



HAL
open science

**EPVOM des borures B(In)GaAs/GaAs.
Caractérisations optiques de puits quantiques de
BInGaAs/GaAs.**

Philippe Rodriguez

► **To cite this version:**

Philippe Rodriguez. EPVOM des borures B(In)GaAs/GaAs. Caractérisations optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT : . tel-00439956v2

HAL Id: tel-00439956

<https://theses.hal.science/tel-00439956v2>

Submitted on 9 Dec 2009

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.

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie des Matériaux

EPVOM des borures B(In)GaAs/GaAs. Caractérisations optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

présentée et soutenue publiquement le 20 septembre 2007

par

Philippe RODRIGUEZ

Directeurs de thèse : Pr. Philippe MIELE
Pr. Yves MONTEIL

JURY :
Mme Catherine BRU-CHEVALLIER
Mr François ALEXANDRE
Mr Laurent AUVRAY
Mr Philippe MIELE
Mr Yves MONTEIL
Mr Philippe PAPET

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à adresser mes sincères remerciements au professeur Philippe Miele pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces.

Je voudrais ensuite remercier le professeur Yves Monteil qui m'a permis d'intégrer l'équipe couches minces semiconductrices et qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Mme Catherine Bru-Chevallier (LPM - INSA de Lyon) et M. François Alexandre (III-V Lab - Alcatel Thalès) qui ont accepté de rapporter ce travail. Je remercie également le professeur Philippe Papet (LPMC - Montpellier) pour sa participation à mon jury de thèse.

De plus, j'aimerais témoigner ma profonde gratitude à Laurent Auvray qui a encadré cette thèse. Il a été présent pendant les trois années nécessaires à la réalisation de ce travail et a toujours su m'apporter un précieux soutien. Qu'il soit également remercié pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises.

Je remercie également François Cauwet et Laurent Mollet pour leur amitié et l'aide technique qu'ils ont pu m'apporter pour la maintenance du bâti d'EPVOM.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe couches minces semiconductrices pour ces trois années passées à leur côté. Je voudrais adresser un clin d'œil particulier aux stagiaires de Master et aux thésards que j'ai eu la chance côtoyer au cours de ma thèse : Maher Soueidan et Nada Habka, pour leur gentillesse et les cours de libanais qu'ils m'ont dispensés ; Anthony Favier, pour les analyses XPS et Olivier Kim-Hak, pour son humour et son amitié. Un grand merci également à Jacques Dazard pour toutes les heures qu'il a passées à analyser mes échantillons par AFM.

Enfin, je voudrais remercier l'ensemble des membres du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces ainsi que tous les collègues que j'ai côtoyés, aussi bien pour mon travail de recherche que pour mes activités d'enseignement. J'octroie une mention spéciale à David Cornu, Arnaud Brioude, Bérangère Toury, Samuel Bernard, Laurence Bois, Françoise Bosselet, Olivier Marty, Jérôme Andrieux, Sébastien Pruvost et à tous ceux que j'oublie...

Sur un plan plus personnel, j'aimerais remercier mes parents et mes sœurs pour leur soutien tout au long de mon cursus universitaire. Le chemin a été long mais quel bonheur d'arriver au bout ensemble ! MERCI.

J'adresse mes plus tendres pensées à Magali qui m'a supporté pendant ces années de thèse et qui, je l'espère, me supportera encore longtemps...

Enfin, me vient une amicale pensée pour toutes les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer au cours de ces longues années passées à cirer les bancs et les chaises de l'Education Nationale...

A Monsieur Claude Milleret, pour m'avoir inculqué les bases qui m'ont permis de faire ce parcours ;

A Messieurs Marc Comet et Emmanuel Mazzeri, pour m'avoir transmis leur passion pour la chimie.

A Monsieur le professeur Hervé Fuzellier, pour sa confiance et son savoir.

A Monsieur Pierre Terrier et toute sa famille, pour leur amitié et leur soutien.

A Monsieur Mikhael Bechelany, pour son amitié et sa bonne humeur communicative.

Sommaire

Introduction	15
Chapitre 1 : Généralités	21
I : Les semiconducteurs III-V	21
II : L'épitaxie des semiconducteurs III-V	24
1. Généralités sur l'épitaxie	24
a) Accord et désaccord de maille	24
b) Epaisseur critique pour la relaxation plastique	26
2. L'EPVOM.....	27
a) Généralités sur l'EPVOM	27
b) Mécanismes de croissance en EPVOM.....	29
III : Modes de croissance	32
1. Généralités et définitions sur la croissance épitaxiale	32
2. Croissance bidimensionnelle et tridimensionnelle	34
3. Mécanismes de croissance 2D.....	35
a) Germination et croissance.....	35
b) Croissance par avancée de marches sur une surface vicinale	36
IV : L'émission à 1,3 μm	40
1. Généralités sur les fibres optiques.....	40
2. Les matériaux semiconducteurs destinés aux télécommunications	41
a) Introduction.....	41
b) La filière InP.....	42
c) La filière GaAs.....	44
d) Conclusion	49
Conclusion du chapitre 1	50
Bibliographie du chapitre 1	51

Chapitre 2 : Les borures B(In)GaAs	59
I : Historique : synthèse et propriétés de BAs	59
1. Introduction	59
2. Synthèse et propriétés de BAs	60
3. Conclusions	62
II : Intérêt de l'incorporation de bore dans (In)GaAs	63
III : Elaboration des alliages BGaAs et BInGaAs	66
1. Alliages BAs-GaAs et dopage de GaAs par le bore	66
2. Croissance des alliages $B_xGa_{1-x}As$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}As$	68
a) Différentes techniques d'épitaxie employées	68
b) Croissance de BGaAs et de BInGaAs par EPVOM	69
IV : Energie de bande interdite et propriétés optiques des couches de B(In)GaAs	73
1. Energie de bande interdite des alliages B(In)GaAs	73
2. Propriétés optiques des alliages B(In)GaAs/GaAs	76
V : Dopage et propriétés électriques des alliages BInGaAs : Application à l'élaboration de cellules solaires	79
Conclusions du chapitre 2	81
Bibliographie du chapitre 2	83

Chapitre 3 : Croissance de BGaAs 89

I : Description du bâti d'EPVOM utilisé pour la croissance des couches épitaxiales	89
1. La chambre de croissance	90
2. Le système de distribution des gaz	92
3. Le système de sécurité et de retraitement des gaz.....	92
II : Conditions de croissance des couches de BGaAs.....	93
1. Choix et mise en œuvre des précurseurs	93
a) Choix des précurseurs pour la croissance de B(In)GaAs	93
b) Mise en œuvre des précurseurs.....	94
2. Elaboration des couches de BGaAs/GaAs	95
a) Conditions de croissance	95
b) Recuit et couche tampon.....	96
c) Procédure de croissance des couches de BGaAs/GaAs.....	98
d) Définitions	99
e) Conditions générales de croissance des couches de BGaAs/GaAs.....	100
III : Influence des paramètres de croissance sur l'incorporation du bore et sur le mode de croissance des couches de BGaAs/GaAs	101
1. Influence du rapport V/III	102
a) Morphologie de surface des couches.....	102
b) Incorporation du bore	104
2. Influence du flux de diborane	108
a) Incorporation du bore	108
b) Etude par XPS de l'enrichissement en bore de la surface des couches de BGaAs/GaAs	113
c) Influence du flux de diborane sur la morphologie de surface et le mode de croissance des couches.....	119
3. Influence du flux de TEG	125
4. Influence de la température de croissance.....	131
a) Incorporation du bore	131
b) Intérêt des basses températures de croissance	135
5. Influence de la position du substrat	137
Conclusions du chapitre 3.....	139
Bibliographie du chapitre 3	142

Chapitre 4 : Croissance de BInGaAs et propriétés optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.....147

I : Croissance des couches de BInGaAs/GaAs	147
1. Procédure de croissance des couches de BInGaAs.....	147
2. Conditions d'élaboration des couches de BInGaAs	148
3. Détermination de la composition des couches «épaisses» de BInGaAs.....	151
a) Estimation de la composition des couches.....	151
b) Influence de la position du substrat sur la composition des couches	154
4. Influence des paramètres de croissance sur la composition des couches de BInGaAs	155
a) Influence du flux de diborane	155
b) Influence de la température de croissance.....	160
5. Etude de la morphologie de surface et du mode de croissance de couches « fines » de BInGaAs/GaAs	163
a) Influence de la température de croissance.....	163
b) Influence de l'épaisseur des couches.....	165
6. Conclusions sur la croissance de BInGaAs/GaAs	167
II : Elaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.....	168
1. Généralités sur les puits quantiques de BInGaAs/GaAs.....	169
2. Procédure de croissance des puits quantiques.....	170
3. Conditions de dépôt des puits quantiques de BInGaAs/GaAs.....	171
4. Caractérisation structurale des puits quantique de BInGaAs/GaAs.....	173
III : Etude optique des puits quantiques de BInGaAs/GaAs	177
1. Caractérisations par photoluminescence de couches de B(In)GaAs	177
a) Photoluminescence à 300 K	177
b) Photoluminescence à 12 K.....	181
2. Etude optique des puits quantiques de BInGaAs/GaAs	184
a) Photoluminescence à 300 K	184
b) Photoluminescence à 12 K et en température	192
c) Perspectives envisagées pour l'étude et l'optimisation des propriétés optiques des puits quantiques.....	204
Conclusions du chapitre 4.....	206
Bibliographie du chapitre 4.....	209
Conclusion	215
Annexes	223
Détermination expérimentale du désaccord de maille par DRX.....	223

Introduction

Introduction

Depuis la découverte du transistor en 1948, les semiconducteurs sont devenus partie intégrante de notre vie. On les trouve dans les ordinateurs, les systèmes de télécommunication, les automobiles, les trains, les avions, les cartes bancaires, les jouets...

Certains sont utilisés pour leurs propriétés électriques (microélectronique), d'autres pour leurs propriétés optiques (optoélectronique). Les semiconducteurs III-V, dont les composés les plus connus sont l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphore d'indium (InP), ont été principalement étudiés pour leurs propriétés optiques. Ils sont notamment utilisés pour la fabrication de dispositifs fonctionnant dans le proche infrarouge tels que les diodes lasers. Ce sont des matériaux de choix pour l'élaboration de lasers ou de détecteurs opérant à des longueurs d'onde de 1,3 ou de 1,55 μm . C'est à ces longueurs d'onde que fonctionnent les dispositifs optoélectroniques utilisés pour les télécommunications, à moyenne ou longue distance, via les réseaux de fibres optiques.

La filière actuelle de fabrication de dispositifs émettant (ou détectant) à 1,3 μm utilise les matériaux InGaAsP ou AlGaInAs, épitaxiés sur substrats d'InP. Depuis le milieu des années 90, des recherches sont conduites pour développer une filière alternative sur substrat de GaAs, plus économique et permettant des gains de performances. Cette filière est encore exploratoire, mais le quaternaire InGaAsN s'impose depuis peu comme une voie possible pour la réalisation de lasers (de type VCSEL) émettant à 1,3 μm sur substrat de GaAs.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux pour réaliser l'émission à 1,3 μm sur GaAs. Nous avons étudié l'incorporation dans (In)GaAs d'un autre élément léger que l'azote : le bore. En effet, l'insertion d'un faible pourcentage de bore dans des puits quantiques d'InGaAs/GaAs permet de compenser partiellement la contrainte en compression induite par l'incorporation d'indium. Cet effet pourrait permettre l'élaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs avec une teneur en indium suffisante pour atteindre une longueur d'onde d'émission de 1,3 μm .

Ainsi, nous avons élaboré le ternaire BGaAs en tension sur GaAs, le quaternaire BInGaAs en compression sur GaAs ainsi que des puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

La technique de croissance utilisée est l'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM). Les borures B(In)GaAs ont été élaborés à partir du système de précurseurs : diborane (B_2H_6), triméthylindium (TMI), triéthylgallium (TEG) et arsine (AsH_3). Ils ont été épitaxiés sur une surface vicinale de GaAs. Une originalité de ce travail a été l'analyse systématique de la morphologie de surface des couches, à l'échelle nanométrique, par microscopie à force atomique (AFM) afin d'étudier leur mode de croissance.

Dans le **chapitre 1**, nous présenterons quelques généralités sur les caractéristiques des semiconducteurs III-V et sur leur croissance par EPVOM. Puis, nous détaillerons les différents modes de croissance que peut adopter une couche épitaxiale, en nous focalisant sur ceux observés au cours de cette étude. Nous préciserons, en particulier, les mécanismes de croissance 3D qui surviennent lors de l'épitaxie de couches fortement désaccordées, ce qui correspond au cas des couches de BInGaAs élaborées. Enfin, la dernière partie de ce chapitre recensera les différents matériaux envisagés pour réaliser l'émission à $1,3 \mu m$ sur GaAs.

Le **chapitre 2** présentera une synthèse de la bibliographie existant sur les borures B(In)GaAs. Nous nous intéresserons préalablement à l'historique de ces matériaux et en particulier à l'élaboration et aux propriétés du binaire BAs. Nous expliquerons ensuite leur intérêt dans le contexte de l'émission à $1,3 \mu m$ sur GaAs. Nous discuterons enfin les différents travaux réalisés sur l'épitaxie et la caractérisation de ces matériaux.

Au cours du **chapitre 3**, nous présenterons nos résultats expérimentaux concernant la croissance par EPVOM de couches de BGaAs/GaAs. Nous détaillerons en particulier l'influence des différents paramètres de croissance sur la solubilité du bore et sur son rendement d'incorporation dans les couches épitaxiales de BGaAs. Nous montrerons la complexité des interactions chimiques qui se développent, en phase gazeuse, entre le diborane (ou ses espèces dérivées) et les autres précurseurs. Nous analyserons également le mode de croissance adopté par ces couches, en le reliant à leurs conditions d'élaboration.

Enfin, le **chapitre 4** de ce manuscrit sera consacré à la croissance de couches du quaternaire BInGaAs en compression sur GaAs, ainsi qu'à l'élaboration et à l'analyse des propriétés structurales et optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Nous préciserons l'influence de certains paramètres de croissance sur la composition des couches de BInGaAs. Nous montrerons comment l'étude de couches très fines ($e \leq 10$ nm) du quaternaire nous a permis de sélectionner les conditions d'élaboration des puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Dans une dernière partie, nous présenterons une étude détaillée des propriétés optiques de ces puits quantiques par photoluminescence à température ambiante, à basse température et en température. Nous discuterons la nature et les caractéristiques de l'émission de photoluminescence de ces puits, suivant la température de mesure, en nous basant en particulier sur leur caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission.

Chapitre 1 : Généralités

Chapitre 1 : Généralités

I : Les semiconducteurs III-V

Les semiconducteurs III-V sont appelés ainsi car ils sont élaborés à partir d'éléments des colonnes III_a et V_a du tableau périodique. Ces matériaux ne sont pas présents à l'état naturel et peuvent être obtenus sous forme de monocristaux massifs (cas des composés binaires) ou sous forme de couches minces par croissance épitaxiale. Les plus connus sont l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP).

La plupart des semiconducteurs III-V possèdent une structure cristalline cubique de type zinc-blende analogue à la structure diamant. Les éléments V constituent un réseau cubique à faces centrées et les éléments III occupent la moitié des sites tétraédriques (Figure 1). La structure hexagonale de type wurtzite se rencontre surtout pour les nitrures tels que GaN ou AlN.

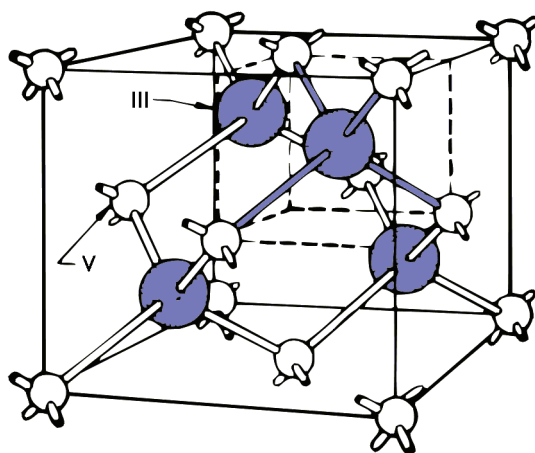


Figure 1 : Structure zinc-blende des semiconducteurs III-V

Une caractéristique importante des semiconducteurs III-V est qu'ils possèdent, le plus souvent, une bande interdite directe, au contraire du silicium ou du germanium qui ont une structure de bande à gap indirect (Figure 2). Dans une structure à gap direct, le maximum de la bande valence (E_v) et le minimum de la bande de conduction (E_c) possèdent la même valeur de k (k étant le vecteur d'onde associé à l'électron défini dans la zone de Brillouin).

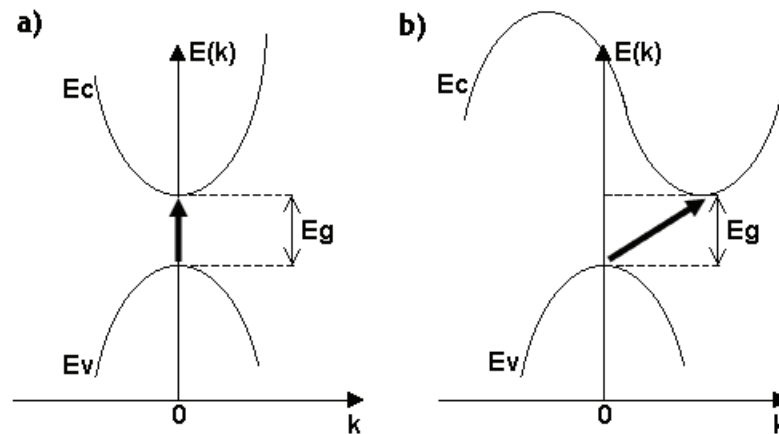


Figure 2 : Différence entre une transition directe (a) et une transition indirecte (b)

Les matériaux à gap direct sont particulièrement bien adaptés pour les applications en optoélectroniques qui mettent à la fois en jeu des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction ou lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). Lorsqu'un semiconducteur est à gap direct, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait à quantité de mouvement constante puisque l'impulsion d'un photon est négligeable devant celle de l'électron. La conservation de l'impulsion est donc automatiquement assurée. De même, un électron de la bande de conduction peut facilement se recombiner avec un trou en émettant un photon d'énergie E_g ; c'est ce que l'on appelle une transition radiative. Ce phénomène est notamment utilisé dans les diodes électroluminescentes et les diodes lasers.

Un autre caractéristique importante des semiconducteurs III-V est la capacité des binaires à se combiner aisément entre eux, ce qui permet l'élaboration de composés ternaires, quaternaires voire quinaires couvrant une large gamme de paramètres cristallins et d'énergies de bande interdite (Figure 3). Cette ingénierie du gap rend théoriquement possible l'utilisation de ces alliages dans des gammes de longueur d'onde étendues.

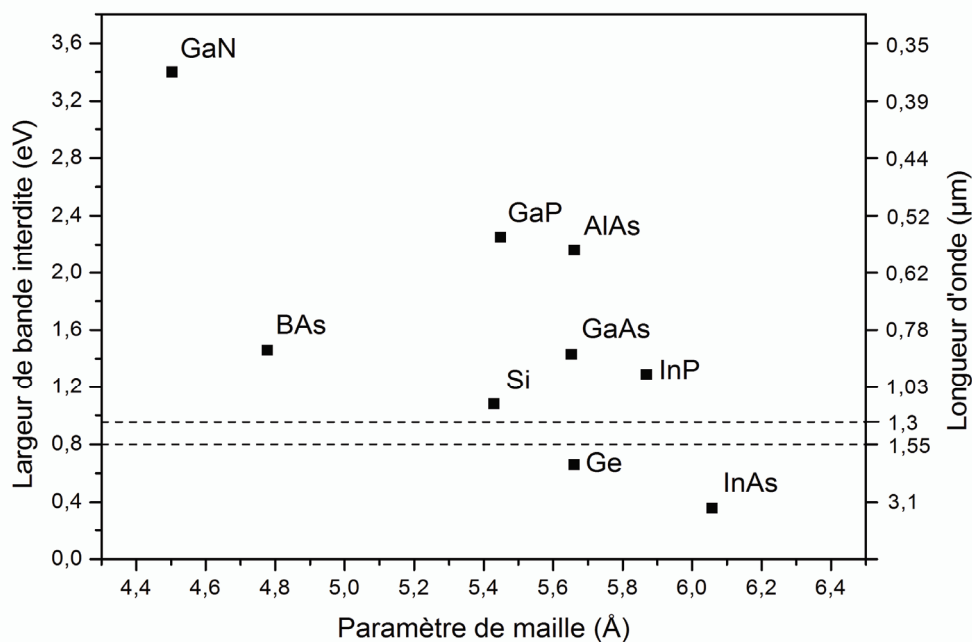


Figure 3 : Energie de bande interdite (et longueur d'onde correspondante) des principaux binaires III-V en fonction de leur paramètre de maille

En pratique, comme les substrats imposent leur paramètre de maille à la couche épitaxiée, seules les couches en parfait accord ou en léger désaccord de maille avec ceux-ci ont une qualité structurale acceptable pour les applications en micro- ou optoélectronique. Une des conséquences est qu'un grand nombre de composants qui pourraient être potentiellement très performants ne peuvent être fabriqués faute de substrat approprié. En conséquence, même si les alliages semiconducteurs III-V peuvent potentiellement couvrir un très large domaine de longueurs d'onde, seuls d'étroits domaines de composition de ces alliages peuvent être exploités, les autres domaines présentant un désaccord de maille trop fort vis à vis des substrats disponibles (GaAs, InP, GaP...).

Le gap direct de la plupart des semiconducteurs III-V fait de ces alliages des matériaux de choix pour une utilisation en optoélectronique. Il existe de nombreux procédés industriels pour la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs) ou de lasers. On utilise de manière tout à fait courante des cellules solaires à base de GaAs pour la fabrication de panneaux solaires destinés à l'alimentation des satellites. La plupart des technologies lasers « rouges » actuelles (CD, DVD) sont basées sur l'utilisation de semiconducteurs III-V et la technologie des lasers « bleus » qui voit le jour actuellement avec l'arrivée des HD-DVD et autres BluRay

est directement liée au développement et aux recherches sur GaN. Enfin, des matériaux tels qu'InGaAs/InP ou InGaAsP sont utilisés dans les télécommunications par fibres optiques respectivement comme détecteur et comme récepteur.

Des hétérostructures à base de GaAs et d'AlGaAs sont utilisées pour la fabrication de dispositifs tels que les transistors bipolaires, les transistors à effet de champ (FETs) ou les transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor).

La plus grande mobilité des électrons dans GaAs par rapport à celle mesurée dans le silicium, permet de développer des dispositifs électroniques plus rapides notamment pour des applications dans le domaine de l'hyperfréquence. Les structures HEMTs (High Electron Mobility Transistors) à base de GaAs ou d'InP permettent de répondre à des applications jusqu'à des fréquences supérieures à 100 GHz.

II : L'épitaxie des semiconducteurs III-V

La croissance de cristaux massifs de semiconducteurs III-V est parfaitement maîtrisée pour certains binaires. Les techniques de Czochralski et de Bridgman permettent d'obtenir des lingots massifs de GaAs ou d'InP d'excellente qualité cristalline. Cependant, pour la plupart des dispositifs utilisés en micro- ou optoélectronique il est bien plus intéressant de faire croître une couche monocristalline de faible épaisseur ($< 1 \mu\text{m}$) sur un substrat lui-même monocristallin. Pour ce faire, on réalise une croissance dite épitaxiale. Dans ce paragraphe, nous développerons quelques généralités sur l'épitaxie et accorderons une importance toute particulière à l'EPVOM, technique utilisée pour les travaux décrits dans ce mémoire.

1. Généralités sur l'épitaxie

a) Accord et désaccord de maille

Une couche mince élaborée par épitaxie peut être de même nature que le substrat, on parle d'homoépitaxie. Les croissances homoépitaxiales se font toujours en accord de maille. Lorsque la nature de la couche épitaxiée et du substrat sont différentes, on parle d'hétéroépitaxie. Les croissances hétéroépitaxiales peuvent être réalisées en accord de maille ou en désaccord de

maille avec le substrat. Dans ce dernier cas, on distingue deux situations. La couche est en tension si son paramètre de maille est inférieur à celui du substrat, en compression dans la situation inverse (Figure 4).

On définit le désaccord de maille par la relation :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_c - a_s}{a_s} \quad (\text{Équation 1})$$

où a_s et a_c sont les paramètres de maille respectifs du substrat et de la couche.

Les paramètres de maille à 300 K des différents binaires impliqués dans cette étude sont résumés dans le Tableau 1. Le paramètre de maille des alliages ternaires et quaternaires est obtenu par interpolation linéaire des paramètres de maille des binaires correspondants (loi de Végard).

Tableau 1 : Paramètres de maille et coefficients élastiques pour les binaires InAs, GaAs et BAs, d'après ¹[Landolt], ²[Perri - 58], ³[Meradji - 04]

		InAs ¹	GaAs ¹	BAs
Paramètre de maille (Å)	a	6,0584	5,6533	4,777 ²
Coefficients élastiques (10 ¹⁰ Pa)	C ₁₁	8,33	11,88	29,5 ³
	C ₁₂	4,526	5,38	7,8 ³

On peut déduire des données du tableau ci-dessus les expressions suivantes du désaccord de maille à 300 K pour les systèmes InGaAs/GaAs, BGaAs/GaAs et BInGaAs/GaAs :

Pour une couche d'In_yGa_{1-y}As épitaxiée sur GaAs : $\frac{\Delta a}{a} = 0,07166y$ (Équation 2)

Pour une couche de B_xGa_{1-x}As épitaxiée sur GaAs : $\frac{\Delta a}{a} = -0,155x$ (Équation 3)

Pour une couche de B_xIn_yGa_{1-x-y}As/GaAs : $\frac{\Delta a}{a} = 0,07166y - 0,155x$ (Équation 4)

Le matériau InGaAs est donc toujours en compression sur GaAs tandis que l'alliage BGaAs est toujours en tension sur GaAs. En ce qui concerne le quaternaire B_xIn_yGa_{1-x-y}As, celui-ci peut être épitaxié en tension, en compression et il est en accord de maille sur GaAs pour $y = 2,16x$.

b) Epaisseur critique pour la relaxation plastique

Lorsqu'une couche désaccordée est suffisamment mince, la déformation engendrée par le désaccord reste dans le domaine élastique. Le paramètre de maille parallèle de la couche ($a_{c//}$) s'adapte au paramètre de maille du substrat (a_s) tandis que son paramètre de maille perpendiculaire ($a_{c\perp}$) est déformé à volume de la maille constant (Figure 4). On parle de couche cohérente ou pseudomorphique.

