 10^{-18}$		$3.3 \cdot 10^{-18}$	
ΔT (°K)		140-170	163-167	150-173	135-165
$E_c - E_T$ (eV)		0.135	0.134	0.152	0.13
N_T (cm ⁻³)		$2 \cdot 10^{13}$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$6.7 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{14}$
G_{Na} (cm ²)		$2.3 \cdot 10^{-20}$	$6.4 \cdot 10^{-20}$	$6.5 \cdot 10^{-20}$	$3.7 \cdot 10^{-20}$
ΔT (°K)	203-240	196-246		183-235	199-240
$E_c - E_T$ (eV)	0.49	0.5		0.5	0.44
N_T (cm ⁻³)	10^{15}	$2.6 \cdot 10^{14}$		$5.2 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{14}$
G_{Na} (cm ²)	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$3.8 \cdot 10^{-13}$		$3.6 \cdot 10^{-13}$	$1.2 \cdot 10^{-14}$
ΔT (°K)	250-280	252-306	244-270	270-290	246-296
$E_c - E_T$ (eV)	0.34	0.35	0.34	0.37	0.35
N_T (cm ⁻³)	$7.9 \cdot 10^{14}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$	$4.1 \cdot 10^{13}$	$2.4 \cdot 10^{14}$
G_{Na} (cm ²)	$3.9 \cdot 10^{-18}$	$4.9 \cdot 10^{-18}$	10^{-20}	$2 \cdot 10^{-19}$	$9.6 \cdot 10^{-18}$