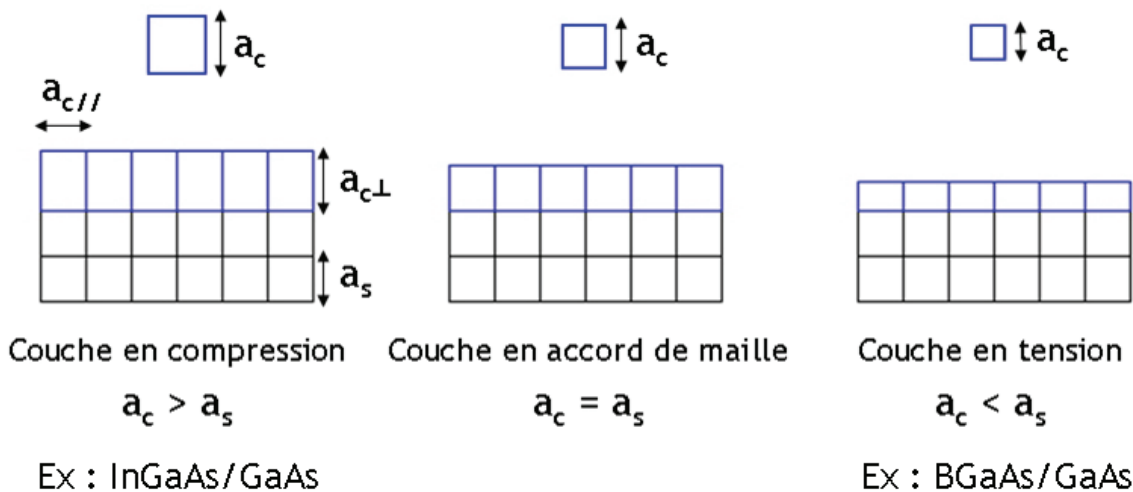


Figure 4 : Effet de la contrainte biaxiale sur la maille cristalline de la couche épitaxiale

Avec une épaisseur de dépôt croissante, l'énergie élastique emmagasinée dans la couche augmente. Lorsque l'épaisseur de la couche dépasse une épaisseur critique, la déformation devient plastique et la couche relaxe partiellement ses contraintes par la génération de dislocations à l'interface avec le substrat et leur propagation dans la couche. La relaxation de la contrainte est due au fait que ces dislocations, dites de rattrapage du désaccord de maille, permettent au cristal de prendre localement un paramètre de maille plus proche de sa valeur d'équilibre. Lorsque l'épaisseur du dépôt devient grande devant l'épaisseur critique, la relaxation est alors totale : la couche retrouve son paramètre de maille d'équilibre ($a_{c//} = a_{c\perp} = a_c$).

L'existence de cette épaisseur critique a été décrite pour la première fois par Van der Merwe [Van der Merwe - 62] mais le modèle le plus largement utilisé pour estimer l'épaisseur critique pour la relaxation plastique d'une couche épitaxiale est celui proposé par Matthews et Blakeslee [Matthews - 70, Matthews - 74].

Ce modèle, établi à l'équilibre thermodynamique, suppose que les dislocations de rattrapage ont pour origine des dislocations préexistantes dans le substrat et émergeant dans la couche. Il s'est vite avéré insatisfaisant puisque les densités de dislocations observées aux interfaces couche/substrat sont, en fait, très largement supérieures aux densités de dislocations présentes dans les substrats obtenus par tirage. D'autres modèles, basés sur des considérations d'équilibre thermodynamique, ont été proposés depuis [Matthews - 76, Dodson - 88] mais ils sous-estiment l'épaisseur critique expérimentale. En particulier, ils ne rendent pas compte de l'augmentation de l'épaisseur critique observée avec la réduction de la température de dépôt, *i.e.* avec un caractère hors équilibre croissant. Des facteurs cinétiques doivent être considérés, c'est le cas avec le modèle de Dodson et Tsao qui ont proposé une modélisation de la cinétique de relaxation prenant en compte les conditions de croissance [Dodson - 87]. Ils ont introduit la notion de métastabilité où une couche peut dépasser l'épaisseur critique sans se relaxer. Cependant, le premier modèle de Matthews et Blakeslee reste très apprécié par la majorité des chercheurs du fait de sa simplicité.

2. L'EPVOM

Même si les propriétés chimiques et physiques de la plupart des composés organométalliques sont connues depuis les années 50, ce n'est qu'en 1968 que Manasevit rapporte pour la première fois l'épitaxie de GaAs à partir de sources organométalliques [Manasevit - 68]. Il montre que la pyrolyse du mélange gazeux de triméthylgallium (TMG) et d'arsine (AsH_3) entre 600 et 700°C sous atmosphère d'hydrogène permet la croissance homoépitaxiale de GaAs monocristallin, l'EPVOM était née.

a) Généralités sur l'EPVOM

Depuis les premiers travaux de Manasevit, l'EPVOM n'a cessé de se développer parallèlement à l'intérêt croissant porté aux couches minces de semiconducteurs et à leurs applications. La force de l'EPVOM repose sur sa relative simplicité de mise en œuvre et sa très grande flexibilité pour permettre la croissance de nombreux semiconducteurs III-V ou II-VI. Elle permet l'élaboration de (multi)couches monocristallines uniformes en épaisseur, en composition et en dopage, d'épaisseur précisément contrôlable et présentant des interfaces

abruptes. Cette technique utilise des composés organométalliques comme sources d'éléments III et, le plus souvent, des hydrures comme source d'éléments V. Les croissances peuvent être effectuées à pression atmosphérique ou sous pression réduite ($P > 1$ Torr).

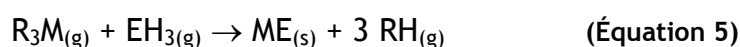
Le principe de base de l'EPVOM est directement dérivé de la CVD classique et consiste dans le transport des précurseurs (organométalliques, hydrures) sous forme gazeuse, par un gaz vecteur (généralement H_2) jusqu'à une chambre de croissance. Le substrat est placé sur un suscepteur en graphite chauffé par induction ou par le rayonnement de lampes IR dans une gamme de température de 500 à 1000°C. Les précurseurs se décomposent thermiquement au voisinage du substrat et leurs produits de pyrolyse s'adsorbent et réagissent à la surface du substrat.

Pour réaliser la croissance, une situation de non-équilibre est volontairement créée dans la phase gazeuse en introduisant dans le réacteur un mélange contenant une concentration d'espèces actives beaucoup plus élevée que celle qui existerait normalement à l'équilibre au-dessus de la surface du matériau, à la température de croissance. On parle alors de sursaturation en espèces actives. De plus, afin de compenser la plus forte tension de vapeur des éléments V, leurs précurseurs sont généralement introduits en fort excès en phase gazeuse par rapport aux précurseurs des éléments III. On quantifie cet excès par le rapport V/III qui est le rapport du flux total des précurseurs d'éléments V sur le flux total des précurseurs d'éléments III.

b) Mécanismes de croissance en EPVOM

Le mécanisme de l'EPVOM est extrêmement complexe et implique toute une série de réactions en phase gazeuse et à la surface du substrat. Ce mécanisme peut être divisé en différentes étapes telles que (i) le transport des réactifs en phase gazeuse, (ii) la pyrolyse des précurseurs par des réactions homogènes ou hétérogènes et (iii) des réactions chimiques à la surface du substrat conduisant à la formation du matériau à épitaxier.

Dans une forme très simplifiée la réaction chimique globale intervenant en EPVOM peut être résumée de la sorte :



avec R = CH₃, C₂H₅ ou un ligand organique plus complexe, M = In, Ga, Al et E = P, As, Sb, N...

▪ Le modèle de la couche limite

Un schéma simplifié de la croissance par EPVOM est présenté à la Figure 5. Une particularité importante des techniques de croissance dérivées de la CVD est la présence d'une zone située au dessus du substrat, appelée couche limite. La présence de la couche limite est une notion théorique mais qui est généralement en bon accord avec l'expérience. Cette zone joue un rôle très important en EPVOM puisque c'est au sein de celle-ci qu'ont lieu les réactions de pyrolyse des précurseurs qui conduisent à la formation d'espèces actives.

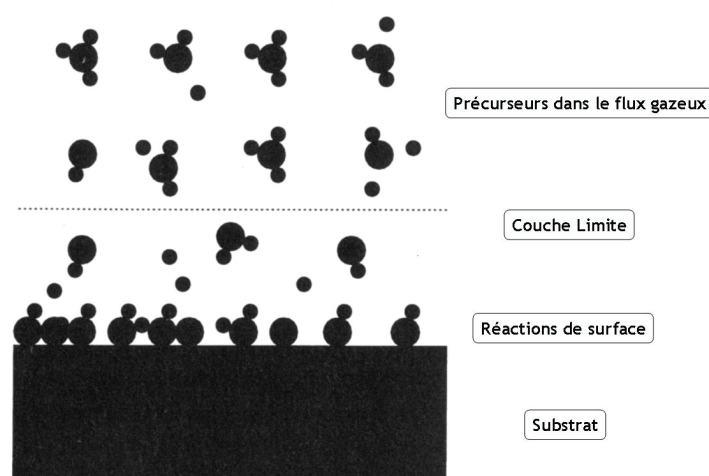


Figure 5 : Schéma simplifié de la croissance par EPVOM

Les procédés physico-chimiques qui régissent la croissance par EPVOM peuvent être résumés de la façon suivante (Figure 6):

- (1) Transport des réactifs du flux gazeux principal vers la zone de croissance
- (2) Pyrolyse des précurseurs au sein de la couche limite et production d'espèces actives
- (3) Diffusion des espèces actives et adsorption sur la surface de croissance
- (4) Diffusion sur la surface vers les sites de croissance
- (5) Réactions de surface conduisant à l'incorporation des éléments formant la couche épitaxiale
- (6) Evacuation des sous-produits de réaction

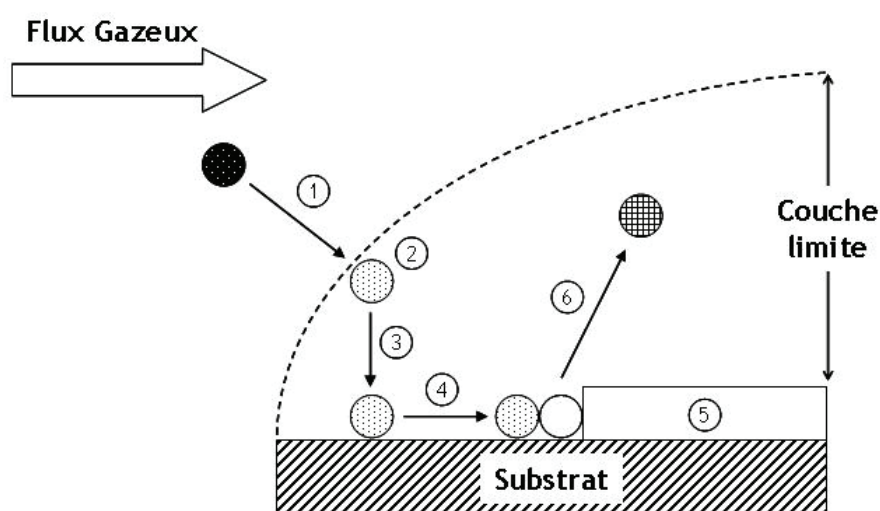


Figure 6 : Schéma des mécanismes physico-chimiques intervenant en EPVOM

▪ Vitesse de croissance en EPVOM

Trois régimes de températures peuvent être définis pour la vitesse de croissance des semi-conducteurs III-V par EPVOM (Figure 7).

A basse température, la vitesse de croissance augmente avec la température du substrat, ce qui indique que le facteur cinétique est prédominant. La vitesse de croissance dans cette région est limitée par la vitesse des réactions chimiques ayant lieu à la surface du substrat ou dans la couche limite, c'est le **régime cinétique**.

Dans une gamme intermédiaire de températures, la vitesse de croissance est quasiment indépendante de la température. Elle est limitée par la diffusion des espèces actives à travers la couche limite. Les éléments V étant en excès, la vitesse de croissance varie linéairement avec la concentration totale des éléments III dans le flux gazeux. C'est le **régime de diffusion**. La plupart des croissances en EPVOM ont lieu dans cette gamme de température.

Enfin, à haute température, la vitesse de croissance décroît avec la température à cause, d'une part, de l'augmentation de la désorption des éléments III en surface et d'autre part, des pré-réactions entre les précurseurs gazeux qui conduisent à l'appauvrissement de la phase gazeuse en espèces actives. C'est le **régime de désorption et / ou de pré-réactions**.

La température de transition entre le régime cinétique et le régime de diffusion est dépendante de la stabilité thermique des précurseurs des éléments III utilisés. Les températures indiquées sur la Figure 7, données à titre d'exemple, correspondent à la vitesse de croissance de GaAs avec pour précurseurs le TMG et l'arsine. Ainsi, la température de transition entre les deux premiers régimes est abaissée de 100 °C environ si l'on remplace le TMG par le triéthylgallium (TEG).

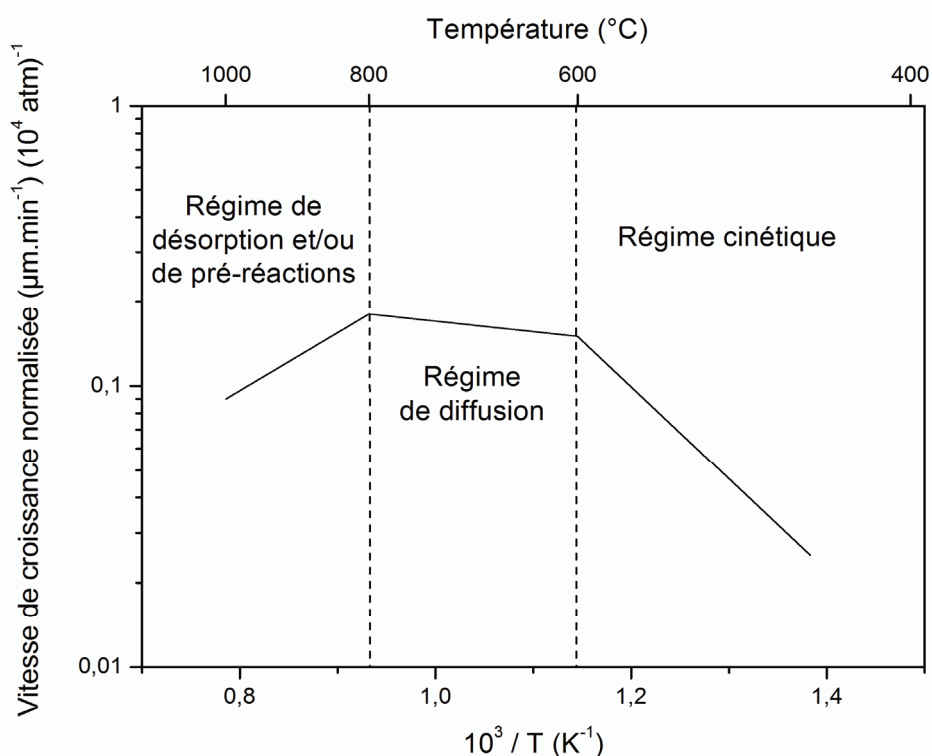


Figure 7 : Evolution de la vitesse de croissance de GaAs en fonction de la température (précurseurs : TMG/AsH₃) [Leys - 87]

III : Modes de croissance

Une part importante de nos travaux a été consacrée à l'étude des morphologies de surface par microscopie à force atomique (AFM) et à la description des modes de croissance des alliages BGaAs/GaAs et BInGaAs/GaAs. Dans cette partie, nous allons présenter un certain nombre de notions de base nécessaires à la compréhension de cet aspect de l'étude.

1. Généralités et définitions sur la croissance épitaxiale

Les principaux processus qui régissent la croissance épitaxiale incluent l'adsorption des atomes ou des molécules et la diffusion des espèces adsorbées (adatomes et admolécules) sur la surface, de sites en sites, jusqu'à : (i) atteindre un site d'adsorption énergétiquement favorable où l'atome sera incorporé à la couche, ou (ii) quitter la surface de croissance (désorption). Dans le cas de l'EPVOM, les éléments V étant en excès dans la phase gazeuse, ce sont les éléments III qui contrôlent la croissance. Ainsi, dans l'étude des modes de croissances des semiconducteurs III-V, on ne s'intéressera qu'aux adatomes (ou admolécules) des éléments III.

Un site d'adsorption est d'autant plus efficace pour retenir un adatome, et permettre ainsi son incorporation, qu'il offre la possibilité d'un maximum de liaisons chimiques entre l'adatome et ses proches voisins. Les bords de marches constituent ainsi des sites d'incorporation préférentiels car ils ajoutent une direction de liaison supplémentaire. Ces marches peuvent avoir différentes origines :

(i) Elles peuvent être générées par une désorientation volontaire du substrat par rapport au plan (100) (surface vicinale). La surface du substrat tend alors à se réarranger et se caractérise généralement par des marches monoatomiques (*i.e.* de hauteur égale à une monocouche), équidistantes, séparées par des terrasses orientées suivant le plan (100).

La largeur nominale des terrasses L (distance inter-marches) est reliée à l'angle de désorientation Θ par la relation :

$$L = \frac{a}{2} \tan^{-1} \Theta \quad (\text{Équation 6})$$

où a est le paramètre de maille du substrat. Même en l'absence de désorientation volontaire, il existe toujours des marches sur une surface réelle. En effet, une surface confondue avec le plan (100) n'est pas réalisable technologiquement.

(ii) Les bords d'îlots de nucléation 2D sont constitués de marches.

(iii) Certains défauts de surface génèrent, par leur présence, des marches. C'est le cas, en particulier, d'une dislocation vis émergente.

La diffusion des adatoms sur une surface (100) est caractérisée par la probabilité qu'à un atome de sauter d'un site d'adsorption à un site adjacent. La probabilité P dépend de la température de croissance et de la barrière de potentiel à la diffusion E_d suivant l'expression de type Arrhenius :

$$P(E_d, T) = e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (\text{Équation 7})$$

La diffusion de surface est donc thermiquement activée. La barrière à la diffusion E_d dépend de la nature et du nombre de proches voisins des adatoms.

Le coefficient de diffusion des adatoms peut s'exprimer par :

$$D_s = D_0 \cdot e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (\text{Équation 8})$$

où le préfacteur D_0 est indépendant de la température.

La distance moyenne parcourue par les adatoms sur une surface est appelée longueur moyenne de diffusion (notée λ). Elle s'exprime par :

$$\lambda = \sqrt{2 \cdot D_s \cdot \tau} \quad (\text{Équation 9})$$

τ est le temps moyen de résidence des adatoms sur la surface, *i.e.* l'intervalle de temps moyen entre l'instant où l'atome est adsorbé et l'instant où il est incorporé définitivement ou désorbé.

Dans les conditions typiques de la croissance par EPVOM (régime de diffusion), la sublimation ou désorption des éléments III est très faible. La longueur de diffusion peut alors être reliée exclusivement au processus d'incorporation.

2. Croissance bidimensionnelle et tridimensionnelle

Dans le cas d'une croissance en désaccord de maille, l'énergie totale du système couche/substrat est la somme de deux termes : l'énergie élastique emmagasinée dans la couche et l'énergie libre de surface du système couche/substrat. Du point de vue thermodynamique, le système tend à minimiser son énergie totale. Différents modes de croissance peuvent être adoptés par la couche, dépendant de la balance existant entre le terme d'énergie élastique et le terme d'énergie de surface.

L'énergie élastique emmagasinée dans une couche contrainte dépend de l'épaisseur de la couche et de la déformation élastique (ε) dans le plan de la couche définie par :

$$\varepsilon = \frac{a_c - a_s}{a_c} \quad (\text{Équation 10})$$

L'énergie de surface du système prend en compte les énergies de surface de la couche, du substrat et de l'interface.

On distingue trois modes de croissance correspondant à trois cas de figure (Figure 8) :

(i) Le terme d'énergie de surface est plus grand que le terme d'énergie élastique. Dans ces conditions, le système tend à minimiser son énergie de surface, favorisant une morphologie planaire. Ainsi, la croissance a lieu suivant un mode couche par couche ou 2D, appelé mode **Franck - van der Merwe (FM)**.

(ii) Le terme d'énergie élastique est prédominant. La couche adopte alors une morphologie en îlots tridimensionnels (3D). On parle alors de mode de croissance **Volmer - Weber (VW)**. La formation d'îlots 3D sur la surface permet une relaxation partielle de l'énergie élastique emmagasinée dans la couche, c'est la relaxation élastique. Cette relaxation élastique est due au fait que le matériau peut prendre, à l'intérieur des îlots, un paramètre de maille plus proche de sa valeur d'équilibre.

(iii) Les deux énergies sont comparables. La croissance s'effectue dans un mode mixte appelé mode **Stranski - Krastanov (SK)**. Initialement, la croissance est bidimensionnelle, constituant une couche planaire appelée couche de mouillage. Puis, lorsque l'épaisseur de la couche dépasse une certaine valeur critique (typiquement quelques monocouches), l'énergie élastique accumulée devient suffisante pour induire un mécanisme de relaxation élastique et former des îlots 3D.

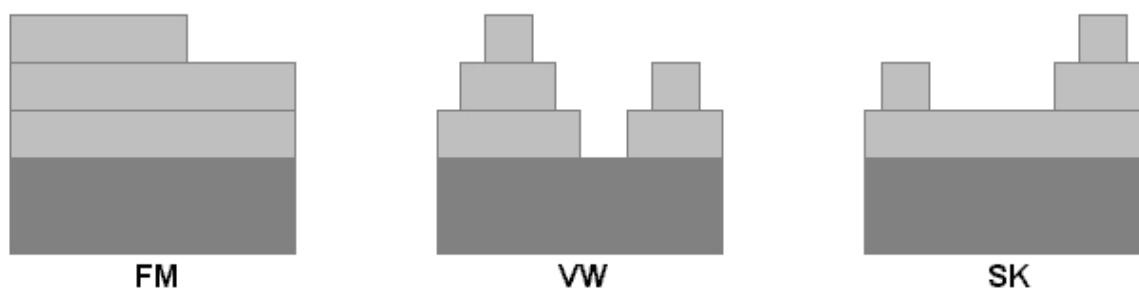


Figure 8 : Représentation schématique des différents modes de croissance

Les couches accordées ou faiblement désaccordées adoptent généralement un mode de croissance de type Franck - van der Merwe. Au contraire, pour les couches fortement contraintes, l'épitaxie s'effectue le plus souvent suivant les modes de croissance Volmer - Weber ou Stranski - Krastanov.

3. Mécanismes de croissance 2D

a) Germination et croissance

Au premier stade de la croissance d'une couche sur une surface lisse il y a formation de germes qui vont constituer les points de départ de la croissance. Ces germes sont initiés lors de la diffusion sur la surface des adatoms (Figure 9a). Lorsque deux adatoms se rencontrent ils forment un germe (ou noyau de nucléation 2D). Lorsque la densité de noyaux sur la surface dépasse une certaine valeur critique, les adatoms diffusant sur la surface s'incorporent préférentiellement aux noyaux stables existant plutôt que de contribuer à la formation d'un nouveau noyau. La densité de noyaux tend alors à saturer et les germes stables croissent sous formes d'îlots 2D (Figure 9b), grâce au flux continu de matière arrivant à la surface depuis la phase gazeuse. La taille de ces îlots augmente jusqu'à atteindre une taille de l'ordre de la longueur de diffusion des

adatoms. Les îlots coalescent alors entre eux (Figure 9c) jusqu'à former une monocouche continue (Figure 9d).

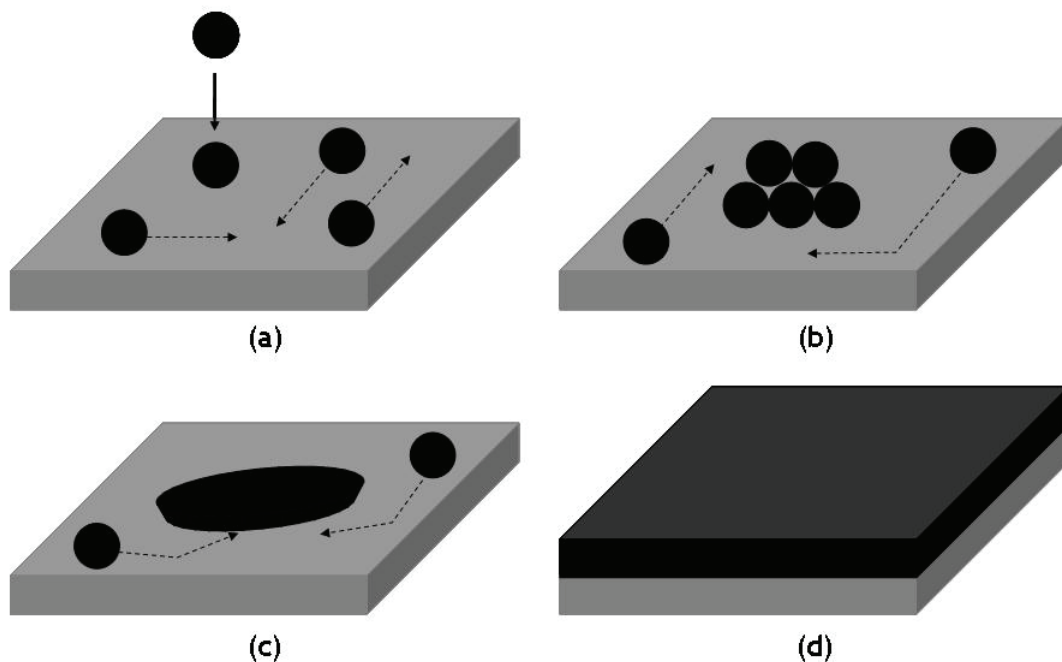


Figure 9 : Schématisation de la croissance d'une monocouche par un mécanisme de nucléation/croissance

b) Croissance par avancée de marches sur une surface vicinale

▪ Le step-flow : théorie BCF

La stabilité en croissance de la structure en marches et terrasses des surfaces vicinales a été décrite mathématiquement par Burton, Cabrera et Franck (théorie BCF) [Burton - 51]. Les bords de marche constituent des puits de potentiel pour les adatoms. Ainsi, si leur longueur de diffusion le leur permet, les adatoms diffusent vers les marches pour s'y incorporer, favorisant une croissance par avancée de marches ou « step-flow ». Le step-flow peut être décrit comme un écoulement régulier de marches monoatomiques : la couche épitaxiale tend à reproduire la structure de la surface du substrat, en maintenant des bords de marches équidistants. Dans la théorie BCF, il est fait l'hypothèse que la probabilité d'adsorption d'un atome par un bord de marche est équivalente pour un atome issu de la terrasse supérieure ou de la terrasse en contrebas (Figure 10). Ce modèle présente cependant des limites de validité.

Lorsque la densité des adatoms dépasse une valeur critique, la formation de germes 2D au milieu des terrasses devient favorable et la croissance cesse de s'effectuer par step-flow. La densité des adatoms augmente avec le flux d'atomes arrivant sur la surface. L'augmentation de la vitesse de croissance favorise donc cette transition step-flow --> germination 2D. La densité des adatoms augmente également lorsque leur mobilité de surface est réduite. Ainsi, une diminution de la température de croissance pourra également induire cette transition.

La transition step-flow --> germination 2D peut également être décrite en faisant appel à la notion de longueur de diffusion. Les adatoms doivent avoir une longueur de diffusion suffisante ($\lambda > L/2$) pour rejoindre le bord de marche et entraîner une croissance par avancées de marches. Dans le cas où la longueur de diffusion est inférieure à $L/2$, la germination 2D se produira.

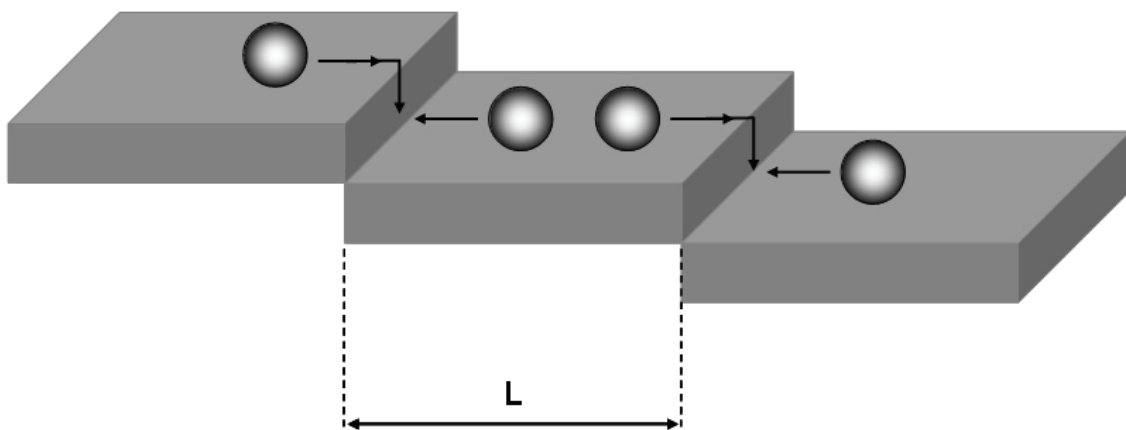


Figure 10 : Illustration de la théorie BCF du step-flow

- L'effet Schwoebel

Contrairement au postulat de la théorie BCF, Schwoebel a émis l'hypothèse que la probabilité d'adsorption d'un adatome par une marche est différente selon que cet atome provient de la terrasse en contrebas (probabilité θ_{up}) ou de la terrasse supérieure (probabilité θ_{down}) [Schwoebel - 69] (Figure 11). D'après Schwoebel, la croissance par step-flow correspond à la situation dans laquelle les marches incorporent préférentiellement les adatoms issus de la terrasse en contrebas, soit $\theta_{up} > \theta_{down}$. Dans ce cas, les adatoms subissent un transfert vers les bords de marches supérieurs où ils sont incorporés (Figure 13a). La quantité d'atomes adsorbés sur une terrasse étant proportionnelle à la largeur de celle-ci,

les fluctuations qui peuvent se manifester dans la largeur des terrasses tendent à se résorber, ce qui assure la stabilité du step-flow.

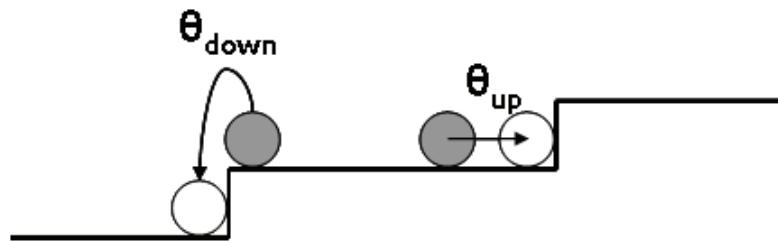


Figure 11 : Définition des probabilités d'attachement aux bords de marches selon Schwoebel

La condition $\theta_{up} > \theta_{down}$ correspond à un profil de potentiel au voisinage des marches du type de celui représenté sur la Figure 12, avec une barrière de potentiel E_{up} inférieure à la barrière de potentiel E_{down} . Le maximum de potentiel correspond à une position intermédiaire instable, en bord de terrasse, par laquelle doit passer un adatome pour pouvoir descendre sur la terrasse inférieure.

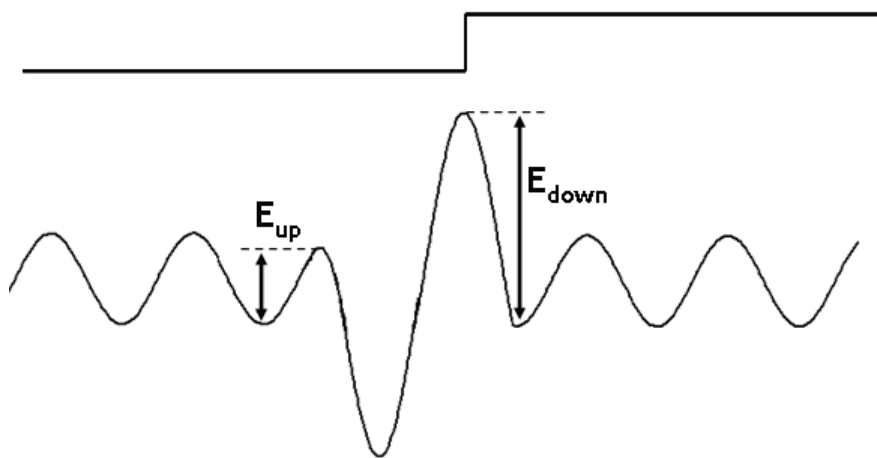


Figure 12 : Profil de potentiel au voisinage des marches dans le cas du step-flow

▪ Le step-bunching

Dans certains cas, la croissance par avancée régulière de marches devient instable. Les marches tendent à se mettre en paquet pour former des macromarches, d'une hauteur multiple de celle de la monocouche. Ces macromarches sont séparées par des terrasses de largeur supérieure à la valeur nominale correspondant à la désorientation du substrat. On parle alors d'un mécanisme de recouvrement de marches ou step-bunching.

Différents modèles ont été proposés pour décrire le mécanisme du step-bunching [Schwoebel - 69, Williams - 93, Franck - 58]. Le modèle le plus largement retenu est celui proposé par Schwoebel. Schwoebel a montré que si les marches absorbent préférentiellement les adatoms issus de la terrasse supérieure, *i.e.* $\theta_{\text{down}} > \theta_{\text{up}}$, les terrasses les plus étroites (créées par effet de fluctuation) tendent à se rétrécir, tandis que les terrasses les plus larges s'élargissent, conduisant à la mise en paquet des marches (Figure 13b). Ce modèle de step-bunching suppose ainsi que les barrières de potentiel au voisinage des bords de marches sont inversés par rapport au cas du step-flow, *i.e.* $E_{\text{down}} < E_{\text{up}}$: on parle alors de barrière Schwoebel négative. L'origine physique et l'existence même d'une telle barrière de Schwoebel négative sur une surface vicinale est l'objet de controverses.

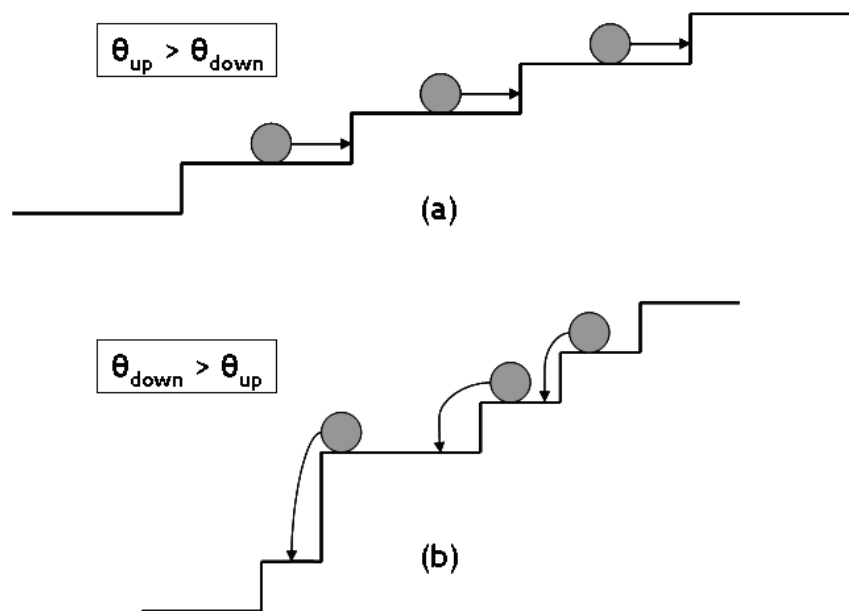


Figure 13 : Modèle de Schwoebel pour le step-flow (a) et pour le step-bunching (b)

Il a été suggéré que des interactions attractives entre deux marches voisines pouvaient conduire à la formation de macromarches [Frohn - 91, Redfield - 92]. Tersoff *et al.* ont montré que la croissance de couches contraintes favorisent les interactions attractives entre les marches, créant ainsi un phénomène de step-bunching [Tersoff - 95].

De façon générale, on retiendra que la croissance par step-bunching suppose une longueur de diffusion des adatoms largement supérieure à la largeur nominale des terrasses, autorisant leur diffusion le long des terrasses larges séparant les macromarches.

On notera également que les angles de désorientation élevés et l'augmentation de la température de croissance favorisent le développement du step-bunching [Shinohara - 95, Thévenot - 97].

IV : L'émission à 1,3 μm

1. Généralités sur les fibres optiques

C'est dès 1966 que naît l'idée d'utiliser des fibres transparentes en tant que support pour les communications optiques, les premières fibres optiques font leur apparition. Pour transmettre l'information sur de longues distances, les fibres optiques en silice se sont imposées de par leur plus faible atténuation par rapport aux fibres optiques en plastique. Il existe toutefois différentes causes d'atténuation dans une fibre optique en silice (Figure 14). Les principales sont :

- L'*absorption* dans le matériau. Pour la silice, il y a deux bandes d'absorption, dans l'infrarouge moyen à cause des vibrations moléculaires, et dans l'ultraviolet à cause des transitions électroniques et moléculaires.
- La *diffusion Rayleigh*, causée par la nature désordonnée des molécules dans le verre qui est un matériau amorphe.
- L'*absorption intrinsèque* sous forme de pics, principalement due aux ions OH^- .

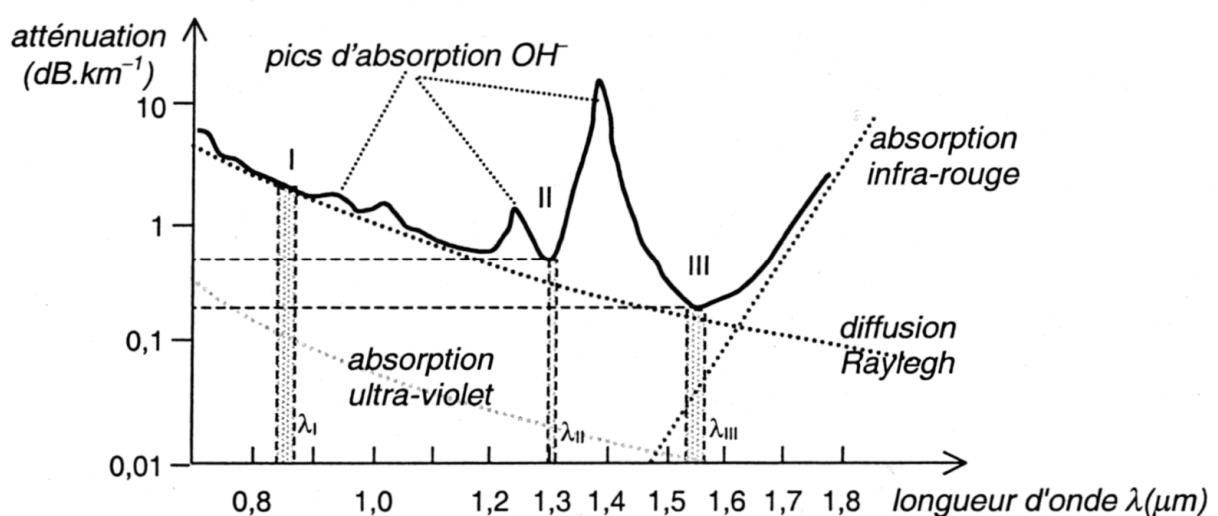


Figure 14 : Atténuation d'une fibre optique en silice en fonction de la longueur d'onde avec les trois fenêtres de transmission λ_1 , λ_2 et λ_3

Afin de transmettre l'information sur de longues distances on utilise des répéteurs (détecteur/émetteur), qui permettent au signal transmis à travers les fibres optiques de ne pas perdre de son intensité avec la distance. On comprend donc l'intérêt de transmettre des radiations dont la longueur d'onde est choisie afin d'obtenir la plus faible atténuation possible. On obtient aujourd'hui des valeurs minimales de l'atténuation (α) de l'ordre de $0,2 \text{ dB.km}^{-1}$, alors que pour les premières fibres réalisées dans les années 60, α avait des valeurs de 100 à 1000 dB.km^{-1} . Trois fenêtres de longueur d'onde sont utilisées pour les transmissions avec une fibre en silice (Figure 14):

- La première fenêtre (λ_1), vers $0,85 \mu\text{m}$, correspond au maximum de sensibilité des détecteurs classiques au silicium.
- La deuxième fenêtre (λ_2), vers $1,3 \mu\text{m}$, donne une atténuation assez faible ($\alpha \approx 0,5 \text{ dB.km}^{-1}$), tout en permettant l'emploi de détecteurs facilement disponibles.
- La troisième fenêtre (λ_3), vers $1,55 \mu\text{m}$, correspond au minimum d'atténuation absolu ($\alpha \approx 0,2 \text{ dB.km}^{-1}$), mais les composants optoélectroniques associés sont les plus spécifiques.

Les recherches actuelles tendent à développer de nouveaux dispositifs dont les longueurs d'onde d'émission/détection se situent à $1,3$ et $1,55 \mu\text{m}$ afin de réduire le nombre de répéteurs et donc le coût de telles infrastructures.

2. Les matériaux semiconducteurs destinés aux télécommunications

a) Introduction

Le marché des lasers destinés aux télécommunications est en progrès constant. Néanmoins, la communication par fibres optiques n'est que très rarement utilisée au niveau des réseaux locaux, principalement en raison d'un coût, pour le moment, prohibitif.

Deux grandes filières ont été développées pour la fabrication de dispositifs émettant à $1,3 \mu\text{m}$. La filière InP, historiquement la plus ancienne, est aujourd'hui parfaitement maîtrisée à l'échelle industrielle. Les détecteurs et émetteurs actuellement commercialisés sont réalisés sur des substrats d'InP et sont basés sur

le système InGaAsP/InP. Mais cette filière présente des limitations technologiques qui augmentent considérablement les coûts de fabrication. Depuis le milieu des années 90, des matériaux à base de GaAs ont été élaborés afin de proposer une alternative avantageuse aux dispositifs à base d'InP. Nous allons présenter un tour d'horizon des différents matériaux envisagés, dans les deux filières InP et GaAs, pour combler les déficits technologiques et économiques des systèmes actuels.

b) La filière InP

Historiquement, le quaternaire InGaAsP/InP fut le premier matériau utilisé pour l'émission à 1,3 μm . Mais de nombreuses limites technologiques sont apparues avec son utilisation. Les diodes laser fabriquées à partir de cet alliage souffrent d'une dégradation rapide de leurs performances lorsque la température augmente. En effet, il a été observé que leur densité de courant seuil J_{th} augmente fortement avec la température. Ce problème est lié au médiocre confinement des électrons dans la couche active d'InGaAsP, dû à la faible discontinuité de bande de conduction (ΔE_c) dans l'hétérostructure InGaAsP/InP [Yano - 81]. En pratique, les dispositifs sont donc maintenus à température constante par des systèmes de refroidissement thermoélectriques, ce qui induit non seulement un coût de fabrication plus élevé mais également un problème de fiabilité sur le long terme. Les diodes laser commerciales d'InGaAsP/InP sont des dispositifs à émission par la tranche. De tels dispositifs posent de nombreux problèmes économiques et technologiques. Les lasers à émission par la tranche ont typiquement des longueurs de 200 μm , contre 3 μm pour les VCSELs (Lasers à Cavité Verticale Emettant par la Surface) à base de GaAs actuels. Ceci diminue fortement le nombre de lasers pouvant être fabriqués par plaquette de substrat et augmente ainsi les coûts de production. De plus, la forme asymétrique du faisceau émis par les lasers à émission par la tranche rend difficile le couplage optique entre la diode laser et la fibre optique. La fabrication de ces diodes laser nécessite également différentes étapes post-croissance spécifiques comme la formation de miroirs latéraux. Les tests des dispositifs ne sont possibles qu'une fois sa fabrication complètement achevée.

Tous ces freins technologiques et économiques ont conduit les chercheurs à développer d'autres matériaux tels que le système InAlGaAs/InP avec des barrières

d'InAlAs. Un tel dispositif permet d'améliorer sensiblement les performances en température des diodes laser fabriquées sur substrat InP [Takemasa - 98]. D'autres systèmes sont étudiés dans le but d'obtenir un meilleur comportement en température, on notera par exemple l'élaboration de fils quantiques d'InAs/InP [Fuster - 04] ou encore la synthèse de boîtes quantiques d'InAs/InP [Kim - 04]. Une autre alternative originale pour diminuer la dépendance des dispositifs aux faibles températures de fonctionnement est l'utilisation du thallium dans des alliages comme le TlInGaAs [Fujiwara - 06]. Mais très peu d'équipes travaillent sur ce type de matériau car le thallium présente une toxicité importante, ce qui est un frein pour développer de tels dispositifs à l'échelle industrielle.

Depuis les années 90, les VCSELs sont une alternative très attractive par rapport aux diodes laser standards. Dans ces dispositifs, la région active est entourée par deux miroirs de Bragg à haute réflectivité ($> 99\%$) et l'émission s'effectue perpendiculairement à la surface de la structure (Figure 15). La forme symétrique du faisceau (circulaire) produit par les VCSELs ainsi que sa faible divergence favorisent le couplage du laser avec les fibres optiques. Un autre avantage des VCSELs est qu'ils peuvent être testés directement sur la plaquette en fin de croissance. L'émission verticale par la surface supprime également les étapes technologiques de formation des miroirs latéraux. Tous ces facteurs réduisent le coût de fabrication des diodes laser, d'un ordre de grandeur environ, et font des VCSELs des matériaux de choix pour le développement d'émetteurs de qualité pour l'émission à $1,3\ \mu\text{m}$.

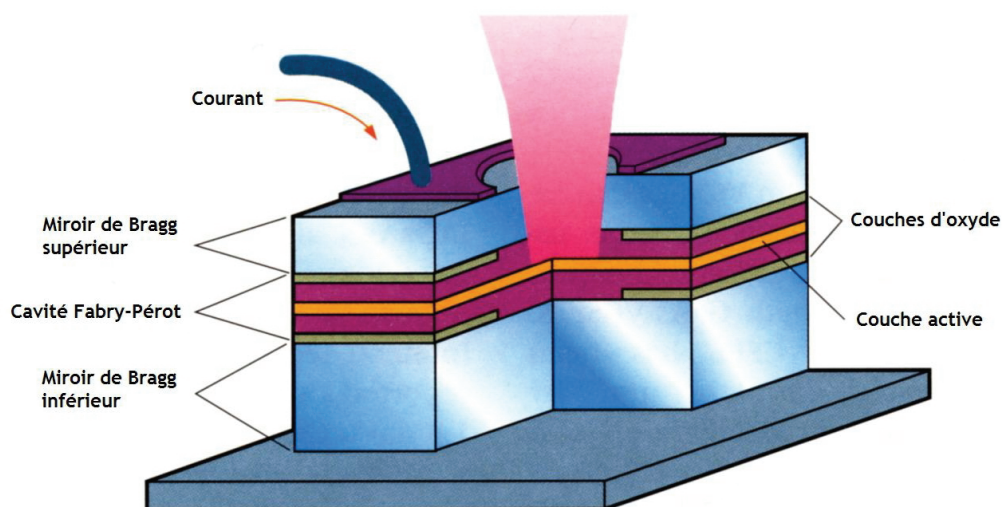


Figure 15 : Structure typique d'un Laser à Cavité Verticale Emettant par la Surface (VCSEL)

Même si les premiers lasers fabriqués par la technologie VCSEL l'ont été avec le système classique InGaAsP/InP [Soda - 79], le développement de cette technologie pour la filière InP souffre de nombreux freins technologiques. Le plus important est qu'il n'existe pas de matériaux en accord de maille avec InP ayant un fort indice de réfraction et une haute conductivité thermique, ce qui ne permet pas la fabrication de miroirs de Bragg suffisamment réfléchissants. Pour pallier ce problème, différentes voies ont été explorées et notamment l'utilisation de miroirs de Bragg d'AlAs/GaAs associés à une couche active d'InGaAsP/InP [Margalit - 96] mais cette technologie complexe, basée sur le collage par « wafer fusion », apparaît inappropriée pour la fabrication de dispositifs de faible coût. Des miroirs de Bragg en accord de maille sur InP ont été récemment développés avec l'emploi de nouveaux matériaux tels qu'AlGaAsSb/AlAsSb [Nakagawa - 01], AlGaInAs/AlInAs [Shau - 04] ou AlGaInAs/InP [Nishiyama - 05]. Ce dernier étant le plus attractif car le quaternaire AlGaInAs peut être facilement épitaxié sur InP par EPVOM, ce qui est souvent un facteur déterminant pour passer à l'échelle industrielle. De plus les puits quantiques d'AlGaInAs ont de bien meilleures performances en température que ceux d'InGaAsP.

A cause de tous les défis technologiques et économiques évoqués ci-dessus, la technologie VCSEL sur InP n'a pas profité d'un engouement exacerbé au contraire de la technologie VCSEL basée sur des substrats de GaAs dont les progrès ont été fulgurants au cours des dix dernières années.

c) La filière GaAs

Le succès rencontré par le développement de VCSELS sur substrats de GaAs tient à de nombreuses raisons, au premier rang desquelles on trouve la disponibilité de miroirs de Bragg hautement réfléchissants grâce au système Al(Ga)As/GaAs. Al(Ga)As peut être épitaxié en quasi-accord de maille sur GaAs et ces deux matériaux possèdent des indices de réfraction suffisamment différents pour obtenir des miroirs de Bragg de qualité. De plus, ces matériaux ont une excellente conductivité thermique, ce qui permet de maintenir le dispositif ainsi formé à une température relativement basse. Les dispositifs à base de substrats de GaAs ont également de meilleures performances en température que ceux basés sur des substrats d'InP. L'utilisation des substrats de GaAs présente également d'autres

avantages tels que le plus faible coût de ces substrats par rapport à ceux d'InP et les plus grandes dimensions de substrats disponibles.

Tous ces avantages ont permis d'envisager de nombreuses voies pour réaliser l'émission à 1,3 μm sur substrats de GaAs (Figure 16).

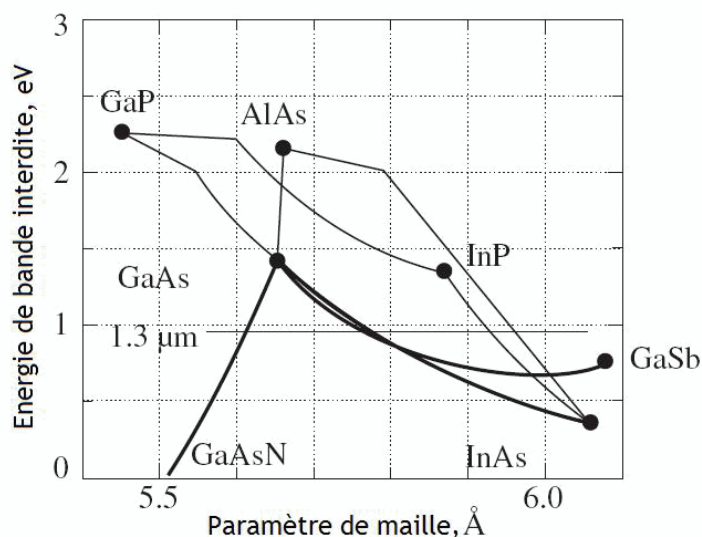


Figure 16 : Matériaux de choix pour l'émission à 1,3 μm sur substrats de GaAs [Ustinov - 00]

▪ Puits quantiques d'InGaAs/GaAs

Les lasers d'InGaAs contraints en compression sur GaAs se sont avérés être d'excellents dispositifs pour des émissions avoisinant les 1 μm . C'est donc tout naturellement que des études ont été conduites pour essayer d'atteindre l'émission à 1,3 μm pour de tels systèmes. L'idée principale est d'augmenter la composition en indium des puits car le matériau InGaAs épitaxié en compression sur GaAs a le potentiel théorique pour atteindre les 1,3 μm (Figure 16). Dans la pratique, il est délicat d'obtenir une émission au-delà de 1,1 μm à cause du fort désaccord de maille avec GaAs engendré par l'incorporation de forts pourcentages d'indium. La croissance des puits quantiques d'InGaAs/GaAs est en effet limitée par deux mécanismes distincts de relaxation de la contrainte : la formation de dislocations (relaxation plastique) et la formation spontanée d'îlots 3D (relaxation élastique) par un mode de croissance Stranski-Krastanov. Ces deux transformations sont régies par l'accumulation d'énergie engendrée par la contrainte emmagasinée dans la couche épitaxiée. A chacun de ces deux processus est associée une épaisseur critique qui dépend de la composition en indium du puits (Figure 17).

L'épaisseur des puits, et par conséquent la longueur d'onde d'émission de ceux-ci, est donc limitée par la plus faible de ces deux épaisseurs critiques.

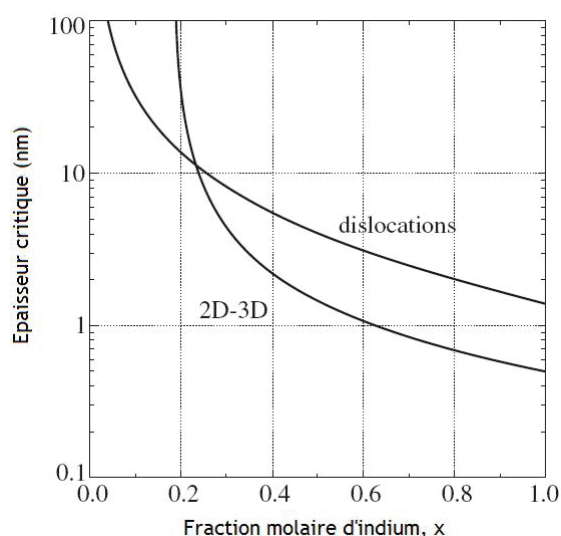


Figure 17 : Epaisseurs critiques pour la relaxation plastique (dislocations) et pour la relaxation élastique par formation d'îlots 3D (transition 2D-3D) pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ épitaxiée sur GaAs [Ustinov - 00]

Au-delà de 25 % d'indium, composition nécessaire pour atteindre une émission $\lambda > 1,1 \mu\text{m}$, cette limitation est liée à la transition 2D-3D (relaxation élastique). Différents modèles ont été proposés pour expliquer la croissance de couches très contraintes [Price - 91, Snyder - 91, Tersoff - 94]. Tous révèlent que les principaux paramètres qui contrôlent la transition 2D-3D sont la contrainte élastique des couches, l'énergie de surface et les cinétiques de diffusion de surface. D'autres ont montré que la reconstruction de surface pouvait également jouer un rôle majeur [Gendry - 97] et que c'est l'augmentation de la rugosité de surface sur le front de croissance qui pourrait être à l'origine du basculement en 3D [Massies - 93]. Certains auteurs se sont également intéressés à l'influence que pouvait avoir la température sur la transition 2D-3D [Chen - 97]. Une étude optique de puits quantiques très contraints d' InGaAs/GaAs montre que l'augmentation de la désorientation des substrats favorise la transition 2D-3D [Lopez - 97].

Pour repousser cette transition, différentes voies ont été envisagées comme l'utilisation de surfactants tels que le tellure ou l'antimoine [Grandjean - 93, Shimizu - 00], ou l'abaissement de la température de croissance. Ces deux voies ont un objectif commun : ralentir la diffusion de surface des adatoms afin d'inhiber la formation d'îlots 3D et étendre le régime de la croissance en 2D

couche par couche [Price - 91, Tan - 05]. En ce qui concerne la vitesse de croissance, les effets sont discutés. Certains auteurs ont montré que les basses vitesses de croissances ne permettaient pas de repousser la limite de la transition 2D-3D [Grandjean - 94, Bugge - 98] alors que d'autres rapportent au contraire que de très faibles vitesses de croissance favorisent la croissance de puits quantiques d'InGaAs/GaAs très peu rugueux [Tan - 05]. L'introduction d'une barrière de GaAsP pour compenser la contrainte [Ryu - 00] est également rapportée. Ces avancées ont permis d'atteindre des longueurs d'onde d'émission comprises entre 1,2 et 1,225 μm .

La croissance de puits quantiques très contraints d' $\text{In}_{0,388}\text{Ga}_{0,612}\text{As}/\text{GaAs}$ à basse température (380°C) par épitaxie par jet moléculaire a permis d'obtenir des lasers ayant une très bonne densité de courant seuil ($J_{\text{th}} = 405 \text{ A.cm}^{-2}$) et une longueur d'onde d'émission à température ambiante de 1,24 μm [Sung - 03]. En optimisant les conditions de croissance lors de l'épitaxie par jet moléculaire, Ni *et al.* ont réussi à produire des puits quantiques d' $\text{In}_{0,475}\text{Ga}_{0,525}\text{As}/\text{GaAs}$ de 7 nm d'épaisseur pouvant émettre à 1,25 μm [Ni - 04], ce qui est presque 5 fois supérieur à l'épaisseur critique prévue pour la relaxation 2D-3D. Des VCSELs émettant à 1,25 μm et ayant pour couche active un double puits quantique d' $\text{In}_{0,38}\text{Ga}_{0,42}\text{As}/\text{GaAs}$ on récemment été fabriquées [Chang - 05].