TABIEAU III-5

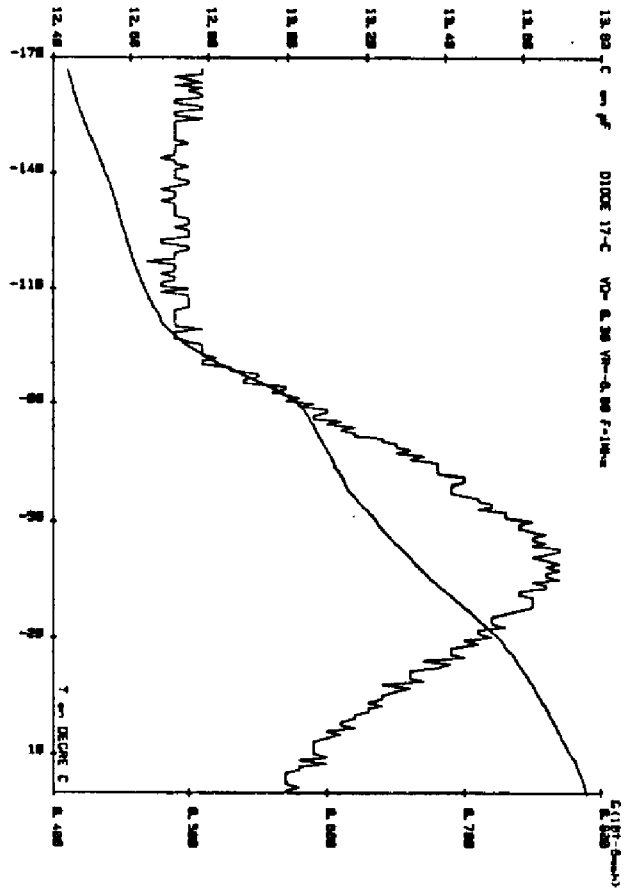


Figure III-12

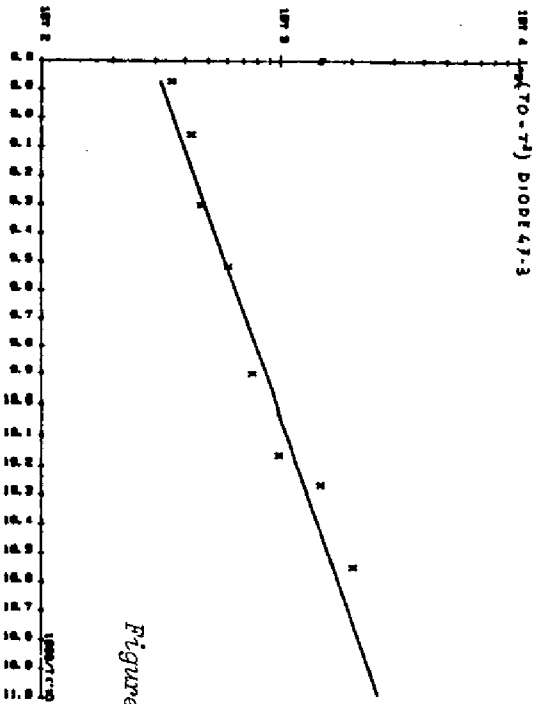


Figure III-13

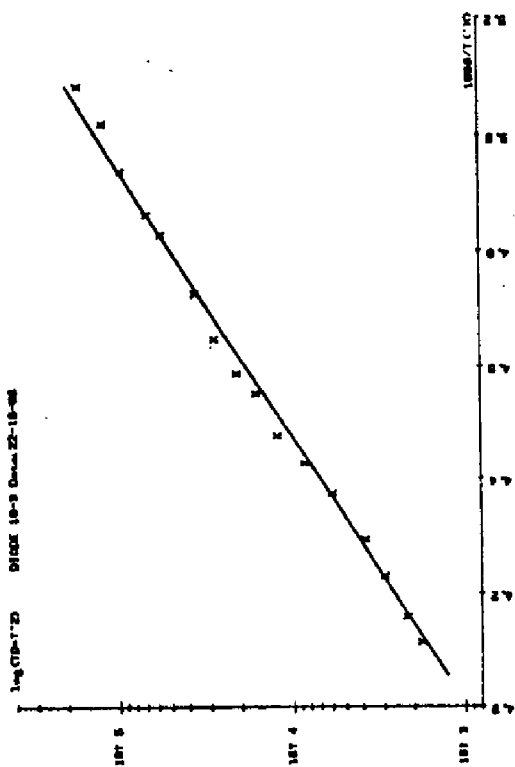


Figure III-16

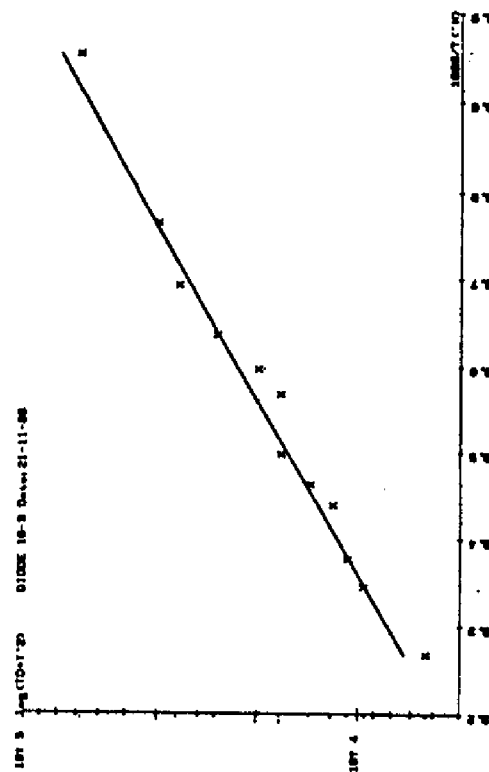


Figure III-17

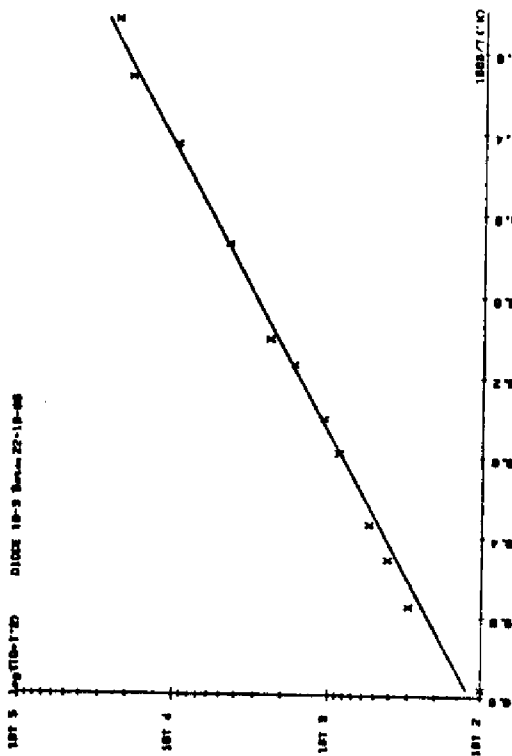


Figure III-14

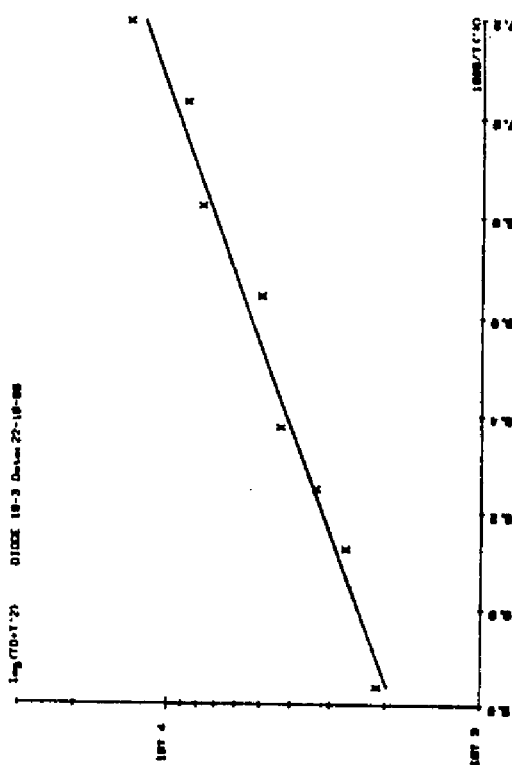


Figure III-15

Sur le tableau III-5, nous avons regroupé les caractéristiques de ces pièges pour le cas de chacune des 5 diodes testées.

Une de nos diodes a été aussi caractérisée par ailleurs (■), et les résultats obtenus sont reportés sur le tableau III-6.

Nous pouvons constater que trois de ces niveaux correspondent assez bien à trois de ceux que nous avons mis en évidence (F_1 , F_2 et F_3). Le quatrième qui se situerait au point de vue température de stimulation entre F_3 et F_4 , ne correspond à aucun des nôtres, son niveau d'énergie peut être rapproché de celui du niveau M_6 trouvé par Lang ainsi que par Ploog et al [40].

Il faut noter que la manipulation utilisée, diffère de la notre par le traitement des résultats : la constante de temps est déduite de la représentation en coordonnées logarithmiques du transitoire de capacité, et non de la pente à l'origine de ce transitoire.

Ceci implique que pour une gamme de température donnée, il peut y avoir un désaccord entre les deux résultats, lorsque deux centres profonds ont leurs gammes de température de stimulation thermique superposées en partie, voire entièrement. A ce moment là, le transitoire de capacité mesuré, correspond à la somme des transitoires de chaque piège. Si les deux centres profonds ont un taux d'émission e_n du même ordre de grandeur, seul un traitement numérique permettra de les séparer.

(■) E. Calleja et J. Piqueras. Université Autonome de Madrid.

Par contre si l'un des centres profonds a un taux d'émission plus élevé que l'autre, le début du transitoire sera l'image du plus rapide, et la fin du transitoire celle du plus lent.