S'il existait des substrats commerciaux d'InGaAs de bonne qualité, on pourrait sans problème produire des lasers à partir de puits quantiques d'InGaAs/GaAs [Otsubo - 99]. Pour pallier ce manque, on réalise des croissances métamorphiques, qui consistent à faire croître sur un substrat une couche tampon qui servira de substrat virtuel (ou pseudo-substrat) et réduira ainsi les différences de paramètre de maille entre le substrat et la couche épitaxiée. C'est ainsi que Tangring *et al.* ont réalisé un laser d'InGaAs émettant à 1,265 μm [Tangring - 07], ouvrant ainsi une voie prometteuse pour les lasers d'InGaAs métamorphiques.

Pour pallier les difficultés rencontrées décrites ci-dessus avec les puits quantiques d'InGaAs/GaAs, d'autres matériaux ont été proposés comme alternative pour atteindre l'émission à 1,3 μm .

- **Puits quantiques d'InGaAsN/GaAs**

En 1996, Kondow *et al.* proposent un nouveau matériau pour atteindre l'émission à 1,3 μm sur GaAs, le quaternaire InGaAsN [Kondow - 96]. Ils remarquent que l'incorporation d'un faible pourcentage d'azote dans les puits quantiques d'InGaAs/GaAs permet à la fois de réduire le désaccord de maille avec GaAs et d'augmenter la longueur d'onde d'émission, en réduisant de façon très importante le gap du matériau. L'année suivante, les premières diodes laser à émission par la tranche émettant à 1,3 μm sont fabriquées à partir de ce matériau [Sato - 97], mais ces dispositifs possédaient de très fortes densités de courant de seuil ($J_{\text{th}} > 6 \text{ kA.cm}^{-2}$). Depuis, de très gros progrès ont été réalisés et une densité de courant de seuil aussi faible que 210 A.cm^{-2} a été atteinte pour des diodes laser émettant à 1,3 μm [Tansu - 02]. Ces dernières années de nombreux groupes de recherche ont rapporté l'élaboration de VCSELS émettant à 1,3 μm basés sur des puits quantiques d'InGaAsN/GaAs [Choquette - 00, Takeuchi - 02].

- **Îlots quantiques d'In(Ga)As/GaAs**

Si la transition 2D-3D apparaît comme un inconvénient pour la croissance de puits quantiques d'InGaAs très contraints en compression sur GaAs, elle est cependant mise à profit pour élaborer des îlots quantiques d'In(Ga)As/GaAs. Ces derniers se forment spontanément par croissance Stranski-Krastanov. Les premiers lasers émettant à 1,3 μm à température ambiante constitués d'îlots d'InGaAs/GaAs ont été élaborés par Atomic Layer Deposition (ALD) en 1998 [Huffaker - 98].

Les îlots quantiques d'InAs/GaAs permettent l'émission à 1,3 μm mais leur croissance nécessite des conditions particulières. La difficulté majeure est de contrôler la densité et la taille des îlots [Nakata - 00]. La plupart des îlots quantiques d'InAs/GaAs sont donc encapsulés dans un puits quantique d'InGaAs, pour former des DWELL, ou Dot-in-a-WELL (Figure 18). Cette technique a été développée de façon quasi-simultanée par différents groupes de recherches [Nishi - 99, Zhukov - 99, Lester - 99] et a fait depuis, l'objet de nombreuses publications relatant l'émission à 1,3 μm pour de tels systèmes [Liu - 03, Liang - 06].

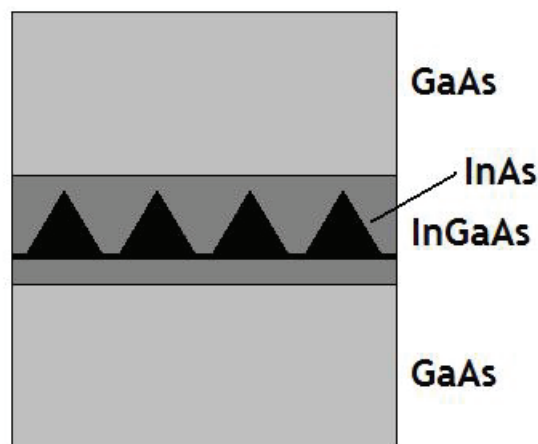


Figure 18 : Schéma représentant la structure typique d'un DWELL

- **Puits quantiques de GaAsSb/GaAs**

Une dernière approche envisagée pour obtenir l'émission à $1,3 \mu\text{m}$ sur des substrats de GaAs est l'utilisation du système GaAsSb/GaAs qui a été rapportée pour la première fois en 1998 par Anan *et al.* [Anan - 98]. Des lasers à émission par la tranche émettant à $1,3 \mu\text{m}$ ont été produits [Yamada - 00a] et des VCSELS émettant à $1,23 \mu\text{m}$ à base de GaAsSb ont également été élaborés [Yamada - 00b]. Des études récentes montrent que ce matériau pourrait parfaitement être utilisé pour la production de VCSELS émettant à $1,3 \mu\text{m}$ [Hild - 06].

d) Conclusion

Les lasers à émissions par la tranche à base d'InGaAsP/InP, actuellement commercialisés, sont amenés à être remplacés, essentiellement pour des raisons de coûts. La technologie VCSEL qui arrive maintenant à maturité sur substrats de GaAs pourrait bien les remplacer à l'échelle industrielle d'ici une dizaine d'années pour l'équipement des réseaux de télécommunication. La technologie la plus aboutie à l'heure actuelle est celle basée sur les nitrures InGaAsN/GaAs. C'est la seule, de part son avance aussi bien au niveau des techniques de croissance que de la compréhension des mécanismes physiques qui influent sur ses qualités optiques, qui répond aux différentes normes en vigueur pour l'élaboration de matériaux destinés aux télécommunications [Fehse - 03].

Conclusion du chapitre 1

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté succinctement quelques caractéristiques des semiconducteurs III-V puis nous avons précisé certaines notions concernant le désaccord de maille des systèmes InGaAs/GaAs, BGaAs/GaAs et BInGaAs/GaAs. Nous avons ensuite accordé une attention toute particulière à la description de l'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM) utilisée dans le cadre de ces travaux.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée aux modes de croissance que peut adopter une couche épitaxiale. Nous nous sommes intéressés aux mécanismes de croissance 2D tels que la germination/croissance, le step-flow, et le step-bunching.

Dans une dernière partie, nous avons rappelé l'intérêt de l'émission à 1,3 μm dans les fibres optiques pour des applications en télécommunications. Nous avons montré l'avantage d'élaborer les dispositifs destinés à cette application sur des substrats de GaAs plutôt que sur des substrats d'InP. Enfin, nous avons présenté les différents matériaux envisagés pour réaliser l'émission à 1,3 μm sur substrats de GaAs. Dans ce dernier paragraphe, nous avons mis en exergue les difficultés rencontrées et présenté les mécanismes de croissance 3D qui survenaient lors de la croissance de couches fortement désaccordées.

Bibliographie du chapitre 1

[Anan - 98]

T. Anan, K. Nishi, S. Sugou, M. Yamada, K. Tokutome et A. Gomyo, *Electronics Letters* 34, (1998), 2127-2129.

[Bugge - 98]

F. Bugge, U. Zeimer, M. Sato, M. Weyers et G. Trankle, *Journal of Crystal Growth* 183, (1998), 511-518.

[Burton - 51]

W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Franck, *Philosophical Transactions A* 243, (1951), 299.

[Chang - 05]

S.J. Chang, H.C. Yu, Y.K. Su, I.L. Chen, T.D. Lee, C.M. Lu, C.H. Chiou, Z.H. Lee, H.P. Yang et C.P. Sung, *Materials Science and Engineering B* 121, (2005), 60-63.

[Chen - 97]

K.M. Chen, D.E. Jesson, S.J. Pennycook, T. Thundat et R.J. Warmack, *Physical Review B* 56, (1997), R1700-R1703.

[Choquette - 00]

K.D. Choquette, J.F. Klem, A.J. Fisher, O. Blum, A.A. Allerman, I.J. Fritz, S.R. Kurtz, W.G. Breiland, R. Sieg, K.M. Geib, J.W. Scott et R.L. Naone, *Electronics Letters* 36, (2000), 1388-1390.

[Dodson - 87]

B.W. Dodson et J.Y. Tsao, *Applied Physics Letters* 51, (1987), 1325-1327.

[Dodson - 88]

B.W. Dodson, *Applied Physics Letters* 53, (1988), 394-396.

[Fehse - 03]

R. Fehse, I. Marko et A.R. Adams, *IEE Proceedings - Devices and Systems* 150, (2003), 521-528.

[Franck - 58]

F.C. Franck. *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, New-York, 1958.

[Frohn - 91]

J. Frohn, M. Giesen, M. Poensgen, J.F. Wolf et H. Ibach, *Physical Review Letters* 67, (1991), 3543-3546.

[Fujiwara - 06]

A. Fujiwara, T. Matsumoto, D. Krishnamurthy, S. Hasegawa et H. Asahi, *Physica Status Solidi A* 203, (2006), 2662-2665.

[Fuster - 04]

D. Fuster, L. Gonzalez, Y. Gonzalez, J. Martinez-Pastor, T. Ben, A. Ponce et S.I. Molina, *The European Physical Journal B* 40, (2004), 433-437.

[Gendry - 97]

M. Gendry, G. Grenet, Y. Robach, P. Krapf, L. Porte et G. Hollinger, *Physical Review B* 56, (1997), 9271-9274.

[Grandjean - 93]

N. Grandjean et J. Massies, *Journal of Crystal Growth* 134, (1993), 51-62.

[Grandjean - 94]

N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, J. Leymarie, A. Vasson et A.M. Vasson, *Applied Physics Letters* 64, (1998), 2664-2666.

[Hild - 06]

K. Hild, S.J. Sweeney, S. Wright, D.A. Lock, S.R. Jin, I.P. Marko, S.R. Johnson, S.A. Chaparro, S.Q. Yu et Y.H. Zhang, *Applied Physics Letters* 89, (2006), 173509-1 - 173509-3.

[Huffaker - 98]

D.L. Huffaker, G. Park, Z. Zou; O.B. Shchekin et D.G. Deppe, *Applied Physics Letters* 73, (1998), 2564-2566.

[Kim - 04]

J.S. Kim, J.H. Lee, S.U. Hong, H.S. Kwack, C.W. Lee et D.K. Oh, *ETRI Journal* 26, (2004), 475-480.

[Kondow - 96]

M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki et Y. Yazawa, *Japanese Journal of Applied Physics* 35, (1996), 1273-1275.

[Landolt]

Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III : Crystal and Solid State Physics, Volume 17a : Semiconductors.

[Lester - 99]

L.F. Lester, A. Stinz, H. Li, T.C. Newell, E.A. Pease, B.A. Fuchs et K.J. Malloy, *IEEE Photonics Technology Letters* 11, (1999), 931-933.

[Leys - 87]

M.R. Leys, *Chemtronics* 2, (1987), 155-163.

[Liang - 06]

S. Liang, H.L. Zhu, J.Q. Pan, X.L. Ye et W. Wang, *Journal of Crystal Growth* 289, (2006), 477-484.

[Liu - 03]

H.Y. Liu, M. Hopkinson, C.N. Harrison, M.J. Steer, R. Frith, I.R. Sellers, D.J. Mowbray et M.S. Skolnick, *Journal of Applied Physics* 93, (2003), 2931-2936.

[Lopez - 97]

C. Lopez, R. Mayoral, F. Meseguer, J.A. Porto, J. Sanchez-Dehesa, M. Leroux, N. Grandjean, C. Deparis et J. Massies, *Journal of Applied Physics* 81, (1997), 3281-3289.

[Manasevit - 68]

H.M. Manasevit, *Applied Physics Letters* 12, (1968), 156-159.

[Margalit - 96]

N.M. Margalit, D.I. Babic, K. Streubel, R.P. Mirin, R.L. Naone, J.E. Bowers et E.L. Hu, *Electronics Letters* 32, (1996), 1675-1677.

[Massies - 93]

J. Massies et N. Grandjean, *Physical Review Letters* 71, (1993), 1411-1414.

[Matthews - 70]

J.W. Matthews, S. Mader et T.B. Light, *Journal of Applied Physics* 41, (1970), 3800-3804.

[Matthews - 74]

J.W. Matthews et A.E. Blakeslee, *Journal of Crystal Growth* 27, (1974), 118-125.

[Matthews - 76]

J.W. Matthews, *Thin Solid Films* 33, (1976), 253-266.

[Meradji - 04]

H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafis et A. Tadjer, *Physica Status Solidi B* 241, (2004), 2881-2885.

[Nakagawa - 01]

S. Nakagawa, E. Hall, G. Almuneau, J.K. Kim, D.A. Buell, H. Kroemer et L.A. Coldren, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 7, (2001), 224-230.

[Nakata - 00]

Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, K. Ohtsubo, H. Ishikawa et N. Yokoyama, *Journal of Crystal Growth* 208, (2000), 93-99.

[Ni - 04]

H.Q. Ni, Z.C. Niu, X.H. Xu, Y.Q. Xu, W. Zhang, X. Wei, L.F. Bian, Z.H. He, Q. Han et R.H. Wu, *Applied Physics Letters* 84, (2004), 5100-5102.

[Nishi - 99]

K. Nishi, H. Saito, S. Sugou et J.S. Lee, *Applied Physics Letters* 74, (1999), 1111-1113.

[Nishiyama - 05]

N. Nishiyama, C. Caneau, B. Hall, G. Guryanov, M.H. Hu, X.S. Liu, M.J. Li, R. Bhat et C.E. Zah, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 11, (2005), 990-998.

[Otsubo - 99]

K. Otsubo, Y. Nishijima, T. Uchida, H. Shoji, K. Nakajima et H. Ishikawa, *Japanese Journal of Applied Physics* 38, (1999), L312-L314.

[Perri - 58]

J.A. Perri, S. LaPlaca et B. Post, *Acta Crystallographica* 11, (1958), 310.

[Price - 91]

G.L. Price, *Physical Review Letters* 66, (1991), 469-472.

[Redfield - 92]

A.C. Redfield et A. Zangwill, *Physical Review B* 46, (1992), 4289-4291.

[Ryu - 00]

S.W. Ryu et P.D. Dapkus, *Electronics Letters* 37, (2000), 177-178.

[Sato - 97]

S. Sato, Y. Osawa, T. Saitoh et I. Fujimura, *Electronics Letters* 33, (1997), 1386-1387.

[Schwoebel - 69]

R.L. Schwoebel, *Journal of Applied Physics* 40, (1969), 614-618.

[Shau - 04]

R. Shau, M. Ortsiefer, J. Rosskopf, G. Bohm, C. Lauer, M. Maute et M.C. Amann, *Proc. SPIE* 5364, (2004), 1-15.

[Shimizu - 00]

H. Shimizu, K. Kumada, S. Uchiyama et A. Kasukawa, *Electronics Letters* 36, (2000), 1379-1381.

[Shinohara - 95]

M. Shinohara et N. Inoue, *Applied Physics Letters* 66, (1995), 1936-1938.

[Snyder - 91]

C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler et L.M. Sander, *Physical Review Letters* 66, (1991), 3032-3035.

[Soda - 79]

H. Soda, K. Iga, C. Kitahara et Y. Suematsu, *Japanese Journal of Applied Physics* 18, (1979), 2329-2330.

[Sung - 03]

L.W. Sung et H.H. Lin, *Applied Physics Letters* 83, (2003), 1107-1109.

[Takemasa - 98]

K. Takemasa, T. Munakata, M. Kobayashi, H. Wada et Y. Yazawa, *Electronic Letters* 34, (1998), 1231-1233.

[Takeuchi - 02]

T. Takeuchi, Y.L. Chang, M. Leary, A. Tandon, H.C. Luan, D. Bour, S. Corzine, R. Twist et M. Tan, *Electronics Letters* 38, (2002), 1438-1440.

[Tan - 05]

H.H. Tan, P. Lever et C. Jagadish, *Journal of Crystal Growth* 274, (2005), 85-89.

[Tangring - 07]

I. Tangring, S.M. Wang, M. Sadeghi, A. Larsson et X.D. Wang, *Journal of Crystal Growth* 301-302, (2007), 971-974.

[Tansu - 02]

N. Tansu, N.J. Kirsch et L.J. Mawst, *Applied Physics Letters* 81, (2002), 2523-2525.

[Tersoff - 94]

J. Tersoff et F.K. Legoues, *Physical Review Letters* 72, (1994), 3570-3573.

[Tersoff - 95]

J. Tersoff, Y.H. Phang, Z. Zhang et M.G. Lagally, *Physical Review Letters* 75, (1995), 2730-2733.

[Thévenot - 97]

V. Thévenot, V. Soulière, H. Dumont, Y. Monteil, J. Bouix, P. Regreny et T.M. Duc, *Journal of Crystal Growth* 170, (1997), 251-256.

[Ustinov - 00]

V.M. Ustinov et A.E. Zhukov, *Semiconductors Science and Technology* 15, (2000), R41-R54.

[Van der Merwe - 62]

H. Van der Merwe, *Journal of Applied Physics* 34, (1962), 123-127.

[Williams - 93]

E.D. Williams, R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartelt et T.L. Einstein, *Surface Science* 294, (1993), 219-242.

[Yamada - 00a]

M. Yamada, T. Anan, K. Tokutome, A. Kamei, K. Nishi et S. Sugou, *IEEE Photonics Technology Letters* 12, (2000), 774-776.

[Yamada - 00b]

M. Yamada, T. Anan, K. Kurihara, K. Nishi, K. Tokutome, A. Kamei et S. Sugou, *Electronics Letters* 36, (2000), 637-638.

[Yano - 81]

M. Yano, H. Imai et M. Takusagawa, *Journal of Applied Physics* 52, (1981), 3172-3175.

[Zhukov - 99]

A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Egorov, N.A. Maleev, V.M. Ustinov, B.V. Volovik, M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, N.N. Ledentsov, Y.M. Shernyakov, A.V. Lunev, Y.G. Musikhin, N.A. Bert, P.S. Kop'ev et Z.I. Alferov, *Semiconductors* 33, (1999), 153-156.

Chapitre 2 : Les borures B(In)GaAs

Chapitre 2 : Les borures B(In)GaAs

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu l'intérêt des semiconducteurs III-V pour la réalisation de dispositifs émettant à $1,3 \mu\text{m}$ et nous avons fait un tour d'horizon des différents matériaux envisagés pour parvenir à cette émission sur substrat de GaAs. Une catégorie a cependant été volontairement omise : les semiconducteurs III-V à base de bore, et notamment le ternaire BGaAs et le quaternaire BInGaAs. Dans ce chapitre, nous détaillerons l'intérêt de tels matériaux et nous analyserons les différents travaux qui ont été réalisés sur leur synthèse. Nous donnerons également un aperçu des propriétés optiques et électriques de ces semiconducteurs III-V à base de bore. Mais, auparavant, nous nous intéresserons à l'historique de ces matériaux et, en particulier, à l'élaboration et aux propriétés du binaire BA.

I : Historique : synthèse et propriétés de BA

1. Introduction

Alors que de nombreuses études ont été rapportées sur la croissance de BP et de B_{12}P_2 [Archer - 64, Peret - 64, Nishinaga - 70, Chu - 71, Shohno - 74, Slack - 83, Kumashiro - 90], la bibliographie sur BA et B_{12}As_2 est beaucoup plus restreinte. Ceci est dû en grande partie aux difficultés rencontrées lors de leur synthèse. Ces borures sont des semiconducteurs à grand gap et ont un intérêt technologique pour des applications à haute température, aussi bien pour leurs propriétés électriques qu'optiques. Ils sont également potentiellement très avantageux pour une utilisation dans un environnement hautement radiatif car ils ont la faculté d'auto-guérir les dommages engendrés par les radiations β et de convertir celles-ci en électricité [Aselage - 02].

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la synthèse et aux propriétés du BA cubique qui est l'un des premiers composés semiconducteurs à base de bore à avoir été étudié et qui est à la base de l'alliage ternaire BGaAs.

2. Synthèse et propriétés de BAs

La synthèse de cristaux d'arséniure de bore (BAs) et de phosphure de bore (BP) est rapportée dès 1958 par Perri *et al.* [Perri - 58]. Ces composés sont préparés par mélange des corps simples à haute température (respectivement 800 et 1000°C) dans des tubes en silice sous vide. Les deux composés cristallisent dans le système cubique avec une structure de type zinc-blende dont les paramètres de maille sont 4,777 Å pour BAs et 4,538 Å pour BP. Le phosphure de bore est stable jusqu'à 1250°C sous atmosphère phosphorée tandis que BAs n'est stable que jusqu'à 920°C en présence de vapeurs d'arsenic. Au-delà de cette température, il se produit une transformation irréversible qui conduit à l'obtention d'un composé brun extrêmement stable qui cristallise dans le système orthorhombique.

En 1960, Williams et Ruehrwein confirment que le mélange bore - arsenic conduit à l'obtention de deux types de composés dont la formation dépend des conditions de température et de la pression d'arsenic [Williams - 60]. A 700-800°C et sous pression d'arsenic supérieure à une atmosphère, l'arséniure de bore cubique (BAs) est obtenu. A 1000-1100°C et sous pression d'arsenic inférieure à une atmosphère, des structures orthorhombiques sont obtenues ($B_{5-7}As$). La dégradation thermique du BAs sous argon et à 1125°C conduit également à la formation de B_6As orthorhombique.

Dans une étude publiée en 1961, Matkovich propose une structure modèle pour tous les composés interstitiels du bore [Matkovich - 61]. Il propose la formule suivante : $B_{13}As_2$ pour le composé interstitiel d'arséniure de bore (ou subarséniure de bore) et se démarque de ses prédécesseurs en proposant une structure rhomboédrique et non plus orthorhombique pour ce composé.

En 1966, Ku propose une méthode de préparation pour l'arséniure de bore cubique et le subarséniure de bore [Ku - 66]. A $875^\circ \pm 25^\circ C$, l'arséniure de bore cubique (BAs) est obtenu, il possède une couleur brune très foncée et un paramètre de maille égal à celui mesuré par Perri : 4,7778 Å. A plus haute température (1000°C), le produit obtenu est le subarséniure de bore rhomboédrique ($B_{13}As_2$) ambré dont les caractéristiques cristallines mesurées sont très proches de celles calculées par Matkovich : $a = 5,3177\text{Å}$ et $\alpha = 70^\circ 32'$.

Ku réalise également une étude optique des composés et trouve une énergie de bande interdite de 1,46 eV pour le BAs cubique et de 1,51 eV pour le subarséniure de bore.

Une méthode de purification est proposée pour obtenir du BAs cubique pur à partir de poudres de bore et d'arsenic, mélangées à haute température (1200°C) et sous pression élevée [Osugi - 66]. La clé pour éviter l'obtention de $B_{13}As_2$ est de mélanger les poudres dans un ratio atomique B : As = 1 : 2 - 2,5. On obtient alors un mélange de BAs cubique, d'arsenic et d'oxyde d'arsenic. Un traitement adapté à l'acide nitrique 4,5 N permet d'éliminer l'arsenic résiduel ainsi que l'oxyde d'arsenic et d'obtenir une poudre de BAs cubique pure.

Des méthodes de transport chimique en phase vapeur ont également été proposées pour élaborer des monocristaux de BAs cubique à partir des corps simples [Armington - 67, Chu - 72]. En 1974, Chu et Hyslop annoncent l'élaboration de films de BAs cubique déposés par CVD sur des substrats de SiC par décomposition thermique d'arsine et de diborane [Chu - 74]. Mais Correia *et al.* contredisent ces résultats et révèlent qu'il est impossible d'obtenir l'arséniure de bore cubique par CVD à partir d'hydrures ou d'halogénures [Correia - 86]. Ils pensent que l'interprétation des diagrammes de diffraction des électrons faite par Chu et Hyslop était erronée et que les films obtenus sur les substrats de SiC étaient vraisemblablement des films de subarséniure de bore ($B_{13}As_2$).

L'utilisation de l'EPVOM pour la croissance de couches des dérivés arséniés ou phosphorés du bore est proposée par Manasevit [Manasevit - 89]. Les couches obtenues, déposées sur silicium ou sur saphir à partir de triéthylborane (TEB) ou de triméthylborane (TMB) en présence d'arsine, étaient pour la plupart amorphes et correspondaient à des structures de type : $B_{12-16}As_2$.

Récemment, une étude théorique a permis d'obtenir la valeur des coefficients élastiques pour le BAs cubique cristallisant dans une structure de type zinc-blende [Meradji - 04]. Les valeurs trouvées sont : $29,5 \cdot 10^{10}$ Pa pour C_{11} et $7,8 \cdot 10^{10}$ Pa pour C_{12} .

Si la structure proposée par Matkovich pour le subarséniure de bore : $B_{13}As_2$ fut longtemps citée comme référence, des études plus récentes ont montré que le subarséniure de bore cristallisait bien dans une structure rhomboédrique mais que

cette structure était constituée d'icosaèdres de bore (Figure 19) et que la stœchiométrie était plutôt $B_{12}As_2$ [Carrard - 95, Aselage - 97, Emin - 04].

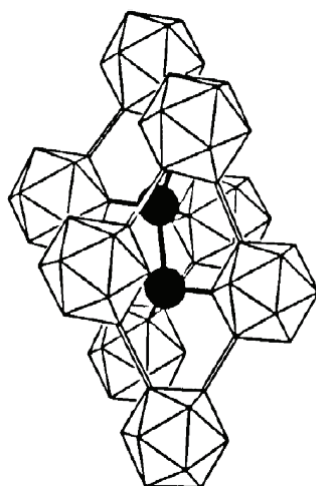


Figure 19 : Schéma de la structure cristalline du subarséniure de bore $B_{12}As_2$ [Emin - 04]
Les atomes représentés en noir correspondent aux atomes d'arsenic

↳ A ce jour, il n'a pas été possible de déposer, par CVD ou toute autre méthode d'épitaxie en phase vapeur, du BAs cubique sur un substrat (SiC, Si, GaAs...). Les recherches se sont donc tournées vers le dépôt de $B_{12}As_2$ sur substrats de SiC par CVD afin de développer des dispositifs évoluant dans des environnements hautement radiatifs. La structure particulière de ces composés leur confère en effet une très grande résistance aux radiations et des études sont conduites afin de fabriquer de véritables piles nucléaires, par analogie avec les cellules solaires, qui transformeraient les radiations β en électricité [Wang - 00, Vetter - 04].

3. Conclusions

Il existe très peu de données concernant la synthèse de BAs et ses propriétés, notamment à cause des conditions particulières de sa croissance et des difficultés à obtenir la forme cubique pure. Néanmoins, quelques caractéristiques utiles pour la suite de l'étude sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2). Il n'apparaît pas très clairement si l'énergie de bande interdite mesurée par Ku en 1966 et Chu en 1974, et dont la valeur est égale à 1,46 eV, correspond à un gap direct ou indirect. Une étude théorique ancienne rapporte une valeur proche de cette dernière pour le gap indirect (1,6 eV) et fournit une valeur de 3,56 eV pour le gap direct de BAs cubique [Stukel - 70].

Les calculs les plus récents prédisent des valeurs de 1,9 eV et 5,5 eV respectivement pour les gaps indirects et directs [Hart - 00].