Dans ce cas notre exploitation des résultats nous permet de caractériser le plus rapide, et l'autre permettra de voir le plus lent.

Si nous faisons le bilan des pièges qui ont pu être mis en évidence sur nos couches, nous pouvons dire qu'ils sont au nombre de 6. En les comparant à ceux de Lang, nous pouvons en conclure que :

$$F_0 = M_0$$

$$F_1 = M_1$$

$$F_3 = M_4$$

En ce qui concerne F_2 et F_4 , ils ne présentent pas de caractéristiques, qui permettent de les rapprocher d'un des pièges publiés dans la littérature à ce jour.

En ce qui concerne la nature physique de ces centres profonds, nous ne pouvons que formuler des hypothèses.

Si nous observons les figures III-18 et 19 qui représentent la concentration des différents niveaux pièges en fonction du nombre d'épitaxies réalisées après ouverture du bâti, ainsi que la concentration totale de ces pièges, nous constatons que ces concentrations tendent à diminuer quand le nombre d'épitaxies après ouverture du bâti croît.

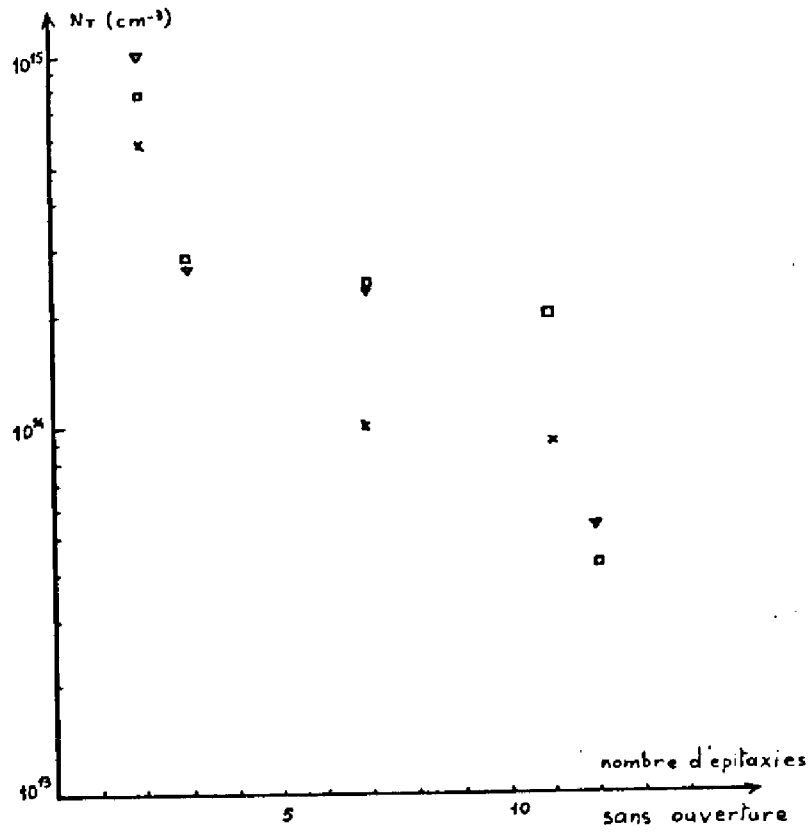


Figure III-18

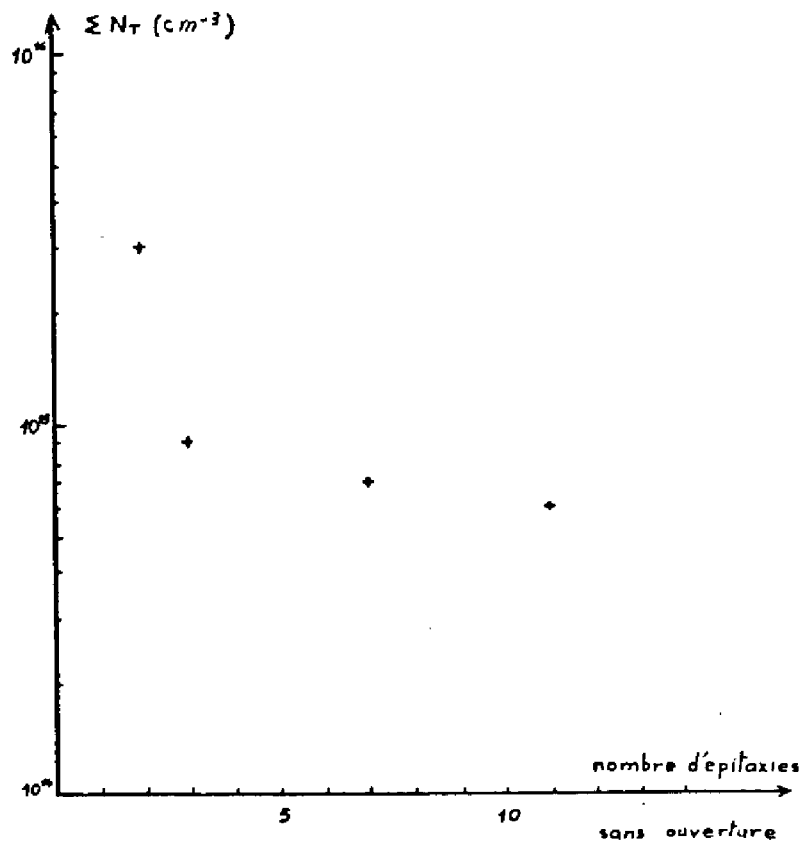


Figure III-19

Ceci va dans le sens d'associer les niveaux F_0 , F_3 et F_4 à des impuretés chimiques, ou à des complexes incluant ces impuretés, comme les conclusions de Lang le suggèrent.

En ce qui concerne le niveau F_1 , sa présence est moins régulière dans nos couches et en tout cas dans les dernières couches, nous constatons une concentration très faible.

Sur la figure III-20, nous avons tracé la concentration N_T en fonction de N_A pour le niveau F_2 . Bien que le nombre d'échantillons caractérisé ne soit pas très élevé, il semblerait toutefois que la concentration N_T augmente avec N_A .

Il peut s'agir d'un produit de dégazage de la cellule Ge. En tout cas, des mesures effectuées sur des diodes plus fortement dopées n'ont pas permis de conclure quant à la corrélation concentration de dopant - concentration du centre F_2 .

III.2.2. - Matériau P

a - Résultats publiés

Les travaux de caractérisation de centres profonds sur matériau de type P, obtenu par épitaxie par jets moléculaires, sont encore plus rares que sur le matériau N. A notre connaissance, seuls Mitonneau et al [68] ont effectué un travail sur ce thème. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau III-7.

Mitonneau attribuerait le niveau L 8 au fer, quant au niveau L 7, il faut remarquer les caractéristiques assez proches d'un niveau obtenu par irradiation électronique à partir d'un matériau obtenu par épitaxie en phase liquide.

$E_c - E_T$ (ev)	σ_{na} (cm^2)	N_T (cm^{-3})
0.16	$2.2 \cdot 10^{-16}$	$4.8 \cdot 10^{14}$
0.2	$3 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{13}$
0.47	$4.8 \cdot 10^{-14}$	$1.2 \cdot 10^{15}$
0.66	$1.8 \cdot 10^{-13}$	$3.6 \cdot 10^{14}$

TABLEAU III-6

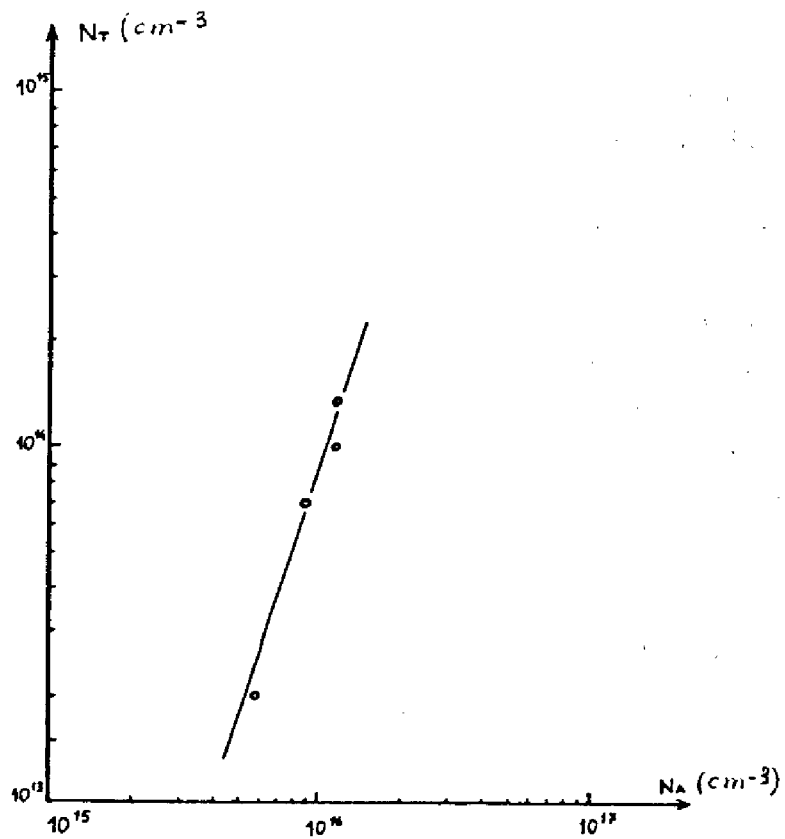


Figure III-20

b - Résultats obtenus sur nos couches épitaxiées
de type P.

Le caractère P des couches que nous avons réalisées, n'est pas lié à un dopage volontaire, mais au dopage résiduel.

La caractérisation de ces couches est illustrée en premier lieu par les figures III-21 et III-22, obtenues à partir de la manipulation de T.S.C.A.P.

Sur ces figures nous pouvons voir très nettement un échelon de capacité qui correspond à un piège à minoritaires.

La caractérisation de ce niveau par transitoires isothermes de capacité (figure III-23), nous a permis de déterminer un niveau énergétique $E_c - E_T = 0.49 \text{ eV}$ et une section d'émission $\sigma_{n_0} = 35 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$. Si nous comparons ces caractéristiques à celles des pièges trouvés sur matériau N, nous constatons qu'elles sont pratiquement identiques à celles de F_3 . Nous pouvons donc en conclure qu'il s'agit du même centre profond. Ce résultat confirme, pour le niveau F_3 , la conclusion tirée sur l'origine de F_0 , F_1 et F_3 : ces niveaux ne sont pas liés au dopant, mais à des impuretés ou à des complexes impureté-défauts, dont la concentration n'est affectée que par la propreté générale du bâti.

En dehors de ce piège à minoritaires, la figure III-22 fait apparaître deux autres pièges à majoritaires. Nous les avons caractérisés par la manipulation de transitoires isothermes de capacité. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Pour celui dont la température de stimulation thermique se situe autour de -140°C , nous trouvons : $E_T - E_C = 0.3 \text{ eV}$ et $\sigma_{n_0} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$.