Tableau 2 : Récapitulatif des propriétés de BAs cubique

BAs cubique - Structure de type zinc-blende		
Paramètre de maille (Å)	a	4,777
Energie de bande interdite E_g (eV)	E_g expérimentale	1,46
	E_g indirecte théorique	1,6 - 1,9
	E_g directe théorique	3,56 - 5,5
Coefficients élastiques (10^{10} Pa)	C_{11}	29,5
	C_{12}	7,8

II : Intérêt de l'incorporation de bore dans (In)GaAs

Au début des années 2000, les travaux de recherche consacrés au matériau InGaAsN étaient en plein essor. Incorporer de l'azote dans la matrice (In)GaAs/GaAs combinait en effet deux avantages : d'une part, une réduction du désaccord de maille avec le substrat de GaAs et, d'autre part, une diminution très significative de l'énergie de bande interdite. Ce dernier effet est lié à la très forte concavité de la courbe d'évolution du gap de l'alliage GaAsN entre les gaps des binaires GaAs (1,42 eV) et GaN (3,2 eV). Le paramètre de courbure du gap¹ est inhabituellement élevé par rapport aux semi-conducteurs III-V classiques [Weyers - 92, Kondow - 94].

Cependant, à cette époque, les puits quantiques d'InGaAsN/GaAs n'avaient pas encore fait leurs preuves comme zones actives de diodes laser émettant à 1,3 μm . Une limitation majeure était la forte dégradation des propriétés optiques du matériau avec l'incorporation de l'azote. Par ailleurs, l'utilisation du matériau InGaAsN comme couche active dans les cellules solaires posait également problème. L'efficacité de ces dispositifs était en effet considérablement réduite en raison de la faible longueur de diffusion des porteurs dans ce matériau [Geisz - 98]. C'est dans ce contexte qu'a été avancée l'idée d'étudier l'incorporation d'un autre élément léger dans InGaAs : le bore [Geisz - 00a, Geisz - 00b].

¹ Le paramètre de courbure du gap quantifie l'écart à la linéarité de l'évolution du gap en fonction de la composition de l'alliage.

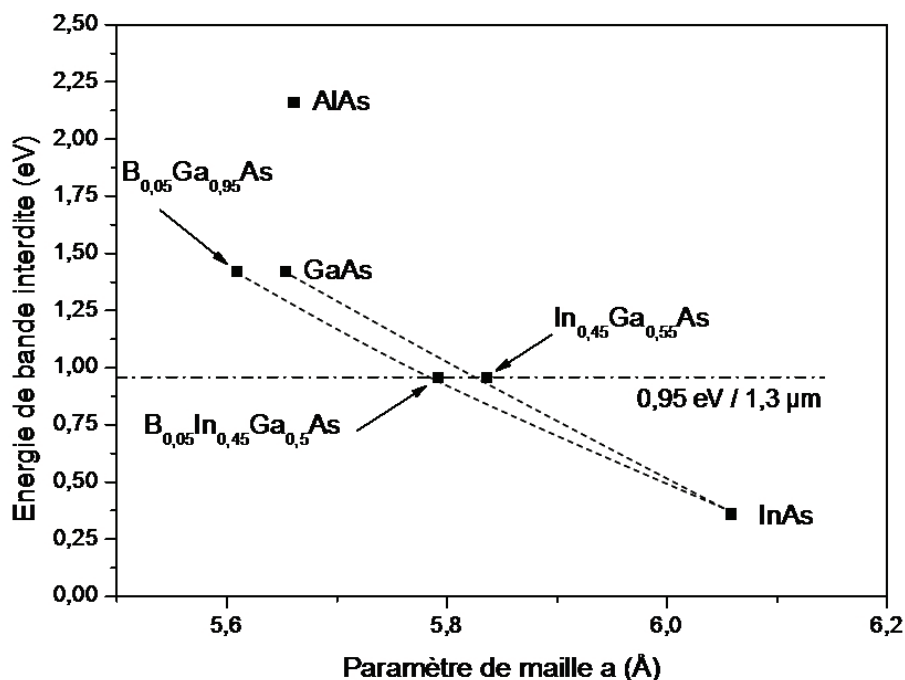


Figure 20 : Diagramme montrant la variation de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour certains semiconducteurs III-V épitaxiables sur GaAs. Cette figure illustre l'intérêt de l'incorporation du bore dans InGaAs pour l'émission à 1,3 µm sur GaAs

L'insertion d'un faible pourcentage de bore dans le ternaire InGaAs est apparue comme une autre voie prometteuse pour l'élaboration de ces dispositifs optoélectroniques. En effet, grâce au faible rayon covalent du bore, la contrainte en compression induite par l'insertion d'indium dans GaAs peut être partiellement ou totalement compensée, suivant le type de dispositif visé (Figure 20). Pour l'émission à 1,3 µm, un matériau tel que $In_{0,45}Ga_{0,55}As$ est envisageable théoriquement. Mais, pour de telles teneurs en indium, le désaccord de maille s'élève à plus de 3,2 %. L'incorporation de seulement 5 % de B permet de réduire le désaccord de maille de près de 0,8 % ($\frac{\Delta a}{a} = 2,45\%$ pour $B_{0,05}In_{0,45}Ga_{0,5}As$).

En ce qui concerne l'influence du bore sur l'énergie de bande interdite du matériau, des études théoriques et expérimentales suggèrent que le paramètre de courbure du gap de BGaAs serait beaucoup moins important que celui de GaAsN. Les énergies de bande interdite de GaAs (1,42 eV) et de BAs (1,46 à 1,9 eV) étant voisines, la substitution de quelques pourcents de bore au gallium ne devrait ainsi entraîner que de faibles variations du gap par rapport aux effets très prononcés dus à l'azote. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le paragraphe IV.1.

Ainsi, contrairement à l'azote, le bore ne devrait avoir qu'un effet de compensation de la contrainte due à l'indium. L'introduction de bore devrait ainsi permettre d'étendre la longueur d'onde d'émission des puits quantiques (QWs) d'InGaAs/GaAs vers 1,3 μm , en repoussant la teneur en indium maximale de ces puits avant relaxation. Par ailleurs, des couches de BInGaAs plus épaisses pourront être épitaxiées en accord de maille sur GaAs, avec une application potentielle comme couche active de cellules solaires à haut rendement (cf. paragraphe V). Pour cette dernière application, on cherche à obtenir une énergie de bande interdite de 1,25 eV ou de 1 eV.

Pour les différentes applications envisagées, on vise donc les compositions suivantes :

- QWs BInGaAs/GaAs pour l'émission à 1,3 μm : In ~ 45-50 % et B ~ 5-6 % pour des puits d'épaisseur de 6 à 8 nm.
- Couche active à 1,25 eV de cellules solaires : In ~ 11 % et B ~ 5 %
- Couche active à 1 eV de cellules solaires : In ~ 30 % et B ~ 14 %

La solubilité du bore dans (In)GaAs à l'équilibre thermodynamique est encore mal connue. Des calculs théoriques prédisent une faible solubilité : entre 4 et 7 % autour de 600°C [Dumont - 06, Asomoza - 01]. Cette solubilité limitée s'explique principalement par la forte différence de rayon atomique entre d'une part le bore et d'autre part le gallium ou l'indium. Cependant, les travaux de Hart *et al.* suggèrent que la solubilité du bore dans GaAs pourrait être plus élevée que celle de l'azote [Hart - 00]. Leurs calculs montrent en effet que l'enthalpie de mélange de BAs dans GaAs serait beaucoup plus faible que l'enthalpie de mélange de GaN dans GaAs.

Toutes ces études théoriques concernent la solubilité en volume du bore dans GaAs. Or, on peut s'attendre à ce que la solubilité du bore soit plus importante au voisinage de la surface. Ce phénomène peut s'expliquer par la conjugaison de deux facteurs. D'une part, la contrainte locale en compression liée à l'introduction d'atomes de bore de petite taille est plus facilement relaxée près de la surface, où les atomes ont une plus grande liberté de mouvement. D'autre part, la reconstruction de la surface peut fournir aux atomes de bore des sites

d'incorporation plus favorables. Une solubilité de surface plus importante que la solubilité en volume a ainsi été mise en évidence dans le cas de l'incorporation d'azote dans GaAs [Zhang - 97].

Expérimentalement, l'utilisation de conditions de croissance fortement hors-équilibre (en particulier de faibles températures de croissance) doit permettre de repousser la limite de solubilité du bore dans les couches épitaxiales, comme cela a été observé avec l'azote. A ce jour, les teneurs en bore maximales rapportées dans la littérature sont voisines de 8 % dans des couches épitaxiales de BGaAs [Groenert - 04] et 4 % dans des couches de BInGaAs [Geisz - 00a].

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons un état de l'art des connaissances sur la croissance de couches minces des matériaux BGaAs et BInGaAs sur substrat de GaAs.

III : Elaboration des alliages BGaAs et BInGaAs

1. Alliages BAs-GaAs et dopage de GaAs par le bore

Les premiers auteurs à proposer la synthèse de cristaux mixtes de BAs-GaAs et à évoquer la synthèse d'un alliage de type BGaAs sont Ku en 1966 et Manasevit en 1989. Ku obtient par transport chimique en phase vapeur un mélange de cristaux de subarséniure de bore et de cristaux de GaAs [Ku - 66], tandis que Manasevit obtient par EPVOM des couches amorphes de BAs-GaAs déposées sur substrats de GaAs [Manasevit - 89] et contenant une forte concentration en carbone et en oxygène. Dans ce dernier cas, le matériau obtenu est certainement constitué d'un mélange de subarséniure de bore et de GaAs. On ne peut donc pas parler d'alliage de BGaAs ayant une structure cubique de type zinc-blende.

Par la suite, des travaux sont menés pour étudier le dopage par le bore de couches de GaAs et d'AlGaAs [Tischler - 92]. Ces études visent notamment à explorer l'influence du bore sur les défauts présents dans ces couches, et notamment les centres DX associés à des donneurs profonds. Le dopage des couches de GaAs est réalisé par EPVOM à basse pression (78 Torr) en utilisant le diborane (B_2H_6), le triméthylgallium (TMG) et l'arsine (AsH_3) comme précurseurs.

Un effet majeur de l'introduction de diborane est une réduction significative de la vitesse de croissance de GaAs avec l'augmentation du flux de diborane

(Figure 21a). Des pistes sont envisagées pour expliquer ce phénomène, telles que la modification du processus de croissance par l'adsorption préférentielle du bore en surface, ce qui limiterait le nombre de sites actifs disponibles pour la croissance de GaAs, ou la formation d'un adduit non volatil entre le B_2H_6 et le TMG. Une seconde tendance caractéristique observée est la forte dépendance de la concentration en bore vis-à-vis de la température de croissance (Figure 21b). La teneur en bore dans GaAs, déterminée par des mesures SIMS, chute brutalement pour des températures supérieures à $580^\circ C$. L'hypothèse de la formation d'un adduit, favorisée à haute température, est privilégiée pour expliquer ce phénomène. Une dernière tendance mise en évidence est la réduction de la concentration en bore lorsque le rapport V/III augmente.

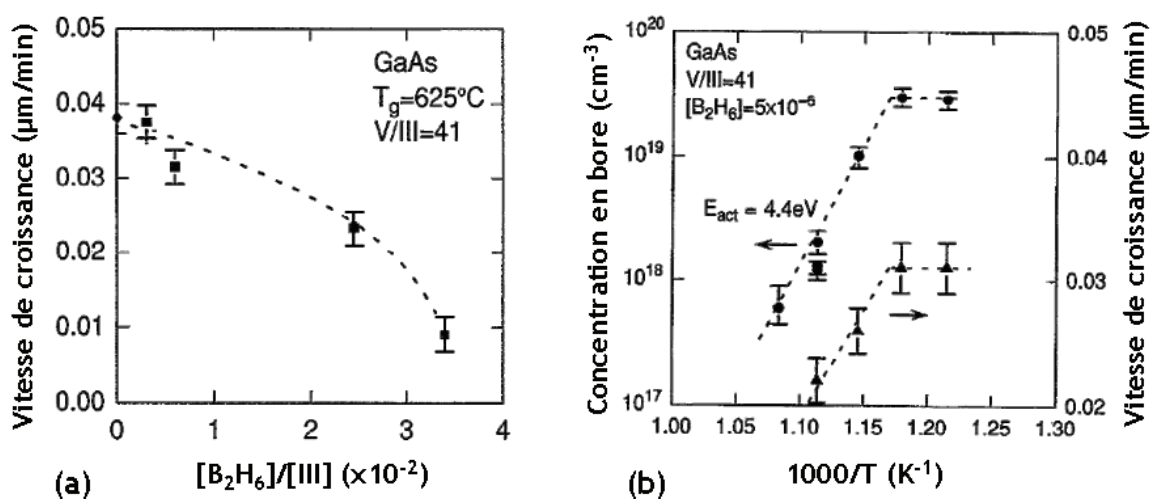


Figure 21 : (a) Evolution de la vitesse de croissance de GaAs en fonction de la concentration de B_2H_6 en phase gazeuse, (b) Influence de la température de croissance sur la concentration en bore des couches et sur la vitesse de croissance [Tischler - 92]

Le dopage de couches de GaAs par le bore a également été réalisé par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM) [Hoke - 93]. L'EJM est une technique d'épitaxie sous ultravide ($P < 10^{-7}$ Torr). Dans le cas de l'élaboration du ternaire BGaAs, des flux atomiques (B, Ga) ou moléculaires (As_4) provenant de sources solides (cellules d'effusion) réagissent à la surface d'un substrat monocristallin maintenu à la température de croissance désirée. Les concentrations en bore obtenues atteignent des valeurs comprises entre $7,6 \cdot 10^{19}$ et $1,7 \cdot 10^{20} cm^{-3}$. Comme pour les croissances par EPVOM, les basses températures favorisent l'incorporation du bore dans les couches de GaAs. La formation de complexes bore-bore est évoquée pour expliquer

la baisse de l'incorporation du bore à plus haute température. Il est également suggéré que les hautes températures favoriseraient une incorporation parasite du bore en site interstitiel.

Ces deux études, consacrées au dopage de couches de GaAs par le bore, sont les prémices de recherches plus approfondies sur les alliages BGaAs et BInGaAs qui seront menées dès le début des années 2000.

2. Croissance des alliages $B_xGa_{1-x}As$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}As$

a) Différentes techniques d'épitaxie employées

C'est en 2000 que Geisz *et al.* réalisent pour la première fois l'épitaxie de $B_xGa_{1-x}As$ et $B_xIn_yGa_{1-x-y}As$ sur substrat de GaAs par EPVOM, avec un pourcentage de bore (x) compris entre 2 et 4 % [Geisz - 00a]. Ils utilisent le diborane, le triéthylgallium (TEG), le triméthylindium (TMI) et l'arsine comme précurseurs.

Dans le même temps, Gupta *et al.* élaborent des couches de $B_xGa_{1-x}As/GaAs$ par EJM avec des compositions en bore comprises entre 0,1 et 1 % [Gupta - 00]. Il apparaît que la qualité cristalline des couches se dégrade avec l'augmentation de leur teneur en bore, et que les couches ne sont plus monocristallines au-delà de 0,25 %. Cette étude montre également que les faibles températures de croissance améliorent la qualité cristalline et optique du matériau.

Plus récemment, Groenert *et al.* ont réussi à élaborer par EJM des couches de BGaAs/GaAs avec un pourcentage maximal de bore avoisinant les 8 % ($x = 7,8$ %) et une très bonne qualité cristalline [Groenert - 04]. Une faible température de croissance (420°C), associée à un rapport V/III assez élevé, sont apparus comme les paramètres déterminants pour atteindre ces niveaux d'incorporation de bore.

A ce jour, seules l'EPVOM et l'EJM ont été utilisées pour épitaxier des couches de BGaAs/GaAs, tandis que l'épitaxie de BInGaAs/GaAs a seulement été réalisée par EPVOM. Dans la suite du chapitre, nous nous focaliserons sur les résultats obtenus par EPVOM, qui est la technique utilisée pour nos travaux de thèse.

b) Croissance de BGaAs et de BInGaAs par EPVOM

Dans cette partie, nous allons préciser les différents paramètres influençant la croissance de BGaAs et de BInGaAs sur substrat de GaAs par EPVOM, et notamment les facteurs qui contrôlent l'incorporation du bore.

▪ Croissance de BGaAs/GaAs

Le diborane a été le premier précurseur du bore utilisé pour la croissance de BGaAs. Cependant, l'utilisation de ce composé présente certains inconvénients. En effet, à haute température, le diborane subit des réactions de cyclisation et forme des boranes de poids moléculaires supérieurs [Fernandez - 73]. De plus, il a été montré que le diborane réagissait avec l'arsine, et ce, même à température ambiante [Stone - 54].

Ces différentes réactions parasites peuvent affecter le mécanisme de croissance de BGaAs. C'est pourquoi des études ont été menées sur l'utilisation d'autres précurseurs du bore comme le triméthylborane (TMB), le triéthylborane (TEB) et le trifluorure de bore (BF_3) [Geisz - 01b]. Le pourcentage de bore incorporé dans la couche épitaxiale avec le TMB est très faible ; il est quasi nul avec l'emploi de BF_3 . En fait, ces deux composés sont trop stables dans les gammes de températures utilisées pour la synthèse de BGaAs/GaAs. Seul le TEB présente des caractéristiques intéressantes et a permis d'atteindre une composition maximale en bore légèrement supérieure à celle obtenue avec le diborane. Cette composition maximale, déterminée par diffraction des rayons X, est comprise entre 4 et 7 %. La barre d'erreur a pour origine l'incertitude sur l'état de relaxation des couches élaborées.

On notera cependant que le rendement d'incorporation du bore² est faible que ce soit avec le diborane ou avec le TEB. En outre, avec le TEB, les différents paramètres de croissance influencent l'incorporation du bore de façon très similaire à ce qui est observé avec le diborane. Cela suggère qu'une espèce intermédiaire commune (BH_3 par exemple) pourrait se former dans la phase gazeuse à partir de ces deux précurseurs, produisant des espèces actives identiques [Geisz - 01b].

² Le rendement d'incorporation du bore est défini comme le rapport : $R(\text{B}) = x / X_v$, où x est la composition en bore de la couche et X_v la composition en bore dans la phase gazeuse.

La composition en bore des couches épitaxiales de BGaAs augmente avec la concentration en phase gazeuse du précurseur du bore (B_2H_6 ou TEB). Néanmoins, différentes études ont montré qu'il existe une composition en bore maximale au-delà de laquelle l'augmentation du flux du précurseur du bore conduit à une forte dégradation morphologique et structurale des couches [Geisz - 01a, Dumont - 03a, Gottschalch - 03, Pryakhin - 05]. Cette composition critique est fortement dépendante de la température et est également affectée par la valeur du rapport V/III. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont montré que la dégradation des couches s'expliquait par une séparation de phases. Les couches sont alors formées d'une matrice amorphe, riche en bore, incorporant des nanocristaux de GaAs (pouvant renfermer une faible teneur de B) [Geisz - 01a]. La phase amorphe est probablement constituée de subarséniure de bore ($B_{12}As_2$). La composition critique correspond donc à la limite expérimentale de la solubilité du bore en volume.

Des conditions de croissance riches en arsenic (*i.e.* un rapport V/III élevé) semblent primordiales pour stabiliser l'alliage BGaAs [Geisz - 01a]. En effet, lorsque le taux de couverture des sites V par l'arsenic est insuffisant, la substitution d'atomes de bore à l'arsenic devient possible. Il peut en résulter l'incorporation en anti-site d'atomes de bore isolés, mais également la formation de liaisons B-B (dimères). Ces dimères constituent des germes pour la formation de la phase $B_{12}As_2$ et ils favorisent ainsi une séparation de phases dans l'alliage [Jenichen - 07]. Le rapport V/III minimal nécessaire à l'obtention de couches monocristallines augmente avec la température de croissance [Geisz - 01a].

Le rapport V/III semble également influencer l'incorporation du bore. Ainsi, il est rapporté que la composition en bore augmente avec le rapport V/III, pour des croissances réalisées avec le TMG, le TEB et l'arsine [Pryakhin - 05, Gottschalch - 03]. Cette dernière tendance est à l'opposée de celle observée lors du dopage de GaAs par le bore avec le diborane (voir le paragraphe III.1).

La température de croissance a une influence très marquée sur le rendement d'incorporation du bore et sur le pourcentage maximum de bore incorporé. L'incorporation du bore chute brutalement au-delà d'une température critique comprise entre 550 et 600°C, quels que soient les précurseurs utilisés pour le bore ou le gallium [Geisz - 01a, Geisz - 01b, Dumont - 03a, Gottschalch - 03].

A plus basse température, le comportement dépend de la nature du précurseur du gallium (Figure 22). L'utilisation du TMG entraîne une chute de l'incorporation du bore en dessous de 550°C [Geisz - 01a, Gottschalch - 03, Dumont - 03a], tandis qu'avec le TEG l'incorporation du bore demeure constante et maximale, au moins jusqu'à 480°C [Geisz - 01a].

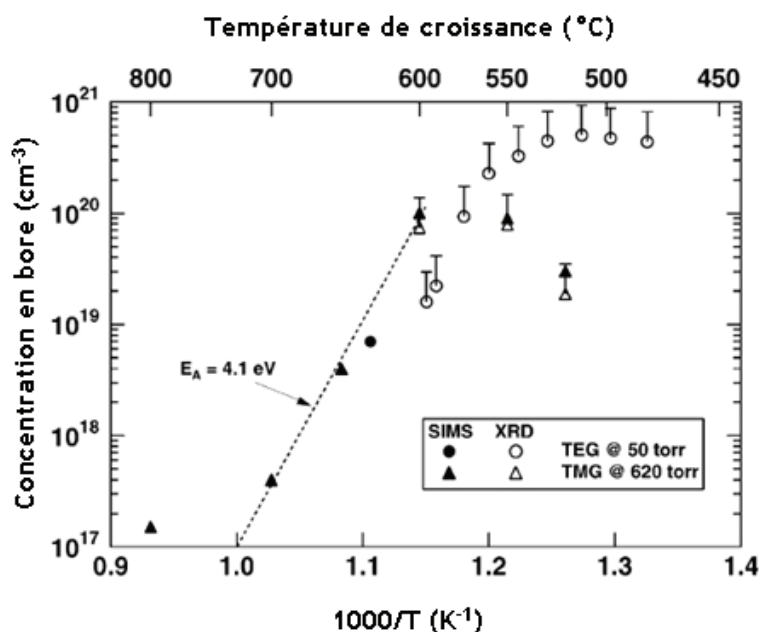


Figure 22 : Influence de la température de croissance sur l'incorporation du bore dans B GaAs [Geisz - 01a]

La nature du précurseur du gallium (TMG ou TEG) influence également fortement l'incorporation du bore. Nous avons déjà souligné des différences de comportement à basse température. Par ailleurs, le rendement d'incorporation du bore augmente si l'on utilise le TEG plutôt que le TMG [Geisz - 01a, Dumont - 03a]. Cette différence est attribuée à des réactions parasites qui ont lieu en phase gazeuse entre le TMG, l'arsine et le précurseur du bore (TEB ou diborane), réactions qui ne seraient pas observées avec l'utilisation du TEG [Geisz - 01b]. Des différences majeures apparaissent également en ce qui concerne la vitesse de croissance de B GaAs [Geisz - 01b]. Lorsque l'on associe le TMG, l'arsine et le diborane ou le TEB, la vitesse de croissance chute fortement avec l'augmentation du flux du précurseur du bore et avec l'augmentation du flux d'arsine. Cela confirme l'existence de réactions parasites entre ces précurseurs ou leurs produits de décomposition. En revanche, aucun effet sur la vitesse de croissance n'a été observé avec le TEG, l'arsine et le diborane. En présence d'arsine, le TEB semble

par contre réagir avec le TEG, mais dans des proportions bien moindres qu'avec le TMG. Il en résulte une faible diminution de la vitesse de croissance avec un flux croissant de TEB.

L'utilisation de la terbutylarsine (TBAs) en remplacement de l'arsine, associée au TEG et au TEB, a été explorée par Gottschalch *et al.*. Cette étude a mis en évidence un comportement similaire à celui observé avec l'arsine en ce qui concerne l'influence de la température et de la concentration en bore dans la phase gazeuse sur l'incorporation du bore [Gottschalch - 03]. Néanmoins, cette étude n'a pas permis préciser si la TBAs permet d'éliminer les réactions parasites suspectées en présence d'arsine.

L'influence de la désorientation des substrats de GaAs (direction et angle de désorientation) sur l'incorporation du bore a également été étudiée. Comparativement à des substrats (001) non désorientés, l'utilisation de substrats désorientés dans la direction [110] réduit l'incorporation du bore [Gottschalch - 03, Pryakhin - 05]. Par contre, la désorientation dans la direction $[\bar{1}10]$ n'affecte pas la teneur en bore des couches [Gottschalch - 03]. Cette influence de la direction de désorientation est encore mal comprise.

Enfin, des analyses XPS conduites sur des couches de BGaAs/GaAs ont mis en évidence un pourcentage de bore en surface des échantillons bien plus élevé que le pourcentage de bore en volume, estimé par diffraction des rayons X [Dumont - 03b]. Ces observations suggèrent une forte ségrégation de surface du bore lors de la croissance. Cette tendance pourrait s'expliquer par la très faible tension de vapeur du bore par rapport au gallium [Dumont - 06], conjuguée à une solubilité du bore plus élevée en surface qu'en volume.

▪ Croissance de BInGaAs/GaAs

D'une façon générale, les données disponibles dans la littérature sur la croissance du quaternaire BInGaAs sont très succinctes.

Geisz *et al.* ont été les premiers à réaliser la synthèse de couches de BInGaAs sur substrat de GaAs [Geisz - 00a]. Ils ont obtenu une couche de $B_{0,03}Ga_{0,91}In_{0,06}As$ en quasi-accord de maille sur GaAs. Des analyses de cette couche par diffraction

des rayons X et par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont mis en évidence sa très bonne qualité cristalline.

Une analyse par SIMS et par spectroscopie Auger de couches de BInGaAs et de couches d'InGaAs de référence a permis de montrer que l'addition de diborane dans la phase gazeuse réduit de 25 % environ le pourcentage d'indium incorporé, pour seulement 1 % de bore incorporé [Geisz - 01a]. Cet effet est attribué à des réactions parasites en phase gazeuse entre le TMI et le diborane, probablement similaires à celles observées avec le TMG. En revanche, l'ajout de TMI dans la phase gazeuse n'aurait que peu d'influence sur l'incorporation du bore. Il en résulterait seulement une très légère diminution de la composition en bore par rapport à une couche de BGaAs de référence.

L'influence de la pression partielle d'arsine sur le désaccord de maille de couches de BInGaAs/GaAs met en évidence une tendance identique à celle observée pour le ternaire BGaAs. L'augmentation du rapport V/III conduit à une augmentation de la teneur en bore du quaternaire [Gottschalch - 03].

Enfin, une étude théorique récente suggère que l'incorporation simultanée du bore et de l'indium défavorise la substitution du bore en site arsenic et donc limite la formation de dimères B-B [Jenichen - 07]. Cela suggère donc que la croissance du quaternaire BInGaAs nécessiterait des rapports V/III plus faibles que ceux utilisés pour stabiliser le ternaire BGaAs. Cependant, aucune confirmation expérimentale de cette tendance n'a encore été apportée.

IV : Energie de bande interdite et propriétés optiques des couches de B(In)GaAs

La connaissance de l'énergie de bande interdite des alliages B(In)GaAs et la maîtrise de leurs propriétés optiques sont cruciales en vue des applications en optoélectronique envisagées pour ces matériaux. Dans ce paragraphe, nous résumerons les données, très partielles, disponibles dans la littérature sur ce sujet.

1. Energie de bande interdite des alliages B(In)GaAs

La première étude théorique de l'influence de l'incorporation de bore dans GaAs sur l'énergie de bande interdite a été conduite par Hart *et al.* [Hart - 00]. Il

est prédit pour l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ un paramètre de courbure du gap voisin de 3,5 eV. Cette valeur est plus élevée que pour les semi-conducteurs III-V classiques (~ 1 eV), mais est sans commune mesure avec les valeurs géantes (14 à 23 eV) rapportées pour l'alliage $GaAs_{1-x}N_x$ [Kondow - 94, Onabe - 99]. En outre, le paramètre de courbure du gap de BGaAs serait indépendant de la composition en bore, au contraire de celui de GaAsN qui dépend fortement de la composition en azote. Cette étude conclut que, contrairement à l'incorporation de l'azote, l'incorporation du bore aura très peu d'influence sur le gap du matériau. Une faible augmentation du gap est prédite, conduisant par exemple à une valeur de 1,46 eV pour 5 % de bore incorporé.

Une autre étude théorique comparative des alliages BGaAs et GaAsN a livré des conclusions similaires [Gonzalez Szwacki - 01, Gonzalez Szwacki - 02]. Pour de faibles compositions en bore ($x \leq 3$ %), aucune variation significative du gap n'est prédite (Figure 23). A titre de comparaison, une réduction du gap de 350 meV est observée avec l'incorporation de 3 % d'azote.

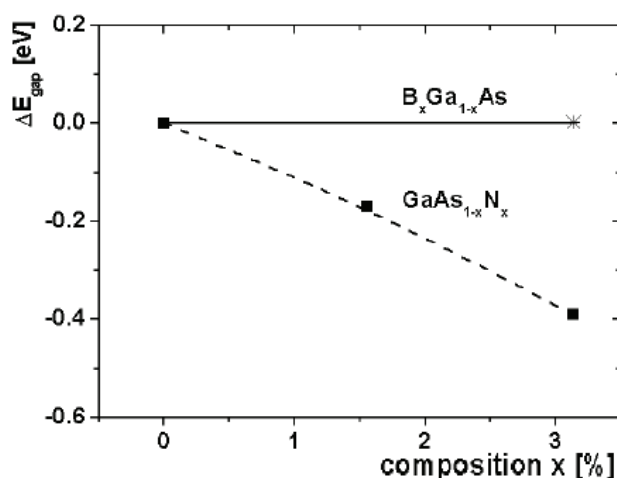


Figure 23 : Effet de la composition en bore ou en azote sur l'énergie de bande interdite pour des couches de $B_xGa_{1-x}As$ et de $GaAs_{1-x}N_x$ [Gonzalez Szwacki - 02]. La grandeur représentée en ordonnée est la différence entre le gap de la couche et celui de GaAs.

D'un point de vue expérimental, les caractérisations par photoluminescence (PL) ou par photoréflectivité (PR) de couches de BGaAs confirment la faible influence du bore sur la valeur de l'énergie de bande interdite. Certains auteurs rapportent que le gap augmente légèrement avec la composition en bore [Geisz - 00a, Gupta - 00, Gottschalch - 03, Shan - 03] alors que d'autres observent, au contraire, une faible diminution du gap [Pryakhin - 05]. Dans tous les cas, les

variations de l'énergie de bande interdite sont de l'ordre de quelques meV par pourcentage de bore incorporé. Le paramètre de courbure de BGaAs est évalué dans la gamme 1,6 - 2,3 eV [Geisz - 00a, Gottschalch - 03].

L'origine des différences de comportement entre les alliages $B_xGa_{1-x}As$ et $GaAs_{1-x}N_x$ est encore sujette à discussion. Cependant, un facteur déterminant semble être la forte différence d'ionocité entre les liaisons B-As et Ga-N [Leibiger - 03a]. Les électronégativités éloignées du gallium (1,8) et de l'azote (3,0) conduisent à un caractère ionique très prononcé de la liaison Ga-N. Au contraire, les électronégativités voisines du bore (2,0) et de l'arsenic (2,2) se traduisent par une liaison presque purement covalente. Il a été montré que le paramètre de courbure géant du gap de GaAsN pouvait s'expliquer par l'existence d'un niveau profond, lié à l'azote, dans GaAs dopé par l'azote [Wei - 96]. L'existence de ce niveau profond a été décrite comme une conséquence de la forte contrainte locale autour des atomes d'azote, conjuguée à la forte ionocité de la liaison Ga-N. Aucun niveau profond lié au bore n'a été détecté dans GaAs dopé par le bore, ce qui est cohérent avec la faible ionocité de la liaison B-As. Cela pourrait expliquer les différences majeures observées entre ces deux alliages.

On notera enfin qu'une étude théorique suggère que l'alliage BGaAs subit une transition d'un gap direct à un gap indirect avec l'augmentation de sa teneur en bore [Chimot - 05]. La composition limite est estimée à 30 %, ce qui est bien au-delà des incorporations en bore visées pour des applications en optoélectronique. Soulignons que cette étude ne prend pas en compte le domaine d'immiscibilité de l'alliage.

Les études expérimentales menées sur des couches de $B_xIn_yGa_{1-x-y}As$ en accord de maille ($y = 2,16x$) sur GaAs confirment les tendances observées pour le ternaire BGaAs. Ainsi, il est observé que la variation de l'énergie de bande interdite de l'alliage quaternaire est déterminée par la variation de sa composition en indium, sans influence significative de la composition en bore [Leibiger - 03b, Leibiger - 04]. Il en résulte que la valeur du gap de $B_xIn_yGa_{1-x-y}As$ accordé sur GaAs peut être donnée par la relation simple :

$$E_g(x) = 1,42 - 2,1x \quad (x \leq 0,032) \quad (\text{Équation 11})$$

2. Propriétés optiques des alliages B(In)GaAs/GaAs

Les informations disponibles sur les propriétés optiques des couches de borures sont assez succinctes.

De façon générale, l'incorporation de bore dégrade les propriétés optiques des couches à température ambiante, de façon similaire à ce qui est constaté avec l'introduction d'azote. Ainsi, une chute de l'intensité de photoluminescence (PL) conjuguée à un élargissement du pic de PL sont observés avec l'augmentation de la composition en bore (Figure 24) [Gupta - 00, Gottschalch - 03]. Cette tendance a été mise en évidence indépendamment de la technique de croissance utilisée (EPVOM ou EJM). Par analogie avec les nitrures, la dégradation de l'intensité de PL suggère que l'incorporation de bore induit la formation de défauts non-radiatifs dans les couches. Aucune donnée précise n'existe à ce jour quant à la nature des défauts mis en jeu.

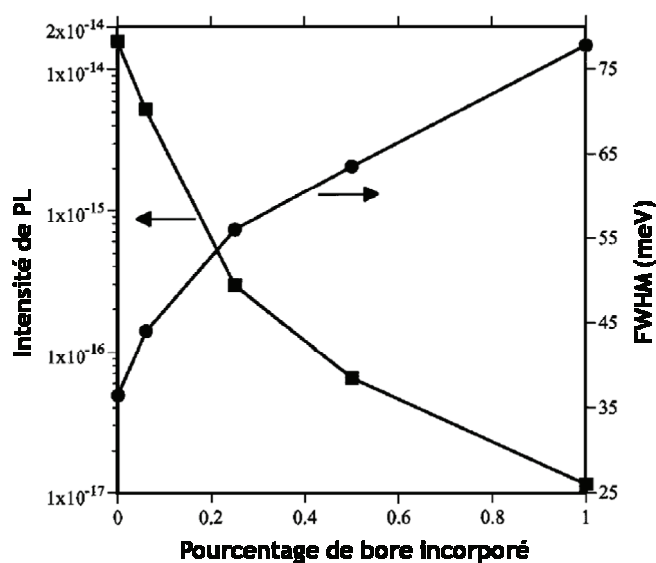


Figure 24 : Evolution en fonction de la composition en bore de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité du pic de PL à température ambiante de couches de BGaAs/GaAs [Gupta - 00]

L'analyse par PL à température ambiante de couches élaborées par EJM suggère que la température de croissance a également une forte influence sur la qualité optique du matériau BGaAs [Gupta - 00]. En effet, une dégradation de l'intensité de PL est clairement mise en évidence aux températures de croissance élevées. La formation de défauts impliquant des complexes bore-bore, favorisée à haute température, est avancée pour interpréter ce phénomène. Rien ne permet

cependant d'affirmer que les couches élaborées par EPVOM manifestent un comportement similaire.

La photoluminescence à 12K de couches de $B_xGa_{1-x}As/GaAs$ ($x \leq 0,5 \%$) a été étudiée par Gupta *et al.* (Figure 25) [Gupta - 00]. Il est suggéré que l'émission de la couche de borure, située entre 1,479 eV et 1,49 eV, serait reliée à des atomes de bore incorporés en anti-site (*i.e.* à un niveau accepteur du bore).

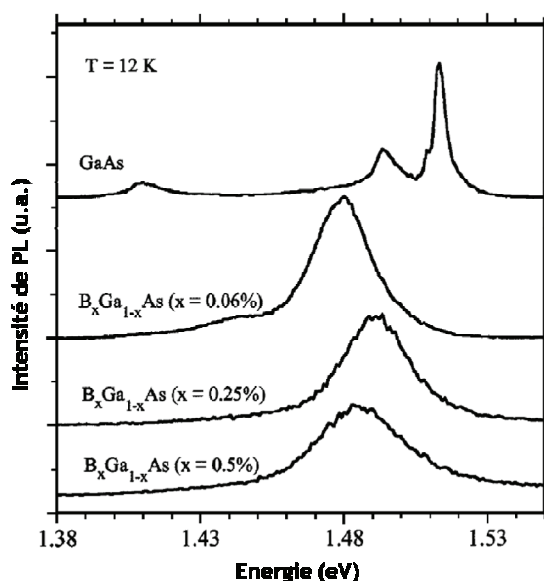


Figure 25 : Spectres de PL à basse température pour des couches de $B_xGa_{1-x}As/GaAs$ [Gupta - 00]

Les études sur le quaternaire BInGaAs/GaAs sont encore plus rares. Pour des couches de $B_{0,03}In_{0,06}Ga_{0,91}As$ épitaxiées en accord de maille sur GaAs, deux études distinctes ont rapporté une émission de PL à température ambiante assez intense à une énergie de 1,36 eV [Geisz - 00a, Gottschalch - 03]. Afin de s'assurer de la nature de cette émission, Geisz *et al.* ont déterminé l'énergie de bande interdite du matériau par la technique de réponse spectrale électrochimique (Figure 26). La valeur obtenue (1,34 eV), proche de l'énergie de PL, a confirmé la nature intrinsèque de l'émission de PL : elle est issue de transitions bande à bande dans la couche de BInGaAs.

Il est également intéressant de noter que l'augmentation du rapport V/III permet d'augmenter l'intensité de PL de couches du quaternaire élaborées par EPVOM [Gottschalch - 03].

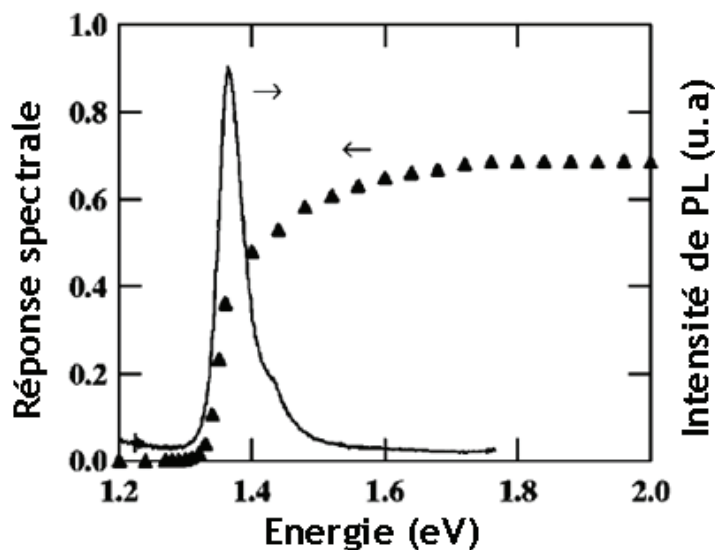


Figure 26 : Spectres de PL et de réponse spectrale électrochimique pour une couche de $B_{0,03}In_{0,06}Ga_{0,91}As$ épitaxiée en accord de maille sur GaAs [Geisz - 00a]

La longueur d'onde d'émission maximale, à température ambiante, rapportée dans la littérature pour des couches de BInGaAs/GaAs est de 920 nm (*i.e.* $E \geq 1,35$ eV). On se situe donc encore très loin de la fenêtre visée pour les applications envisagées en optoélectronique. En outre, il faut souligner qu'aucune étude n'a été publiée sur la croissance et la caractérisation optique de puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Les performances de ces puits quantiques et leur aptitude à atteindre en pratique la gamme des 1,3 μm restent donc complètement à démontrer.

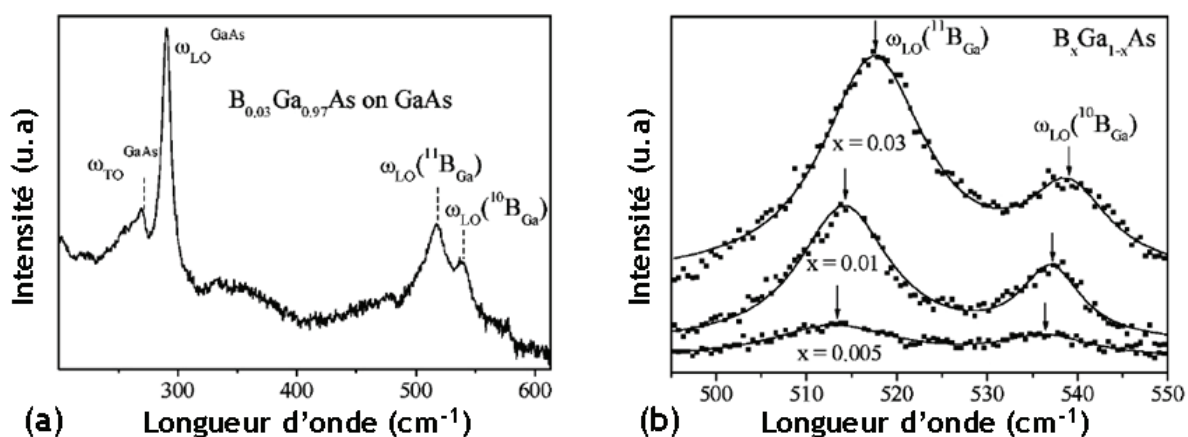


Figure 27 : Spectres Raman de couches de BGaAs/GaAs, (a) : spectre général et (b) : zoom sur les pics issus de la couche de BGaAs [Leibiger - 03a]

Notons enfin que des études par spectroscopie Raman de couches de BGaAs/GaAs ont également été réalisées [Leibiger - 03a]. Les auteurs identifient clairement des pics vers 510 cm^{-1} et 540 cm^{-1} attribués respectivement aux modes de vibrations longitudinal optique (LO) de BAs pour les isotopes ^{11}B et ^{10}B (Figure 27).

V : Dopage et propriétés électriques des alliages BInGaAs : Application à l'élaboration de cellules solaires

Les cellules solaires ou cellules photovoltaïques, sont des dispositifs capables de transformer le rayonnement solaire en électricité. Elles sont utilisées aussi bien sur Terre pour la fabrication de panneaux solaires domestiques que dans l'espace comme sources d'alimentation électrique pour les satellites. Afin d'élargir la gamme spectrale des cellules solaires actuellement produites et donc d'augmenter leur rendement, des matériaux avec un gap de 1,25 eV ou 1 eV, en accord de maille avec GaAs, sont nécessaires pour produire des cellules solaires de nouvelle génération (Figure 28). C'est pourquoi des recherches se sont portées sur le développement de cellules solaires à base d'InGaAsN ou plus récemment de BInGaAs.

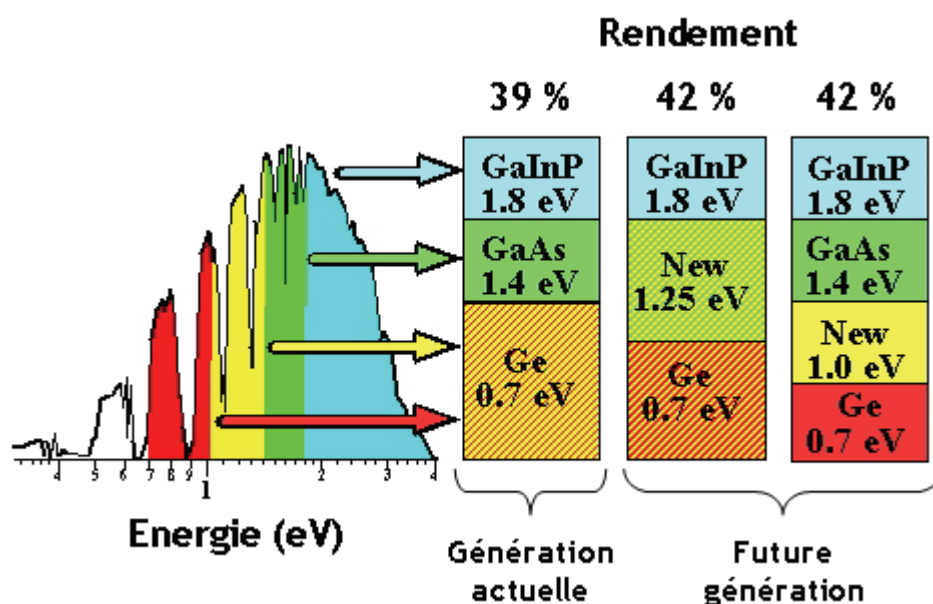


Figure 28 : Gamme spectrale des différentes générations de cellules solaires

Les cellules solaires réalisées à base de BInGaAs ont été conçues sur le modèle suivant : la couche active est constituée par le quaternaire BInGaAs tandis qu'une couche de GaAs joue le rôle d'émetteur et qu'une couche de GaInP fait office de fenêtre (Figure 29). Afin d'assurer une meilleure conduction, toutes ces couches doivent être dopées p ou n, suivant la structure désirée.

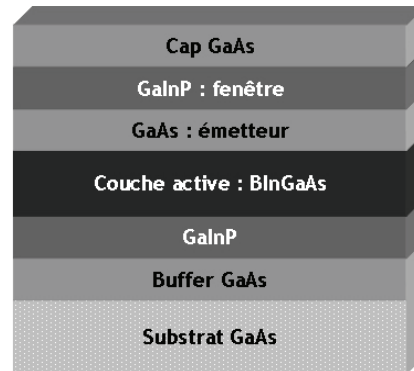


Figure 29 : Schéma d'une cellule solaire à base de BInGaAs

Geisz *et al.* ont été les premiers à élaborer des cellules solaires à base de BInGaAs et à étudier leurs propriétés [Geisz - 00b]. Ils ont comparé les propriétés des cellules solaires obtenues avec des cellules solaires à base de GaAs ou d'InGaAs. Quel que soit le type de dopage de la couche active, ils rapportent que le rendement quantique des cellules solaires à base de BInGaAs est bien moins important que pour des cellules à base de GaAs ou d'InGaAs.

Le quaternaire BInGaAs élaboré par EPVOM présente un dopage résiduel de type n, tandis que l'alliage InGaAsN est de type p. La concentration résiduelle des porteurs est bien plus faible pour l'alliage à base de bore ($\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) que pour le quaternaire à base d'azote ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Lors du dopage n par le disilane ou du dopage p par le diéthylzinc, les niveaux de dopage atteints dans le quaternaire à base de bore sont plus importants que ceux réalisés dans InGaAsN [Leibiger - 03b].

Des cellules solaires ont été élaborées à partir de ces deux matériaux et le rendement quantique des cellules solaires à base de BInGaAs, s'il s'avère être plus faible que celui de cellules de référence à base de GaAs, est meilleur que le rendement obtenu pour des cellules à base d'InGaAsN. Ces meilleurs rendements traduisent le fait que la mobilité des porteurs au sein de l'alliage BInGaAs est, en général, plus élevée que dans InGaAsN. Ceci peut être dû à une plus faible densité de défauts dans le matériau BInGaAs [Leibiger - 04].

Conclusions du chapitre 2

Au cours de ce chapitre, nous avons discuté les différentes études de la littérature réalisées sur l'élaboration et la caractérisation des alliages à base de bore BGaAs et BInGaAs. Les travaux conduits sur ces deux matériaux ne sont pas nombreux, mais ils permettent cependant de mettre en évidence quelques spécificités de l'incorporation du bore.

La solubilité théorique du bore dans (In)GaAs à l'équilibre thermodynamique est très faible : elle est estimée entre 4 à 7 % pour une température voisine de 600°C. Cela s'explique principalement par la grande différence entre le rayon atomique du bore et celui du gallium ou de l'indium. L'utilisation de conditions de croissance fortement hors équilibre doit permettre de repousser la limite de solubilité du bore.

L'existence de deux formes cristallines pour le système B - As (BAs cubique ou $B_{12}As_2$ rhomboédrique) implique l'utilisation de conditions de croissance particulières afin de stabiliser la forme cubique. Il est ainsi nécessaire de réaliser les croissances dans des conditions très riches en arsenic afin de limiter l'incorporation du bore en anti-site, car elle pourrait conduire à une séparation de phases entre une phase $B_{12}As_2$ et une phase riche en gallium.

La chimie du bore en phase gazeuse, lors de la croissance par EPVOM des alliages B(In)GaAs, est extrêmement complexe. La décomposition thermique du diborane conduit à la formation parasite de boranes supérieurs, ce qui diminue fortement la concentration des espèces actives du bore dans la phase gazeuse. Il existe également de fortes interactions entre les précurseurs des différents éléments, quelle que soit la source de bore (diborane ou TEB). Ces réactions parasites sont néfastes pour le rendement d'incorporation du bore et doivent être, sinon maîtrisées, au moins limitées par des conditions de croissances adéquates. L'utilisation de faibles températures de croissance semble être une voie favorable.

La compréhension de l'influence des différents paramètres de croissance sur l'incorporation du bore nécessite d'être approfondie. Cela a constitué un des principaux objectifs de ce travail.

Par ailleurs, il a été montré que la très faible tension de vapeur du bore par rapport à celle du gallium pouvait entraîner un phénomène de ségrégation de surface du bore. Ce phénomène pourrait poser problème, notamment pour la reprise de croissance de GaAs sur une couche de BInGaAs lors de l'élaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

A la lumière de l'analyse de la bibliographie, les précurseurs de choix pour réaliser la croissance par EPVOM du ternaire BGaAs semblent être l'arsine, le TEG et le diborane. Le TMG peut être écarté car, comparativement au TEG, son utilisation réduit considérablement le rendement d'incorporation du bore dans l'alliage. Par ailleurs, le TEB présente, par rapport au diborane, l'inconvénient de réagir davantage avec le TEG. En outre, ce précurseur est beaucoup plus coûteux que le diborane.

Concernant les propriétés de ces alliages, on retiendra que le bore, contrairement à l'azote dans les matériaux (In)GaAsN, n'a quasiment aucune influence sur l'énergie de bande interdite. En revanche, son incorporation dans InGaAs présente l'intérêt de permettre une réduction de la contrainte en compression du matériau sur GaAs.

Les études optiques du ternaire BGaAs et du quaternaire BInGaAs sont assez succinctes. Seules quelques analyses par photoluminescence ont été réalisées sur des couches de B(In)GaAs. On notera que, de façon similaire à ce qui a été constaté avec l'introduction d'azote, l'incorporation du bore dégrade fortement les propriétés optiques des couches à température ambiante.

Il faut souligner qu'aucune étude n'a été publiée, à ce jour, sur la croissance et la caractérisation optique de puits quantiques de BInGaAs/GaAs. L'un des objectifs de cette thèse a donc été l'élaboration et la caractérisation de tels puits quantiques, afin de démontrer les potentialités de ce système à atteindre la fenêtre de longueurs d'onde d'émission autour de 1,3 μm .

Enfin, l'analyse de la littérature n'a pas révélé l'existence d'études concernant le mode de croissance adopté par les couches épitaxiales de B(In)GaAs. Ainsi, en utilisant la microscopie à force atomique, nous avons entrepris d'explorer l'influence des conditions de croissance sur la morphologie de surface et sur le mode de croissance des couches de borures.

Bibliographie du chapitre 2

[Archer - 64]

R.J. Archer, R.Y. Koyama, E.E. Loebner et R.C. Lucas, *Physical Review Letters* 12, (1964), 538-540.

[Armington - 67]

A.F. Armington, *Journal of Crystal Growth* 1, (1967), 47-48.

[Aselage - 97]

T.L. Aselage, D.R. Tallant et D. Emin, *Physical Review B* 56, (1997), 3122-3129.

[Aselage - 02]

T.L. Aselage et D. Emin, Brevet US n° : 6,479,919. 12 novembre 2002.

[Asomoza - 01]

R. Asomoza, V.A. Elyukhin et R. Pena-Sierra, *Applied Physics Letters* 78, (2001), 2494-2496.

[Carrard - 95]

M. Carrard, D. Emin et L. Zuppiroli, *Physical Review B* 51, (1995), 11270-11274.

[Chimot - 05]

N. Chimot, J. Even, H. Folliot et S. Loualiche, *Physica B* 364, (2005), 263-272.

[Chu - 71]

T.L. Chu, J.M. Jackson, A.F. Hyslop et S.C. Chu, *Journal of Applied Physics* 42, (1971), 420-424.

[Chu - 72]

T.L. Chu et A.E. Hyslop, *Journal of Applied Physics* 43, (1972), 276-279.

[Chu - 74]

T.L. Chu et A.E. Hyslop, *Journal of the Electrochemical Society* 121, (1974), 412-415.

[Correia - 86]

L.A. Correia, R.C. Van Oort et P.J. Van Der Put, *Reactivity of Solids* 2, (1986), 203-213.

[Dumont - 03a]

H. Dumont, J. Dazord, Y. Monteil, F. Alexandre et L. Goldstein, *Journal of Crystal Growth* 248, (2003), 463-467.

[Dumont - 03b]

H. Dumont, D. Rutzinger, C. Vincent, J. Dazord et Y. Monteil, *Applied Physics Letters* 82, (2003), 1830-1832.

[Dumont - 06]

H. Dumont et Y. Monteil, *Journal of Crystal Growth* 290, (2006), 419-425.

[Emin - 04]

D. Emin, *Journal of the Solid State Chemistry* 177, (2004), 1619-1623.

[Fernandez - 73]

H. Fernandez, J. Grotewold et C.M. Previtali, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 20, (1973), 2090-2095.

[Geisz - 98]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz et B.M. Keyes, *Journal of Crystal Growth* 195, (1998), 401-408.

[Geisz - 00a]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, R.C. Reedy, A.B. Swartzlander, B.M. Keyes et A.G. Norman, *Applied Physics Letters* 76, (2000), 1443-1445.

[Geisz - 00b]

J.F. Geisz, D.J. Friedman et S. Kurtz, *Proceeding of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anchorage - Alaska, (2000), 990-993.

[Geisz - 01a]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, S. Kurtz, J.M. Olson, A.B. Swartzlander, R.C. Reedy et A.G. Norman, *Journal of Crystal Growth* 225, (2001), 372-376.

[Geisz - 01b]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, S. Kurtz, R.C. Reedy et G. Barber, *Journal of Electronic Materials* 30, (2001), 1387-1391.

[Gonzalez Szwacki - 01]

N. Gonzalez Szwacki et P. Boguslawski, *Physical Review B* 64, (2001), 161201-1 - 161201-4.

[Gonzalez Szwacki - 02]

N. Gonzalez Szwacki, P. Boguslawski, I. Gorczyca, N.E. Christensen et A. Svane, *Acta Physica Polonica A* 102, (2002), 633-641.

[Gottschalch - 03]

V. Gottschalch, G. Leibiger et G. Benndorf, *Journal of Crystal Growth* 248, (2003), 468-473.

[Groenert - 04]

M.E. Groenert, R. Aeverbeck, W. Hosler, M. Schuster et H. Riechert, *Journal of Crystal Growth* 264, (2004), 123-127.