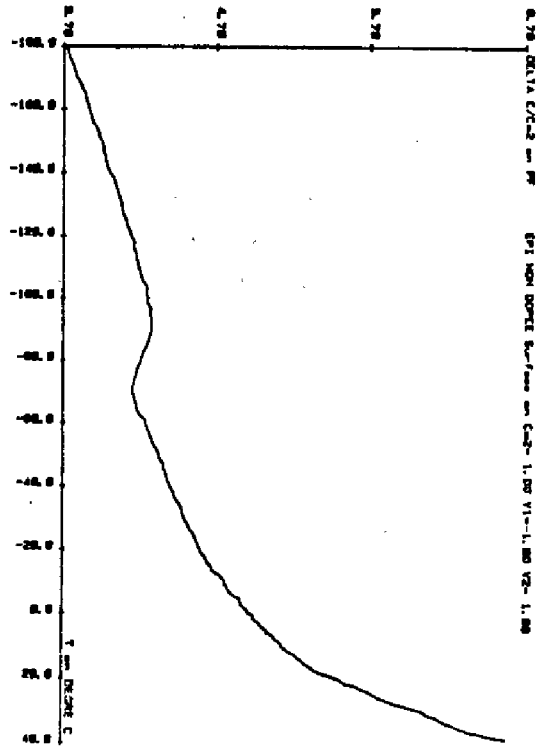


Figure III-21

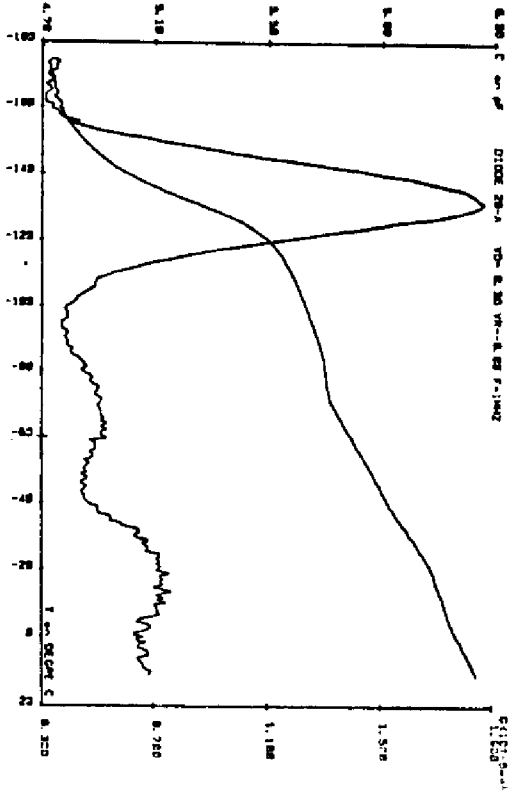


Figure III-22

Norm	$E_F - E_C$ (eV)	σ_{Po} (cm^{-2})
L7	0.35	$6.4 \cdot 10^{-5}$
L8	0.52	$3.5 \cdot 10^{-16}$

TABIEAU III-7 68

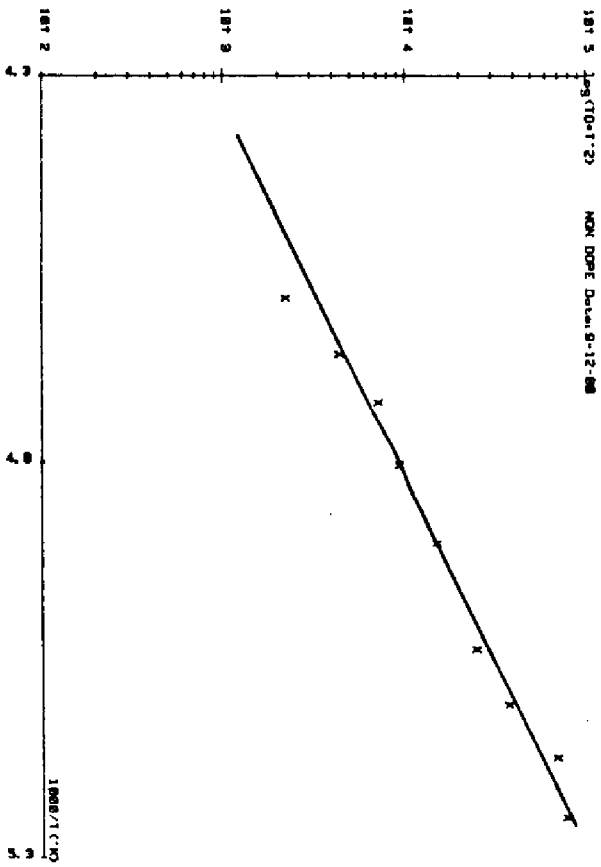


Figure III-23

- Pour celui dont la température de stimulation thermique se situe autour de -20°C , nous trouvons : $E_T - E_C = 0,47 \text{ eV}$ et $\sigma_{\text{pa}} = 6.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Nous pouvons rapprocher les caractéristiques de ce dernier de celles du niveau L8 donné par Mitonneau [68] . Le nombre de diodes caractérisées est trop faible pour que des conclusions plus précises puissent être tirées à ce stade.

*

■

■

Dans ce chapitre , nous avons d'abord présenté deux manipulations que nous avons mis au point, pour la caractérisation des centres profonds. Ces manipulations permettent, soit une exploration rapide d'un dispositif, soit une détermination précise des caractéristiques d'un centre profond donné.

Elles ont été choisies pour la facilité de mise en oeuvre et d'exploitation des résultats.

Nous avons utilisé ces méthodes pour caractériser les centres profonds existant dans les couches d'AsGa : Ge de type N, et les couches de type P non intentionnellement dopées.

Trois centres profonds ont pu être identifiés à ceux reportés dans la littérature. En ce qui concerne leur origine, nos résultats n'ont pu que confirmer qu'il s'agit de centres liés à des impuretés chimiques ou à des complexes impureté-défaut. Ces impuretés sont introduites dans le bâti lors de l'ouverture, et lors du chargement du substrat.