[Gupta - 00]

V.K. Gupta, M.W. Koch, N.J. Watkins, Y. Gao et G.W. Wicks, *Journal of Electronic Materials* 29, (2000), 1387-1391.

[Hart - 00]

G.L.W. Hart et A. Zunger, *Physical Review B* 62, (2000), 13522-13537.

[Hoke - 93]

W.E. Hoke, P.J. Lemonas, D.G. Weir et H.T. Hendriks, *Journal of Vacuum Science Technology B* 11, (1993), 902-904.

[Jenichen - 07]

A. Jenichen et C. Engler, *Surface Science* 601, (2007), 900-907.

[Kondow - 94]

M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi et T. Mozume, *Japanese Journal of Applied Physics* 33, (1994), L1056-L1058.

[Ku - 66]

S.M. Ku, *Journal of the Electrochemical Society* 113, (1966), 813-816.

[Kumashiro - 90]

Y. Kumashiro, *Journal of Materials Research* 5, (1990), 2933-2947.

[Leibiger - 03a]

G. Leibiger, V. Gottschalch, V. Riede, M. Schubert, J.N. Hilfiker et T.E. Tiwald, *Physical Review B* 67, (2003), 195205-1 - 195205-8.

[Leibiger - 03b]

G. Leibiger, C. Krahmer, V. Gottschalch, G. Benndorf et V. Riede, *10th European Workshop on MOVPE*, Lecce - Italie, (2003), PS.IV.08.

[Leibiger - 04]

G. Leibiger, C. Krahmer, J. Bauer, H. Herrnberger et V. Gottschalch, *Journal of Crystal Growth* 272, (2004), 732-738.

[Manasevit - 89]

H.M. Manasevit, W.B. Hewitt, A.J. Nelson et A.R. Mason, *Journal of the Electrochemical Society* 136, (1989), 3070-3076.

[Matkovich - 61]

V.I. Matkovich, *Journal of the American Chemical Society* 83, (1961), 1804-1806.

[Meradji - 04]

H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs et A. Tadjer, *Physica Status Solidi B* 241, (2004), 2881-2885.

[Nishinaga - 70]

T. Nishinaga, H. Ogawa, H. Watanabe et T. Arizumi, *Journal of Crystal Growth* 13-14, (1970), 346-349.

[Onabe - 99]

K. Onabe, D. Aoki, J. Wu, H. Yagushi et Y. Shiraki, *Physica Status Solidi A* 176, (1999), 231-235.

[Osugi - 66]

J. Osugi, K. Shimizu, Y. Tanaka et K. Kadono, *The Review of Physical Chemistry of Japan* 36, (1966), 54-56.

[Peret - 64]

J.L. Peret, *Journal of the American Ceramic Society* 47, (1964), 44-46.

[Perri - 58]

J.A. Perri, S. LaPlaca et B. Post, *Acta Crystallographica* 11, (1958), 310.

[Pryakhin - 05]

D.A. Pryakhin, V.M. Danil'tsev, Y.N. Drozdov, M.N. Drozdov, D.M. Gaponova, A.V. Murel, V.I. Shashkin et S. Rushworth, *Semiconductors* 39, (2005), 11-13.

[Shan - 03]

W. Shan, W. Walukiewicz, J. Wu, K.M. Yu, J.W. Ager III, S.X. Li, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman et S.R. Kurtz, *Journal of Applied Physics* 93, (2003), 2696-2699.

[Shohno - 74]

K. Shohno, M. Takigawa et T. Nakada, *Journal of Crystal Growth* 24-25, (1974), 193-196.

[Slack - 83]

G.A. Slack, T.F. McNelly et E.A. Taft, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 44, (1983), 1009-1013.

[Stone - 54]

F.G.A. Stone et A.B. Burg, *Journal of the American Chemical Society* 76, (1954), 386-389.

[Stukel - 70]

D.J. Stukel, *Physical Review B* 1, (1970), 3458-3463.

[Tischler - 92]

M.A. Tischler, P.M. Mooney, B.D. Parker, F. Carbone et M.S. Goorsky, *Journal of Applied Physics* 71, (1992), 984-992.

[Vetter - 04]

W.M. Vetter, R. Nagarajan, J.H. Edgar et M. Dudley, *Materials Letters* 58, (2004), 1331-1335.

[Wang - 00]

R.H. Wang, D. Zubia, T. O'Neil, D. Emin, T. Aselage, W. Zhang et S.D. Hersee, *Journal of Electronic Materials* 29, (2000), 1304-1306.

[Wei - 96]

S.H. Wei et A. Zunger, *Physical Review Letters* 76, (1996), 664-667.

[Weyers - 92]

M. Weyers, M. Sato et H. Ando, *Japanese Journal of Applied Physics* 31, (1992), L853-L855.

[Williams - 60]

F.V. Williams et R.A. Ruehrwein, *Journal of the American Chemical Society* 82, (1960), 1330-1332.

[Zhang - 97]

S.B. Zhang et A. Zunger, *Applied Physics Letters* 71, (1997), 677-679.

Chapitre 3 : Croissance de BGaAs

Chapitre 3 : Croissance de BGaAs

Nous avons passé en revue au cours du chapitre précédent les différents travaux déjà réalisés sur l'élaboration du ternaire BGaAs et du quaternaire BInGaAs. Nous avons pu constater que la littérature concernant ces deux alliages à base de bore était restreinte. Les applications optoélectroniques visées impliquent l'utilisation de l'alliage quaternaire BInGaAs. Cependant, avant d'entreprendre la croissance de couches de BInGaAs et l'élaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs, il était indispensable de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation du bore dans le ternaire BGaAs et de cerner les différents paramètres qui influencent son rendement d'incorporation. Le ternaire BGaAs était également un passage obligé avant l'élaboration du quaternaire car les couches de BGaAs peuvent servir de références pour estimer l'incorporation du bore dans BInGaAs.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons nos résultats expérimentaux sur la croissance de couches de BGaAs/GaAs. Nous détaillerons en particulier les différents facteurs qui régissent l'incorporation du bore et l'impact de cette incorporation sur le mode de croissance des couches.

I : Description du bâti d'EPVOM utilisé pour la croissance des couches épitaxiales

Le bâti d'épitaxie utilisé dans cette étude a été conçu et réalisé au LMI, il est composé de trois parties principales :

- Le réacteur en quartz, dans lequel s'effectuent les croissances.
- Le système de distribution des gaz qui permet d'acheminer le gaz vecteur et les précurseurs depuis leur lieu de stockage jusqu'au réacteur.
- Le système de sécurité et de retraitement des gaz.

1. La chambre de croissance

Le réacteur en quartz utilisé est un « réacteur en T » (Figure 30). Ce type de réacteur a été conçu et breveté par le CNET - Bagneux, c'est une combinaison entre un réacteur horizontal et un réacteur vertical. Le flux principal des réactifs, dilués dans le gaz vecteur, s'écoule horizontalement. Le suscepteur en graphite est positionné dans la partie verticale (« pied » du réacteur) sur une tige en silice creuse à l'intérieur de laquelle est placé un thermocouple. Un contre-flux de gaz vecteur (« backflow ») de faible débit est envoyé par le pied du réacteur afin d'éviter la descente des gaz le long du suscepteur. A l'origine, ce système était conçu pour permettre la rotation du suscepteur qui était censé favoriser l'uniformité en épaisseur et en composition le long des couches épitaxiées. Dans notre cas, ce système n'ayant jamais réellement fait ses preuves, la rotation a été abandonnée au profit d'un plan incliné en graphite sur lequel sont disposés les substrats. La longueur du plan incliné permet de charger de 1 à 3 substrats d'environ 1 cm^2 . L'angle du plan incliné ($\sim 7^\circ$) permet de garantir un écoulement optimal du flux gazeux pour les substrats quelle que soit leur position le long du plan incliné. Le plan incliné est déposé sur un porte-échantillon en molybdène qui vient coiffer le suscepteur en graphite ; ce dernier est chauffé par induction. Le chauffage du porte-échantillon et du plan incliné s'effectue principalement par conduction au contact du suscepteur.

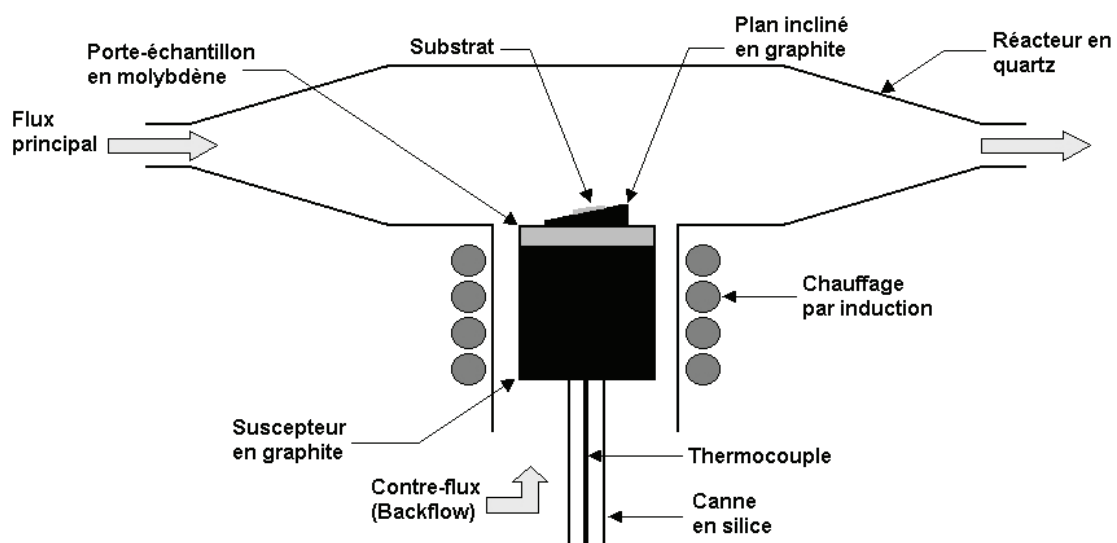


Figure 30 : Schéma du réacteur d'épitaxie en T

Lors de l'introduction et de la sortie des échantillons, seuls le porte-échantillon et le plan incliné sont remis à l'air. Ces opérations s'effectuent dans un sas de chargement, isolé de la chambre de croissance par une vanne tiroir. Ce sas, couplé à une pompe à palettes, permet de passer de l'atmosphère ambiante à une atmosphère d'argon purifié, par un cycle de pompage/remplissage. Ceci évite la pollution du réacteur par l'oxygène ou l'humidité de l'air, et écarte tout risque de contamination toxique pour l'utilisateur.

L'extrémité du thermocouple est proche du sommet du suscepteur. Les substrats étant positionnés sur le plan incliné, la température effective à la surface des substrats diffère de la température de consigne mesurée par le thermocouple. De plus, la température n'est pas complètement uniforme le long du plan incliné. Des mesures ont donc été réalisées afin de déterminer le gradient de température à la surface du plan incliné, ainsi que l'écart entre la température de consigne et la température réelle. Ces mesures sont basées sur l'utilisation de plaquettes de silicium recouvertes par une fine couche d'aluminium et la formation d'un eutectique entre Al et Si à 577°C. Les températures qui seront données dans la suite du manuscrit correspondent aux températures effectives à la surface du substrat.

Nous avons vu qu'il était possible de disposer jusqu'à trois substrats le long du plan incliné. Dans la suite du manuscrit, lorsque nous donnerons les références de certains échantillons, la lettre qui suivra cette référence précisera la position de l'échantillon le long du plan incliné : (a) correspondra à la position la plus basse et (c) à la position la plus haute (Figure 31).

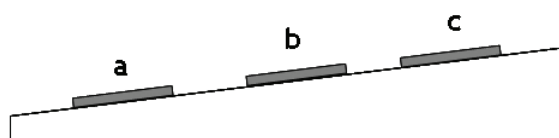


Figure 31 : Positions possibles des substrats le long du plan incliné

On notera enfin que les croissances peuvent être réalisées à pression atmosphérique ou sous pression réduite, grâce à une pompe à palettes couplée à une vanne papillon de régulation.

2. Le système de distribution des gaz

En plus des lignes d'hydrures (AsH_3 et PH_3), le système de distribution des gaz peut accueillir jusqu'à 5 lignes destinées à l'entraînement de précurseurs organométalliques conditionnés dans des barboteurs métalliques ou des cellules de diffusion (*cf.* paragraphe II).

Le système de distribution des gaz possède deux sorties : le réacteur et l'évent. L'évent est une ligne commune qui permet de stabiliser les débits de gaz, en particulier le débit des précurseurs organométalliques, avant leur injection dans le réacteur. La commutation des flux de gaz entre l'évent et le réacteur permet de contrôler les croissances. On notera que toutes les commutations de flux gazeux sont manuelles sur notre bâti et s'effectuent via un panneau de commande.

Des débits de compensation sont couplés aux lignes des précurseurs organométalliques qui véhiculent des débits d'hydrogène élevés ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Ils permettent, lors des commutations entre le réacteur et l'évent, de maintenir constant le débit gazeux total dans le réacteur, évitant ainsi de perturber l'écoulement gazeux.

3. Le système de sécurité et de retraitement des gaz

Le fonctionnement d'un bâti d'EPVOM nécessite une infrastructure relativement lourde. Les impératifs de pureté des couches semiconductrices et la réactivité des précurseurs utilisés imposent l'utilisation de gaz d'une grande pureté. Pour cela, l'hydrogène et l'argon sont purifiés à travers des cartouches contenant un catalyseur métallique (Ni) associé à un oxyde métallique.

Les gaz en sortie de réacteur ou d'évent sont retraités grâce à un dispositif de lavage (Aixtron) constitué de 3 bains successifs : un premier bain acide, un second très oxydant (solution saturée de bromate de sodium en milieu sulfurique) et un dernier bain basique (solution concentrée de soude). Ce dispositif permet d'éliminer toute trace d'hydrures avant rejet dans l'atmosphère.

Par ailleurs, des analyses de l'air sont effectuées en permanence dans les zones les plus sensibles du système (armoires d'hydrures, réacteur, sortie du système de retraitement...) afin de détecter la présence d'hydrures.

II : Conditions de croissance des couches de BGaAs

1. Choix et mise en œuvre des précurseurs

a) Choix des précurseurs pour la croissance de B(In)GaAs

Nous avons utilisé le triéthylgallium ($(C_2H_5)_3Ga$ (TEG) et le triméthylindium ($(CH_3)_3In$ (TMI) comme sources respectives de Ga et d'In. L'indium n'intervenant que dans la croissance du quaternaire BInGaAs.

Le TEG a été préféré au TMG après analyse de la littérature (voir chapitre 2). C'est en effet à partir du TEG qu'ont été obtenus les meilleurs rendements d'incorporation du bore dans le ternaire BGaAs [Geisz - 01b]. Nous avons vu que cette tendance pouvait être attribuée à une plus faible réactivité en phase gazeuse du TEG avec les précurseurs du bore. En outre, la pyrolyse du TEG s'effectue à plus basse température que celle du TMG [Jones - 93]. Cela peut constituer un avantage pour l'épitaxie des alliages B(In)GaAs puisque l'incorporation du bore est favorisée par de faibles températures de croissance. Enfin, l'utilisation du TEG conduit à des incorporations de carbone dans les alliages III-V plus faibles qu'avec le TMG [Kuech - 94].

En ce qui concerne le choix du précurseur du bore, l'étude de la littérature a dégagé deux candidats possibles : le diborane (B_2H_6) et le triéthylborane (TEB). Le diborane a été retenu, en raison de sa plus grande facilité de mise en œuvre (composé gazeux), sa réactivité moindre avec le TEG [Geisz - 01b] et son plus faible coût.

Enfin, l'arsine a été choisie comme précurseur de l'arsenic. La littérature a en effet montré que l'utilisation de la terbutylarsine (TBAs) au lieu de l'arsine n'avait pas d'influence significative sur l'incorporation du bore dans les alliages B(In)GaAs [Gottschalch - 03]. Si l'on passe outre les contraintes de sécurité liées à sa très forte toxicité, l'arsine est un précurseur beaucoup moins coûteux que la TBAs et assez facile à mettre en œuvre.

b) Mise en œuvre des précurseurs

- Les précurseurs organométalliques des éléments III : TEG et TMI

Le TMI est un composé organométallique (OM). A température ambiante, il se présente sous la forme d'un solide blanc extrêmement pyrophorique qui est thermiquement instable au dessus de 140°C. Il est recommandé de ne pas le chauffer au-delà de 80°C. Il est stocké dans une cellule de diffusion, ou diffuseur, en inox. Le précurseur se trouve dans la partie inférieure de la cellule, en équilibre avec sa vapeur à la température T, régulée par un bain thermostaté. Les vapeurs produites par l'OM diffusent à travers une paroi poreuse (fritté). Le gaz vecteur vient lécher la surface du fritté et entraîne les vapeurs actives.

Le débit d'OM est contrôlé par deux paramètres : la pression totale P dans le diffuseur et la température T. Il est indépendant du débit de gaz vecteur tant que ce dernier est suffisamment élevé pour entraîner les vapeurs ayant diffusé. En pratique, la pression dans le diffuseur a été réglée grâce à un manomètre et maintenue constante. Nous avons uniquement fait varier la température du bain thermostaté pour ajuster le flux de TMI.

Le TEG est également un composé OM pyrophorique mais il est liquide à température ambiante. Il est stocké dans un barboteur (ou bulleur) en inox. A l'intérieur du bulleur, le gaz vecteur barbote dans le liquide et se sature en vapeurs actives. Le gaz vecteur saturé est ensuite dilué dans une quantité plus importante de gaz vecteur afin d'éviter sa condensation dans la ligne située en aval du barboteur. Le débit molaire entraîné est donné par la relation suivante :

$$q_{\text{TEG}} = q_{\text{H}_2} \times \frac{P_{\text{sat}}(T)}{P} \quad (\text{Équation 12})$$

où q_{H_2} est le débit molaire d'entraînement du gaz vecteur

$P_{\text{sat}}(T)$ a été calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{Log}_{10} P_{\text{sat}}(\text{Torr}) = 9,165 - \frac{2530}{T(\text{K})} \quad (\text{Équation 13})$$

Le débit de TEG est donc contrôlé par trois paramètres : la pression totale P dans le barboteur, le flux de gaz vecteur et la température du bain thermostaté.

En pratique, la pression totale est fixée et l'on ajuste le flux de TEG en faisant varier la température du bain thermostaté et/ou le débit de gaz vecteur.

- Les hydrures : arsine et diborane

Les hydrures utilisés dans nos travaux sont l'arsine et le diborane.

L'arsine est conditionnée sous forme de gaz pur liquéfié, sous pression (15 bar), dans une bouteille stockée dans une armoire étanche sous aspiration. C'est un produit extrêmement toxique qui est inflammable à l'air.

Le diborane est conditionné sous forme de gaz dilué à 1 % dans l'hydrogène dans une bouteille stockée sous armoire ventilée. Lorsqu'il est pur le diborane est un gaz très inflammable à l'air.

2. Elaboration des couches de BGaAs/GaAs

a) Conditions de croissance

Pour cette étude nous avons utilisé des substrats de GaAs, faiblement dopés Si ($n \sim 3-4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), d'une épaisseur de 450 μm environ. Ces substrats sont dits « prêts à l'emploi », c'est-à-dire qu'ils ne nécessitent pas de traitement chimique préalable de la surface. Celle-ci est recouverte d'une couche superficielle d'oxydes natifs obtenue par voie chimique. Elle est éliminée par un recuit in-situ sous arsine. Les substrats utilisés présentent une désorientation de 1° par rapport au plan (100) suivant la direction [001]. Le choix d'une désorientation relativement élevée du substrat a été motivé par les conditions de dépôt spécifiques des borures B(In)GaAs. Nous avons vu que l'utilisation de faibles températures de croissance favorisait l'incorporation du bore dans les couches. Or, les basses températures de dépôt tendent à favoriser une croissance par germination 2D au détriment d'une croissance par avancée de marches (step-flow ou step-bunching) (voir le paragraphe III.3. du chapitre 1). La désorientation du substrat a été choisie pour essayer de maintenir un mode de croissance par avancée de marches. En effet, l'augmentation de l'angle de désorientation, en réduisant la largeur nominale des terrasses, tend à contrebalancer la réduction de la longueur de diffusion des éléments III à basse température. Par ailleurs, il est classiquement observé qu'une désorientation du substrat tend à améliorer la qualité cristalline des couches épitaxiales III-V, en permettant l'élimination de certains défauts de croissance.

Toutes nos croissances se sont déroulées sous hydrogène, qui est le gaz vecteur le plus couramment utilisé en EPVOM. Nous avons travaillé avec un débit total gazeux dans le réacteur avoisinant les $18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'intégralité des croissances présentées dans ce manuscrit a été réalisée à pression atmosphérique.

b) Recuit et couche tampon

Afin de désoxyder la surface des substrats, un recuit in-situ sous arsine est effectué à 670°C avant toute croissance. Après désoxydation thermique et avant d'effectuer la croissance de couches de BGaAs, une couche de GaAs dite tampon (buffer), d'épaisseur inférieure à 100 nm, est déposée. Cette couche assure la liaison entre le substrat et le matériau déposé et permet d'obtenir une surface de croissance lisse et présentant très peu d'impuretés. Les conditions de recuit du substrat et de dépôt de la couche tampon ont été optimisées en se basant sur des caractérisations morphologiques par AFM (Tableau 3).

Tableau 3 : Conditions de recuit des substrats et de dépôt de la couche tampon de GaAs

Recuit	Température	670°C
	Durée	15 min
Couche tampon	Température	650°C
	Durée	10 min
	Flux de TEG	$1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$
	Rapport V/III	160

La surface des couches de GaAs, épitaxiées dans ces conditions, a un aspect miroir à l'œil nu. L'observation de ces couches par AFM a permis d'étudier leur morphologie de surface à l'échelle nanométrique et de mettre en évidence leur mode de croissance. La couche tampon de GaAs présente une surface en marches et terrasses (Figure 32). Les fronts de marches sont orientés perpendiculairement à la direction de désorientation du substrat ([001]) et apparaissent lisses (Figure 32b). La hauteur des marches, mesurée en réalisant des profils en section, varie entre 1 et 3 monocouches (1 monocouche = $a/2 = 2,83 \text{ \AA}$), ce qui est caractéristique de l'existence d'un léger step-bunching. Ceci n'est pas surprenant en raison de la désorientation relativement élevée du substrat. En effet, le step-bunching a été observé dans la littérature sur une large gamme de températures

(600-800 °C) lors de la croissance de couches de GaAs sur des substrats désorientés de 1° [Shinohara - 95].

La rugosité de surface peut être quantifiée par la valeur de la « rugosité RMS » (pour Root Mean Square). Cette grandeur représente l'écart-type sur l'altitude de la surface de la couche. Pour la couche tampon, la rugosité est très faible, avec une RMS inférieure à 3 Å sur une aire de 5x5 µm². Sur la Figure 32a, on note cependant l'existence de légères ondulations de la surface parallèles aux fronts de marches. On notera que, dans la suite du manuscrit, toutes les valeurs de rugosité RMS indiquées pour nos couches se référeront à la même aire analysée (5x5 µm²).

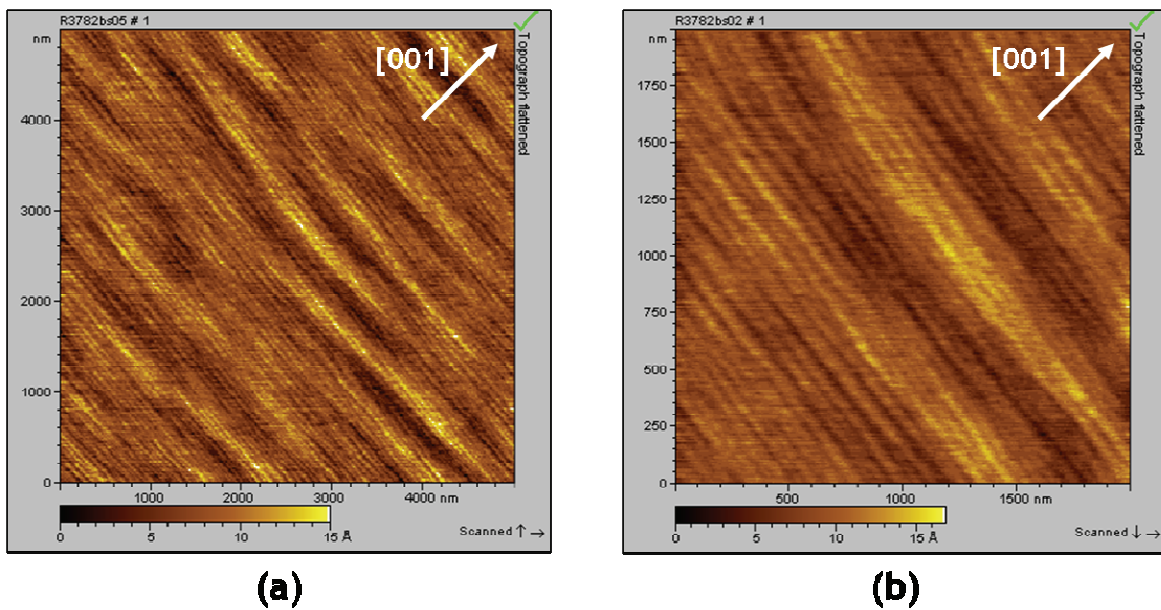


Figure 32 : Images AFM de la surface d'une couche tampon de GaAs, (a) : scan de 5x5 µm² ; (b) : scan de 2x2 µm²

c) Procédure de croissance des couches de BGaAs/GaAs

Les couches de BGaAs/GaAs ont été élaborées en utilisant la procédure suivante (Figure 33) :

La montée en température du substrat de GaAs s'effectue à la vitesse moyenne de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de 400°C , l'arsine est introduite dans le réacteur afin de stabiliser la surface du substrat. La température est ensuite maintenue à 670°C pendant 15 min, période au cours de laquelle est réalisé le recuit du substrat. Puis la température est abaissée jusqu'à 650°C à raison de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La couche tampon de GaAs est alors déposée pendant 10 minutes dans les conditions de flux définies précédemment. La température de croissance (T_g) est atteinte à la vitesse de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La croissance de BGaAs est initiée en commutant simultanément le diborane et le TEG de l'évent vers le réacteur. A la fin de la croissance, la descente en température s'effectue sous arsine jusqu'à 400°C afin d'éviter la désorption de l'arsenic depuis la surface de la couche de BGaAs.