Une identification plus précise n'est pas possible avec les résultats disponibles, ce n'est que l'accumulation de résultats qui permettra de le faire. Cependant, du point de vue pratique pour la technologie, les résultats présentés montrent, quantitativement, l'importance du système d'introduction du substrat, des remises à l'air, et des conditions générales de propreté du système d'épitaxie.

CONCLUSION

=====

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons décrit le principe et la mise en oeuvre expérimentale de l'épitaxie par jets moléculaires. Nous avons ensuite détaillé les divers aspects du processus. Ces différentes considérations nous ont permis de faire ressortir deux aspect importants. :

- d'une part il s'agit d'une technologie qui dispose de moyens de contrôle et d'analyse "in situ", qui n'existent pas dans d'autres types d'épitaxies (V.P.E., L.P.E...) . Ceci permet d'avoir une vue plus microscopique de divers aspects de la croissance cristalline, et d'effectuer un suivi très poussé des conditions technologiques.
- d'autre part c'est une technologie disposant de caractéristiques propres originales (faible vitesse de croissance, basse température...), qui laissent entrevoir des possibilités supérieures aux autres technologies, pour la réalisation de dispositifs basés sur des couches ou des interfaces extrêmement minces.

Dans les chapitres 2 et 3 nous avons présenté l'objet principal de notre travail.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté tout d'abord un système de mesures de résistivité et de tension de Hall que nous avons mis au point. Ce système complètement automatique, a permis de suivre et de guider la mise au point de la technologie. Quelques uns des résultats obtenus ont été présentés ensuite, dans la deuxième partie de ce second chapitre. Il s'agit des caractéristiques électriques des couches d'AsGa : Ge de type N. Nous avons comparé ces résultats à ceux publiés par ailleurs concernant le même dopant, mais aussi le Silicium et l'Etain. Nous avons montré que par un choix convenable des conditions de croissance, des caractéristiques électriques tout à fait satisfaisantes peuvent être obtenues.

Le caractère amphotère marqué du Germanium dans l'AsGa a été mis à profit pour, à travers d'une étude détaillée de l'influence des conditions technologiques sur le taux de compensation, accéder aux concentrations de lacunes Gallium et Arsenic pendant la croissance. Un calcul théorique sur les bases de l'équilibre chimique a donné des résultats montrant un accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux, ce qui nous a permis de confirmer la validité de l'approche analytique proposée.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressés aux centres profonds. Nous avons d'abord décrit les méthodes de caractérisation utilisées, et nous avons ensuite donné le catalogue des centres profonds que nous avons détecté dans nos couches. Une bonne partie de ces centres ont déjà été détectés et publiés dans la littérature où une diminution de leur concentration avait été observée dans les systèmes d'épitaxie construits en évitant les sources de pollution. Nous avons mis en évidence, que pour un système donné, le point important est d'éviter les remises à l'air, et incite donc à perfectionner le système d'introduction du substrat et la fiabilité de l'ensemble.

En conclusion, notre travail apporte, au plan général des moyens de caractérisation électrique, des systèmes de mesure où l'automatisation de l'acquisition et du traitement des données a été poussé aussi loin que possible. Un suivi de la technologie à faible temps de réponse devient ainsi possible pour des chercheurs dont l'intérêt n'est pas dans la métrologie.

Au plan de l'épitaxie d'AsGa par la technique des jets moléculaires, notre travail a surtout porté sur les couches de type N obtenues par un dopage au Germanium.

Outre les résultats évoqués plus haut, en ce qui concerne les caractéristiques électriques "brutes" notre travail sur les relations entre conditions expérimentales et taux de compensation et l'explication théorique avancée, permet de considérer d'un point de vue nouveau et quantitatif, dans cette technologie, un aspect important tel que les concentrations de défauts natifs pendant la croissance.

Enfin, les résultats présentés en ce qui concerne les centres profonds ne peuvent pas prétendre à une conclusion aussi précise. Une accumulation de résultats dans le temps, obtenus au cours de l'activité "normale" du système d'épitaxie, devrait permettre d'avancer de façon plus quantitative et d'affiner les tendances observées.

*

*

*

BIBLIOGRAPHIE



ARTICLES DE SYNTHESE

C.T. FOXON

Acta Electronica, 16,4 (1973)

A.Y. CHO et J.R. ARTHUR

Progress in Solid-State Chemistry Vol 10, part 3, p. 157-191
Pergamon Press (1975)

J. MASSIES, P. ETIENNE et N.T. LINH

Revue Technique Thomson C.S.F., Vol 8 n°1 Mars (1976)

LL. CHANG et R. LUDEKE

Epitaxial Growth. Part A p.37 Academic press, édité par J.W.MATTEWS (1975)

R.F.C. FARROW Crystal growth and matériaux, édité par

E. KALDIS et H.J. SCHEEL, North-Holland publishing company (1977)

E. LUSCHER

Solid state technology, p 43 (1977)

A.Y. CHO

J. Vac. SCI. technol. 16 (2) p.275 (1979)

K. PLOOG Crystals 3 III -V Semiconductors

Springer-verlag Berlin Heidelberg New-York (1980)

Molecular beam epitaxy BRIAN R. PAMPLIM

Pergamon Press (1980)

- [1] B. DELHOMME
These de Docteur-ingenieur n° 293 - Université Claude Bernard
Lyon (1978)
- [2] B.B. DAYTON
1956 Vacuum Symposium Transactions, Committee on Vacuum Techniques,
Boston pp. 5-11
- [3] A.Y. CHO et K.Y. CHENG
Appl. Phys. Lett. 38 (5), (1981)
- [4] N. CABRERA
Discussions Faraday Society, 28, 16 (1959)
- [5] F.O. GOODMAN
Phys. Chem. Solids 23, 1269 (1962) ; 24, 1451 (1963)
- [6] J.H. Mc FEE
Ph. D. Thesis, Carnegie institute of technologie, (1960)
- [7] J.E. LENNARD-JONES
Proc. Roy. Soc. London, A163, 127 (1937)
- [8] J.R. ARTHUR
J. Appl. Phys. 39 (1968) pp 4032-34