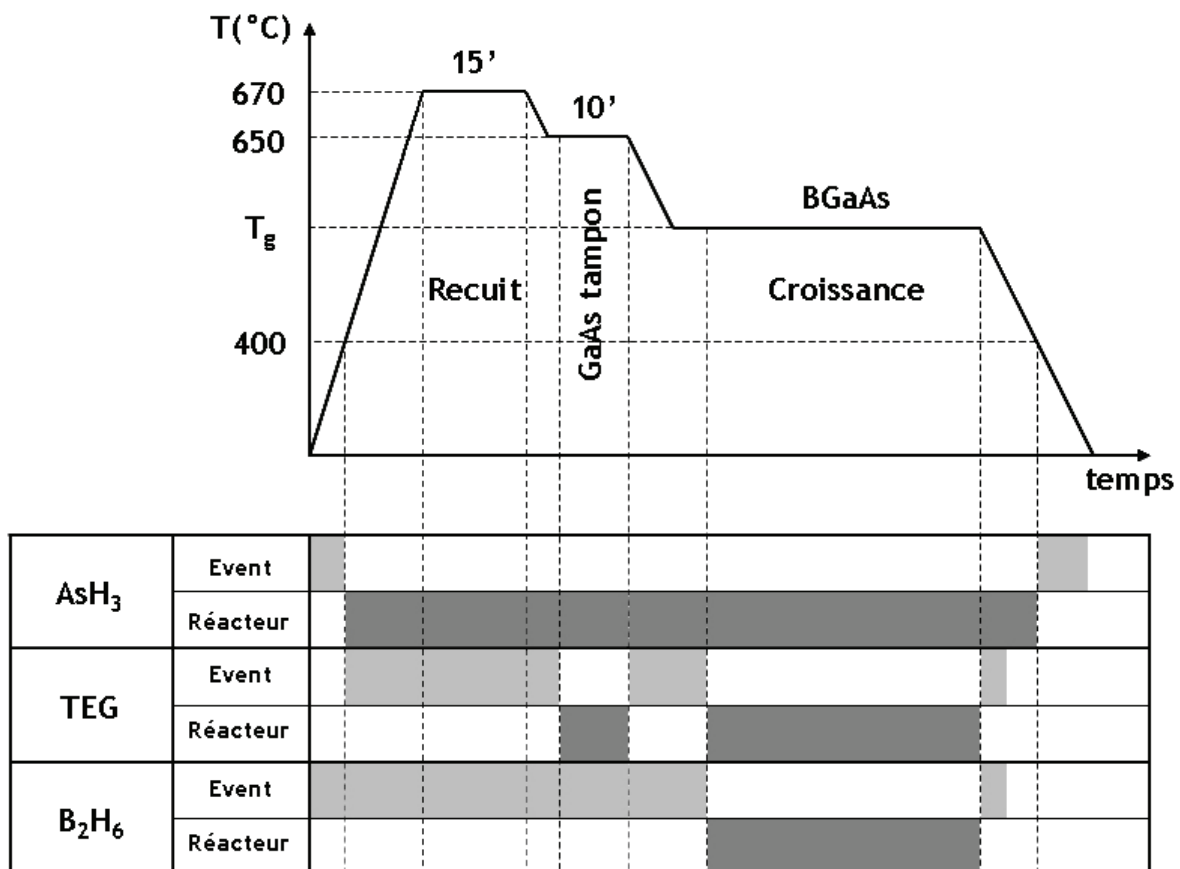


Figure 33 : Procédure de croissance des couches de BGaAs/GaAs

d) Définitions

Avant de présenter les résultats expérimentaux sur l'élaboration des couches de BGaAs/GaAs, nous allons définir différents paramètres qui seront utilisés tout au long du chapitre : X_v , x et $R(B)$.

X_v correspond au pourcentage de bore introduit en phase gazeuse par rapport au total des éléments III. Cette grandeur est donc définie comme le rapport de la concentration molaire en diborane sur la concentration molaire totale des éléments III. Un facteur 2 est affecté à la concentration en diborane car chaque mole de diborane fournit 2 moles de bore. Ainsi :

$$X_v = \frac{2[B_2H_6]}{2[B_2H_6] + [TEG]} \quad (\text{Équation 14})$$

x est la composition en bore de la couche $B_xGa_{1-x}As$ déduite de son spectre de diffraction des rayons X (DRX) (voir annexes). La détermination de la composition des couches de $B_xGa_{1-x}As$ nécessite la connaissance de leur état de contrainte. Pour des compositions en bore jusqu'à environ 4,5 % (soit $\Delta a/a < 0,7\%$) et des épaisseurs inférieures à 250 nm, nous avons pu obtenir des couches épitaxiales présentant en AFM des morphologies de surface lisses, sans signe d'une relaxation plastique de la contrainte (absence de lignes de cross-hatch³). Au regard de leur épaisseur limitée et de l'absence d'indice d'une relaxation, la composition de ces couches a été calculée en les supposant parfaitement cohérentes, c'est-à-dire contraintes élastiquement. Pour des compositions plus élevées, des lignes de cross-hatch largement espacées commencent à apparaître, ce qui traduit un début de relaxation plastique de la contrainte. En pratique, nous avons négligé cette relaxation partielle de la contrainte pour les compositions supérieures à 4,5 %. Cela peut conduire à sous-estimer légèrement la composition de telles couches.

³ Le processus de relaxation plastique génère à la surface des couches épitaxiales des sillons ou lignes de cross-hatch, orientés suivant les 2 directions perpendiculaires $[011]$ et $[\bar{0}1\bar{1}]$. Ces sillons sont une conséquence de la formation à l'interface, entre la couche épitaxiale et le substrat, d'un réseau de lignes de dislocations de rattrapage du désaccord de maille.

Enfin, pour quantifier l'efficacité avec laquelle le bore s'incorpore dans les couches depuis la phase gazeuse, on peut également définir le rendement d'incorporation du bore $R(B)$, tel que :

$$R(B) = \frac{X}{X_v} \quad (\text{Équation 15})$$

e) Conditions générales de croissance des couches de BGaAs/GaAs

La croissance du ternaire BGaAs a été réalisée sur une large gamme de flux et de températures. L'ensemble des conditions d'élaboration explorées a été regroupé dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

Tableau 4 : Conditions générales d'élaboration des couches de BGaAs/GaAs

Flux de diborane (mol.min ⁻¹)	8,9.10 ⁻⁷ - 8,9.10 ⁻⁶
Flux de TEG (mol.min ⁻¹)	2,8.10 ⁻⁶ - 3,5.10 ⁻⁵
Flux d'arsine (mol.min ⁻¹)	6,8.10 ⁻⁴ - 4,1.10 ⁻³
Température de croissance (T _g)	500 - 610 °C
X _v	7 - 81 %
Rapport V/III	60 - 500

Les épaisseurs des couches de BGaAs élaborées n'ont pas été mesurées. Néanmoins, nous les avons estimées en nous basant sur des études antérieures de la croissance de couches de GaAs réalisées dans le même réacteur d'épitaxie.

III : Influence des paramètres de croissance sur l'incorporation du bore et sur le mode de croissance des couches de BGaAs/GaAs

Nous avons mis en évidence, lors de l'étude bibliographique des borures B(In)GaAs, les nombreuses spécificités liées à l'incorporation du bore. La très faible solubilité théorique du bore dans (In)GaAs à l'équilibre thermodynamique, les fortes interactions qui existent entre les différents précurseurs en phase gazeuse et la nécessité de stabiliser la forme cubique de BAs rendent l'incorporation du bore très délicate. Différents paramètres de croissance doivent être étudiés et optimisés afin de contrôler la composition des couches de BGaAs.

La composition en bore de la phase gazeuse (X_v) est un des principaux paramètres qui va permettre de contrôler la composition des couches. Pour faire varier ce paramètre, on peut bien entendu modifier le flux de diborane et/ou le flux de TEG. Afin de mieux cerner les mécanismes d'incorporation du bore, nous avons exploré séparément l'influence du flux de chaque précurseur sur la composition des couches.

La pression partielle d'arsine (rapport V/III) et la température de croissance (T_g) sont également des paramètres déterminants pour contrôler l'incorporation du bore et la composition des couches. Enfin, nous verrons que la position de l'échantillon le long du plan incliné peut avoir une influence sur la composition de l'alliage BGaAs.

L'analyse de la littérature a révélé l'absence d'études concernant l'influence des paramètres d'élaboration sur le mode de croissance des couches de BGaAs. L'utilisation de la microscopie à force atomique nous permettra donc de combler ces lacunes. Le contrôle du mode de croissance est en effet essentiel pour minimiser la rugosité des interfaces dans les puits quantiques. Dans cette optique, le mode de croissance optimal est le step-flow.

1. Influence du rapport V/III

Préalablement à ce travail de thèse, une étude a été réalisée au sein du laboratoire sur l'élaboration de couches de BGaAs/GaAs par EPVOM à pression réduite avec le système de précurseurs TMG + diborane + arsine. Cette étude a mis en évidence le fait qu'un rapport V/III suffisamment élevé était un facteur clé pour maintenir la qualité morphologique et la stabilité structurale des couches épitaxiales de BGaAs [Rutzinger - 02]. Elle a également montré que le rapport V/III minimal nécessaire à l'épitaxie de BGaAs augmentait avec la composition en bore en phase gazeuse (X_v). Comme nous l'avons exposé dans le chapitre précédent, l'importance du rapport V/III a été également soulignée dans la littérature.

Nous avons étudié ce paramètre de croissance, dans nos conditions expérimentales, en cherchant en particulier à préciser son influence éventuelle sur l'incorporation du bore et sur le mode de croissance des couches. Dans cette optique, une série de couches de BGaAs/GaAs a été élaborée à 580°C en faisant varier le flux d'arsine tout en maintenant constants les flux des autres précurseurs. Les caractéristiques des échantillons préparés sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 5).

Tableau 5 : Conditions de croissance des couches de BGaAs/GaAs destinées à l'étude de l'influence du rapport V/III

Flux de TEG ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	$4,15\cdot 10^{-6}$
Flux de diborane ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	$3,35\cdot 10^{-6}$
X_v	62 %
Température de croissance (T_g)	580°C
Flux d'arsine ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	$6,8\cdot 10^{-4} \rightarrow 4,1\cdot 10^{-3}$
Rapport V/III	60 \rightarrow 370

La durée de la croissance de BGaAs était de 60 minutes pour l'ensemble des couches, ce qui correspond à une épaisseur estimée comprise entre 150 et 250 nm.

a) Morphologie de surface des couches

La Figure 34 illustre l'influence du rapport V/III sur la morphologie de surface des couches, observée par AFM. Deux tendances sont mises en évidence :

- Pour un rapport V/III suffisamment élevé (Figure 34 b-f), l'augmentation du flux d'arsine n'a pas d'influence significative sur la morphologie de surface. Dans ces conditions de croissance, les couches de BGeAs présentent toutes une structure en marches et terrasses. Les bords de marches sont très découpés et les hauteurs de marches, multiples de 1 monocouche, sont caractéristiques d'un phénomène de step-bunching assez prononcé. Ce phénomène sera décrit en détail et discuté au paragraphe III.2. Les couches présentent également des rugosités de surface très similaires.

- En revanche, pour des rapports V/III trop faibles (Figure 34a), on observe une très forte dégradation de la morphologie de surface, avec le développement d'une croissance tridimensionnelle caractérisée par une assez forte rugosité. Cette dégradation est spécifique à la croissance des couches de BGeAs. En effet, une couche de GaAs déposée dans les mêmes conditions de flux et de température présente une bonne morphologie de surface.

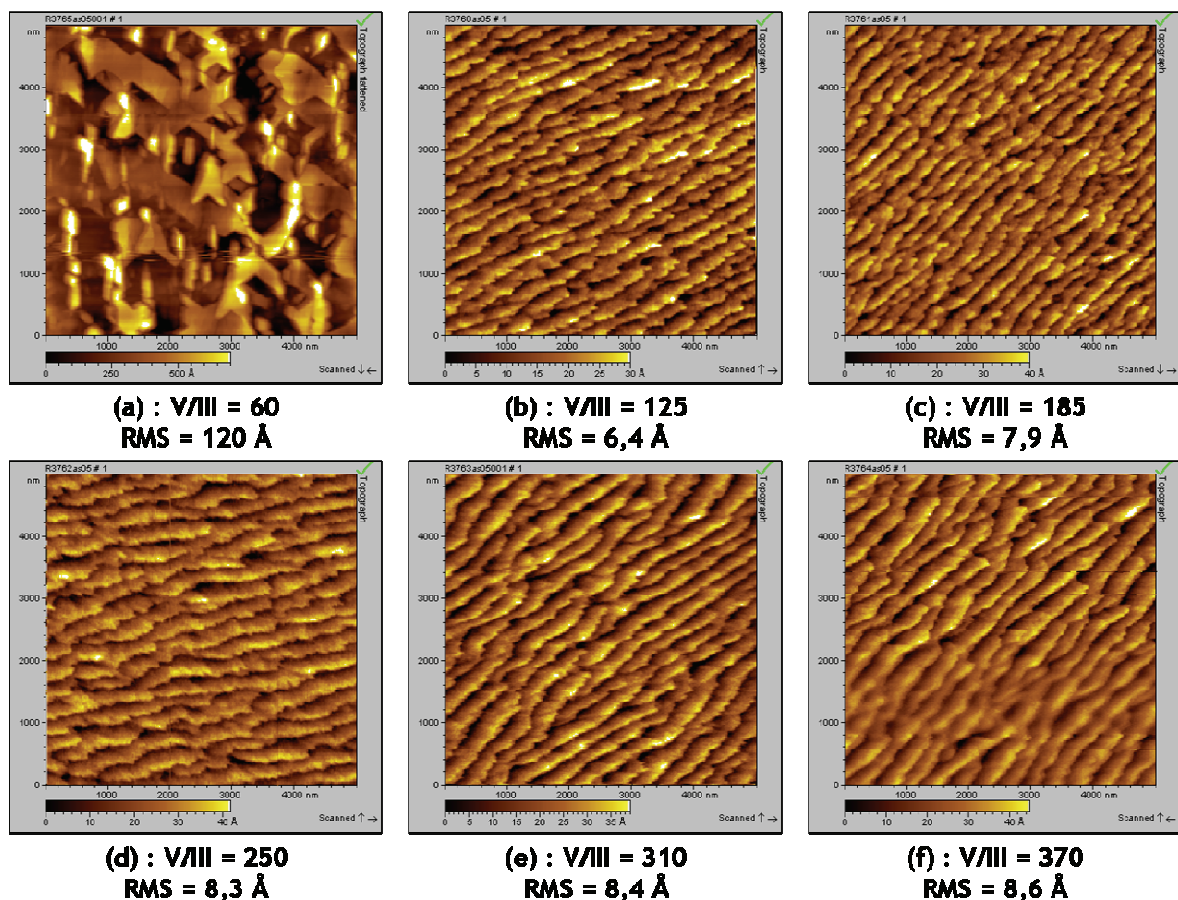


Figure 34 : Influence du rapport V/III sur la morphologie de surface de couches de BGeAs/GaAs épitaxiées à 580 °C

b) Incorporation du bore

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour la série de couches étudiée sont présentés sur la Figure 35. Pour l'ensemble des échantillons, un signal de DRX issu de la couche de BGaAs est observé, avec une bonne résolution des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. Cela montre que les couches obtenues sont épitaxiales et de bonne qualité cristalline.

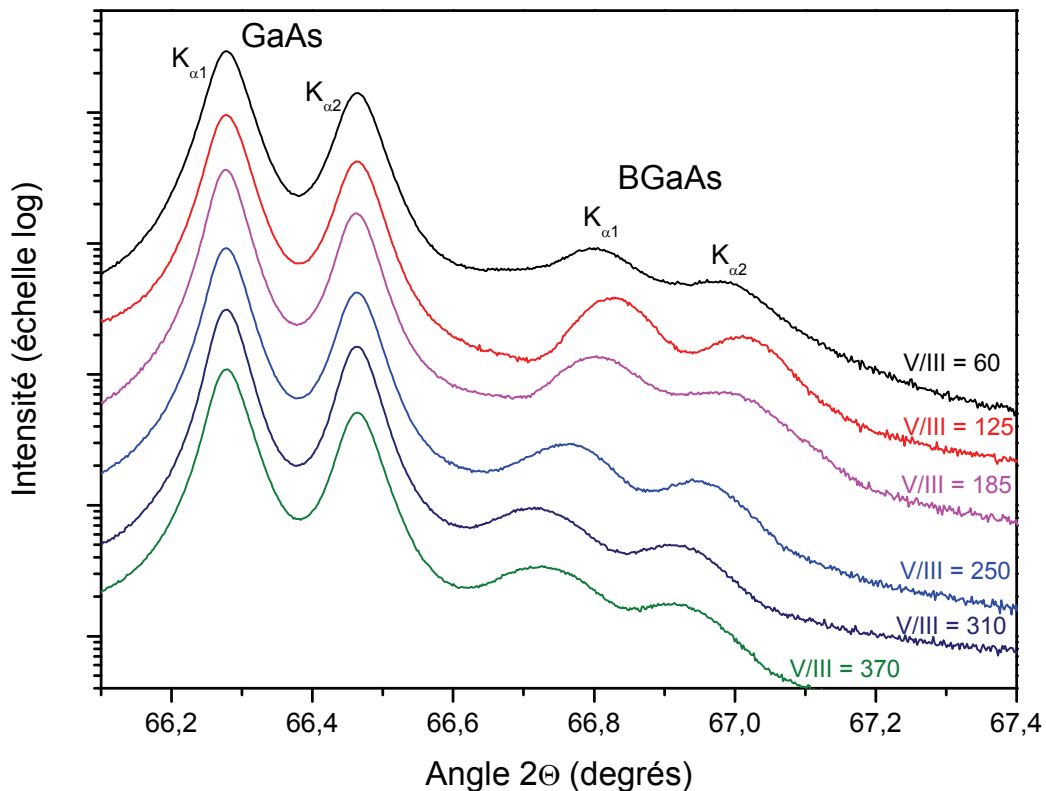


Figure 35 : Diffractogrammes X des couches de $B_xGa_{1-x}As/GaAs$ en fonction de la valeur du rapport V/III (raies (400))

La composition de ces couches, déduite des spectres DRX, est tracée en fonction du rapport V/III sur la Figure 36. Le seuil au-delà duquel on observe une dégradation morphologique des couches (indiqué en pointillé sur la Figure 36) n'est donné qu'à titre indicatif, la valeur précise de cette limite n'ayant pas été déterminée.

Pour des rapports V/III suffisamment élevés, nous avons vu que la variation du flux d'arsine n'entraînait pas de modifications de la morphologie de surface et du mode de croissance de BGaAs. En revanche, le flux d'arsine a une légère influence sur l'incorporation du bore. Ainsi, dans la gamme $125 < V/III < 300$, l'augmentation

du rapport V/III induit une faible diminution de la composition en bore de 2,5 à 2 %. Au-delà d'une certaine valeur du rapport V/III (~300), l'incorporation en bore tend à se stabiliser.

Pour un rapport V/III insuffisant ($V/III = 60$), parallèlement à la forte dégradation morphologique des couches, l'incorporation en bore diminue très faiblement. L'étude préliminaire conduite au laboratoire, ainsi que les travaux de Geisz *et al.*, ont montré qu'une réduction excessive du rapport V/III conduisait à une dégradation structurale de la couche liée à une séparation de phases dans l'alliage [Geisz - 01a]. Cette transition structurale se traduisait alors par une perte du signal de DRX lié à la couche. En pratique, nous n'avons pas pu réduire davantage le flux d'arsine pour mettre en évidence ce phénomène et ce, pour des raisons techniques liées aux limitations du débitmètre utilisé pour réguler le flux de ce précurseur. La dégradation morphologique, observée à $V/III = 60$, traduit vraisemblablement une situation intermédiaire, autrement dit un stade primitif de la séparation de phases de l'alliage.

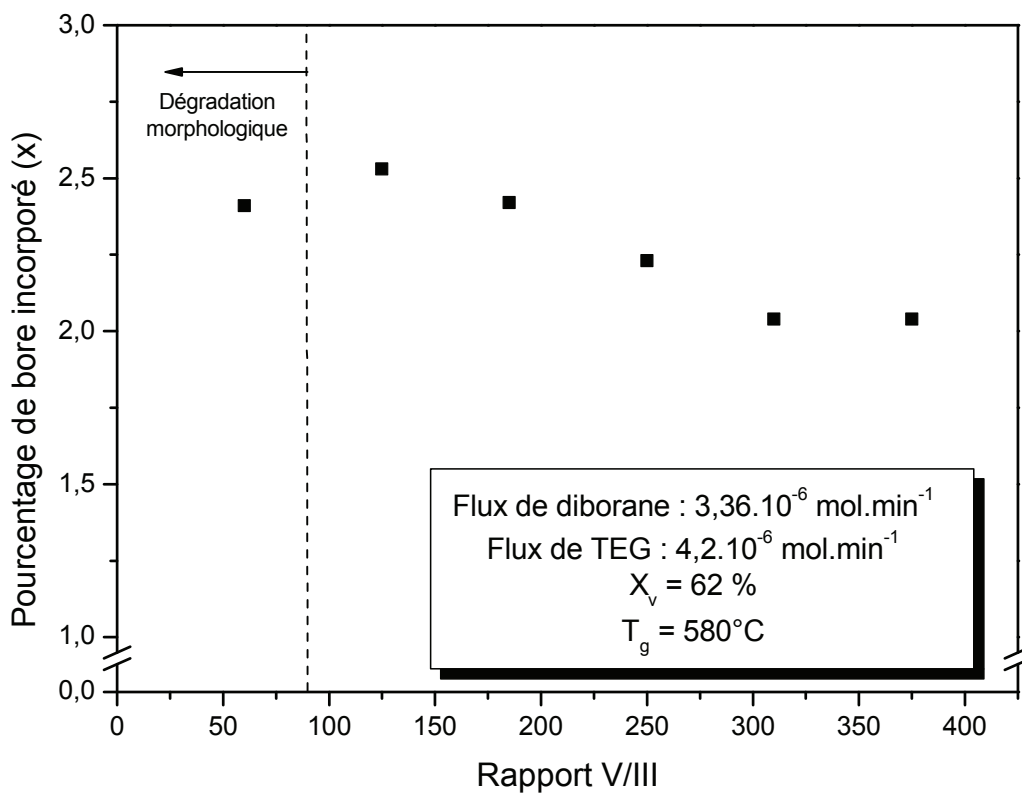


Figure 36 : Influence du rapport V/III sur l'incorporation du bore dans $B_xGa_{1-x}As/GaAs$

▪ Discussion

La tendance observée dans notre étude concernant l'influence du rapport V/III sur l'incorporation du bore est en contradiction avec les travaux de Gottschalch *et al.* qui avaient observé que l'augmentation de la pression partielle d'arsine favorisait l'incorporation du bore [Gottschalch - 03]. Il faut toutefois noter que leurs conditions de croissance étaient différentes des nôtres puisque l'épitaxie était effectuée à pression réduite (50 mbar) avec le TEB comme précurseur du bore. De plus la gamme de rapports V/III étudiés était bien plus restreinte que dans cette étude ($10 < V/III < 80$).

Dans notre cas, la faible diminution de l'incorporation du bore, observée lorsque le rapport V/III augmente, peut être liée à l'existence de réactions parasites en phase gazeuse entre le diborane et l'arsine. Les interactions entre ces deux précurseurs peuvent en effet conduire à la formation de dérivés arsino-boranes ($BAsH_{1-4}$) non volatils et très stables [Stone - 54] et donc à un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces actives du bore. Il est donc envisageable que l'augmentation de la concentration en arsine en phase gazeuse favorise ces interactions avec le diborane.

Little *et al.* ont également rapporté la synthèse d'arsaboranes, dont une des formes est illustrée à la Figure 37, à partir de décaborane ($B_{10}H_{14}$) et de trichlorure d'arsenic ($AsCl_3$) [Little - 74]. La structure de ces composés est un polyèdre dont les facettes triangulaires sont constituées par des atomes de bore reliés entre eux par des liaisons à 3 centres.

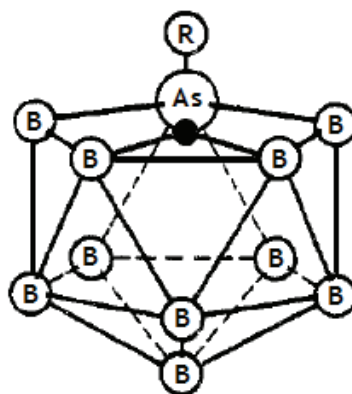


Figure 37 : Structure d'un arsaborane : le $7-B_{10}H_{11}AsR$, chaque atome de bore est lié un à un à un hydrogène terminal (non représenté) et le cercle noir représente un hydrogène pontant [Little - 74]

De tels composés sont thermiquement très stables. Il n'existe pas de références rapportant la synthèse de ces composés directement à partir de diborane et d'arsine, mais cela ne permet pas écarter la formation de ces composés avec notre système de précurseurs. La formation d'arsaboranes, à l'image de la formation de dérivés arsino-borane, conduit à un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces actives du bore.

D'un point de vue expérimental, nous avons observé, au fur et à mesure des épitaxies, le développement d'un dépôt sur les parois du réacteur en amont de la zone de croissance. Ce dépôt, qui s'étendait jusqu'à l'entrée du réacteur, était favorisé par l'utilisation de flux de diborane élevés. Ces observations confirment que les précurseurs réagissent entre eux dès la température ambiante.

La nécessité de maintenir un rapport V/III suffisant afin de stabiliser l'alliage peut s'expliquer de la façon suivante. La séparation de phases de l'alliage BGeAs se traduit par la formation d'une phase riche en gallium et de la phase $B_{12}As_2$ (voir le chapitre 2). L'apparition de cette dernière implique la formation de liaisons B-B lors de la croissance de la couche. La solubilité expérimentale du bore est ainsi directement liée à la probabilité de formation de ces liaisons, qui vont constituer les germes de la séparation de phases. Une étude théorique récente a montré que la probabilité de formation de dimères B-B sur la surface de croissance augmente aux faibles concentrations en arsenic dans la phase gazeuse et aux fortes concentrations en bore ou en gallium [Jenichen - 07]. La diminution du rapport V/III favorise donc la formation des liaisons B-B et réduit par conséquent la solubilité du bore, d'où la tendance à la séparation de phases mise en évidence aux faibles rapports V/III.

Dans ce contexte, la dégradation morphologique et la réduction de la composition en bore observées pour la couche déposée à V/III = 60 apparaissent comme une conséquence de la diminution de la solubilité du bore. Pour cette couche, on se trouve vraisemblablement dans un état intermédiaire, pour lequel la limite de solubilité du bore en volume est atteinte. Néanmoins, en dépit de l'excédent de bore fourni à la surface, l'alliage BGeAs demeure métastable dans ces conditions de croissance. Nous reviendrons en détail, dans le paragraphe suivant, sur l'origine de cette stabilisation et la raison pour laquelle la morphologie

de surface est dégradée, en nous appuyant sur des caractérisations complémentaires.

2. Influence du flux de diborane

A différentes températures de croissance (T_g), nous avons élaboré des séries d'échantillons en faisant varier uniquement le flux de diborane. Nous avons ainsi balayé une gamme de compositions en bore en phase gazeuse X_v comprise entre 30 et 81 %. Les conditions précises d'épitaxie de ces échantillons sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 6). Il faut souligner que, le flux d'arsine étant maintenu constant, l'augmentation du flux de diborane entraîne une diminution du rapport V/III. Dans la gamme de flux de diborane explorée, le rapport V/III est ainsi divisé par un facteur 4.

Tableau 6 : Conditions d'élaboration des couches de BGaAs/GaAs destinées à l'étude de l'influence du flux de diborane

Flux de TEG ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	$4,2\cdot 10^{-6}$
Flux d'arsine ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	$2,7\cdot 10^{-3}$
T_g	550, 580 et 610 °C
Flux de diborane ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	$8,9\cdot 10^{-7} \rightarrow 8,9\cdot 10^{-6}$
X_v	30 \rightarrow 81 %
Rapport V/III	460 \rightarrow 125

La durée de croissance est de 60 min, ce qui correspond à des couches d'épaisseur comprise entre 150 et 250 nm. Les épaisseurs précises de ces couches ne sont pas connues. Cependant, si l'on se base sur les tendances rapportées dans la littérature [Geisz - 01b], l'augmentation du flux de diborane affecte peu la vitesse de croissance de BGaAs lorsque le TEG est utilisé comme précurseur du gallium. Ainsi, à T_g donnée, les couches que nous avons élaborées ont vraisemblablement des épaisseurs très similaires.

a) Incorporation du bore

La Figure 38 illustre l'évolution de la composition des couches de BGaAs en fonction de X_v pour deux températures de croissance : 550 et 580 °C. A 610 °C, les compositions en bore des couches élaborées étaient trop faibles ($x < 0,8$ %) pour

être déduites des spectres de DRX. Les pics de la couche épitaxiale ne pouvaient en effet pas être différenciés des pics du substrat.