- [9] J.R. ARTHUR
Surf. Sci. 43 (1974) pp. 449-61
- [10] C.T. FOXON, B.A. JOYCE
Surf. Sci., 50, (1975), pp. 434-50
- [11] M. ILEGUEMS et R. DINGLE GaAs Related Compounds : 1974
Symp. Proc. pl inst. of Phys. London (1975)
- [12] C.T. FOXON
Acta Electronica, 21,2, (1978), pp 139-150
- [13] C.T. FOXON, M.R. BOUDRY et B.A. JOYCE
Surf. Sci. 44, (1974) pp. 69-92
- [14] J.H. NEAVE et B.A. JOYCE
J. Crystal Growth 44, (1978) pp. 387-397
- [15] L.L. CHANG, L. ESAKI, W.E. HOWARD, R. LUDEKE et G. SCHULL
J. Cac. Sci. Technol., Vol 10, n° 5, (1973) pp 655-662
- [16] A.Y. CHO
J. Appl. Phys. 42, (1971), pp. 2074-81

- [17] C.E.C. WOOD et B.A. JOYCE
J. Appl. Phys. 49,4854 (1978)
- [18] F. ALEXANDRE, C. RAISIN, M.I. ABDALLA, A.BRENAC et J.M. MASSON
J Appl. Phys. (1980)
- [19] C.E.C. WOOD
Appl. Phys. Lett. 33, n° 8 (1978)
- [20] M. ILEGUEMS
J.Appl. Phys., Vol 48, n°3 (1977) pp. 1278-87
- [21] M. ILEGUEMS, R. DINGLE, L.W. RUPP
J. Appl. Phys., Vol 46 pp. 3059 (1975)
- [22] M. NAGANUMA et K. TAKAHASHI
Appl. Phys. Lett. Vol 27, n° 6 (1975)
- [23] G. LAURENCE, B.A. JOYCE, C.T. FOXON
Surf. Sci. Vol 68 (1977) pp. 190-203
- [24] K. PLOOG, A. FISCHER, H. KUNZEL
Appl. Phys. 18,353 (1979)
- [25] M.C. CASEY et M.B. PANISH
"Heterostructures Lasers", Part B, p. 139 Academic
Press, New-York (1978)

- [26] R. HECKINGBOTTOM, C.J. TODD et G.J. DAVIES
J. Electrochem. Soc., Vol 127, n°2 pp. 444-450 (1980)
- [27] A.Y. CHO et J.R. ARTHUR "Progres in solid state chemistry"
Vol 10, Part 3, pp 157-191, Pergamon Press (1975)
- [28] L.L. CHANG, L. ESAKI, W.E. HOWARD, R. LUDECKE et G. SHUL
J. Vac. Sci. Technol. Vol 10, n° 5 p. 655 (1973)
- [29] J.H. NEAVE et B.A. JOYCE
J. Cryst. Growth, 43, pp. 204-208 (1978)
- [30] A.Y. CHO, I. HAYASHI
Metall. Trans. 2, 777, (1971)
- [31] A.Y. CHO et M.B. PANISH
J. Appl. Phys. 43, 5118 (1972)
- [32] L.J. VAN DER PAUW
Philips Research Reports 13, pp. 1-9 (1958)
- [33] M.A. GREEN et M.W. GUNN
Solid-state electrom. Vol. 14 pp. 1167-1177 (1971)
- [34] M.A. GREEN et M.W. GUNN
Solid state electron. Vol 15 pp. 577-585 (1972)

- [35] R. CHWANG, B.J. SMITH et J.R. CROWELL
Solid state electron. Vol 17 pp 1217-1227 (1974)
- [36] P.M. HEMENGER
Rev. Sci. instrum. Vol 44, n°26 pp. 690-700 (1973)
- [37] D.L. RODE et S. KNIGHT
Phys. Rev. B3, 2534 (1971)
- C.M. WOLFE, G.E. STILLMAN et W.I. LINDLEY
J. Appl. Phys. 41, p. 504 (1970)
- [38] H. KUNZEL, A. FISCHER et K. PLOOG
Appl. Phys. Vol 22, n° 1 p. 23 (1980)
- [39] K. PLOOG, A. FISCHER et H. KUNZEL
J. Vac. Sci. Technol. 15,255 (1978)
- [40] K. PLOOG, A. FISCHER et H. KUNZEL
J. Electrochem. Soc. Vol. 128, n°2 (1981)
- [41] C.E.C. WOOD, G. METZE, J. BERRY et L.F. EASTMAN
J. Appl. Phys., 51, p. 383 (1980)
- [42] C.E.C. WOOD, J. WOODCOCK et J.J. HARRIS
Inst. Phys. Conf. Ser n° 45 Chapter 1 p. 28 (1979)

- [43] R. HECKINGBOTTOM et G.J. DAVIES
J. Crystal Growth 50, pp. 644-647 (1980)
- [44] F.A. KROGER "Chemistry of imperfect crystals"
North Holland, p. 704 (1964)
- [45] J.A. VAN VECHTEN
J. Electrochem. Soc. 122 : 423 (1975)
- [46] R.M. LOGAN et D.T.J. HURLE
J. Physc. Chem. Solids. Vol 32 pp. 1739-1753 (1971)
- [47] H.R. POTTS et G.L. PEARSON
J. Appl. Phys. 37, 2098 (1966)
- [48] B.K. CHAKRAVERTY et R.W. DREYFUS
J. Appl. Phys. 37, 631 (1966)
- [49] E. MUNOZ, W.L. SNYDER et J.L. MOLL
Appl. Phys. Lett. 16, 262 (1970)
- [50] R.A. SWALIM
J. Phys. Chem. Solids 18, 290 (1961)
- [51] K.H. BENNEMANN
Phys. Rev. 137 A, 1497 (1965)

- [52] D.T.J. HURLE
J. Phys. Chem. Solids Vol 40, pp. 613-626 (1979)
- [53] M.B. PANISH et H.C. CASEY JR.
J. Appl. Phys. 40,163 (1969)
- [54] R.N. HALL et J.H. RACETTE
J. Appl. Phys. 35, 379 (1964)
- [55] K. WEISER
J. Phys. Chem. Solids Vol 7, pp. 118-126 (1958)
- [56] R.K. WILLARDSON AND A.C. BEER "Semiconductors an Semimetals"
Vol. 4, Academic Press (1968)
- [57] C. KITTEL "Introduction to solid state Physics"
John Wiley and Sons (1971)
- [58] I. TERAMOTO
J. Phys. Chem. Solids. Vol 33, pp. 2089-2099 (1972)
- [59] F.A. TRUMBORE, C.R. ISEMBERQ et E.M. PORBANSKY
J. Phys. Chem. Solids, 9, 60 (1958)
- [60] G. BROUWER
Philips Res. Rep. 9,366 (1954)

- [61] HUGGINS, BUBE, ROBERTS "Annual review of materials science"
Vol. 13, n° 7, p. 191 (1977)
- [62] G.M. MARTIN, A. MITONNEAU, A. MIRCEA
Electron. Letters Vol 13, n° 7 , p. 191 (1977)
- [63] G. VINCENT, D. BOIS et P. PINARD
J. Appl. Physics, Vol. 46 n° 12 , Dec. (1975)
- [64] M. BLEICHER et E. LANGE
Solid state electronics, Vol 16, pp. 375-380 (1973)
- [65] D.V. LANG, A.Y. CHO, A.C. GOSSARD, M. ILEGUEMS, W. WIEGMANN
J. Appl. Phys. Vol.47n°6 (1976°)
- [66] J.H. NEAVE, P. BLOOD et B.A. JOYCE
Appl. Phys. Lett. 36(4) (1980)
- [67] G. WEIMANN
Phys. stat. sol. (a) K 173 (1979)
- [68] A. MITONNEAU, GM. MARTIN et A. MIRCEA
Electron. Letters. Vol 13 n° 22 p. 666 (1977)

TABLE DES MATIERES



	Page
LISTE DES SYMBOLES	
INTRODUCTION GENERALE	
CHAPITRE I - L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES	4
I.1 - Principe de l'épitaxie par jets moléculaires	5
I.2 - Système d'épitaxie par jets moléculaires	7
I.3 - Introduction aux divers aspects de la croissance	8
I.3.1. Influence de la géométrie du système	
I.3.2. Mécanismes de croissance	
I.3.3. Aspects cristallographiques et modes de croissance	
I.4 - Les impuretés en épitaxie par jets moléculaires de l'AsGa	24
I.4.1. Dopants N	
I.4.2. Dopants P	
I.5 - Incorporation des dopants	28
I.6 - Le déroulement du processus et son contrôle	32
I.6.1. Préparation du substrat	
I.6.2. Vitesse de croissance	
I.6.3. Mode de croissance	
I.6.4. Dopage.	

CHAPITRE II - LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES COUCHES D'AsGa:Ge ETUDE DE L'INCORPORATION DU GERMANIUM DANS L'AsGa.	39
II.1 - Mise au point d'un banc automatique de mesure de resistivité et de coefficient de Hall par la méthode de Van der Pauw	40
II.1.1. Rappels sur l'effet Hall	
II.1.2. Méthode de Van der Pauw	
a- Théorie	
b- Mise en oeuvre de la méthode	
II.1.3. Système automatique de mesure.	
II.2 - Caractéristiques de transport des couches d'AsGa:Ge	50
II.2.1. Réalisation expérimentale des échantillons étudiés	
II.2.2. Exploitation des résultats	
II.3 - Taux de compensation des couches d'AsGa dopées avec du Germanium. Influence des paramètres technologiques.	57
II.3.1. Comparaison des résultats expérimentaux de la littérature.	
II.3.2. Approche thermodynamique de l'incorporation du Germanium.	
II.3.3. Les équations pour l'AsGa sans impuretés	
II.3.4. Détermination des constantes d'équilibre	
II.3.5. Introduction du Germanium	
II.3.6. Evaluation des constantes d'équilibre liées à l'introduction du Germanium.	
II.3.7. Solution du système d'équations décrivant l'équilibre des espèces chimiques	
II.3.8. Résultats théoriques	
a - Comparaison avec les résultats expérimentaux	
b - Explication des tendances	

CHAPITRE III - LES CENTRES PROFONDS DANS LES COUCHES D'AsGa:Ge	90
III.1 - Méthodes de caractérisation des centres profonds	95
III.1.1. Caractérisation de centres profonds à partir de la variation avec la fréquence de la conductance et de la capacité stimulées thermiquement.	
a - Théorie	
b - Mise en oeuvre et fonctionnement de la manipulation	
c- Exploitation des mesures.	
III.1.2. Caractérisation de centres profonds à partir de mesures de transitoires isothermes de capacité	105
a - Théorie	
b - Mise en oeuvre et fonctionnement du système de mesure.	
III.2 - Les centres profonds dans l'AsGa obtenu par épitaxie par jets moléculaires.	113
III.2.1. Matériau N	
a - Résultats publiés	
b - Résultats obtenus à partir de nos couches épitaxiées de type N.	

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE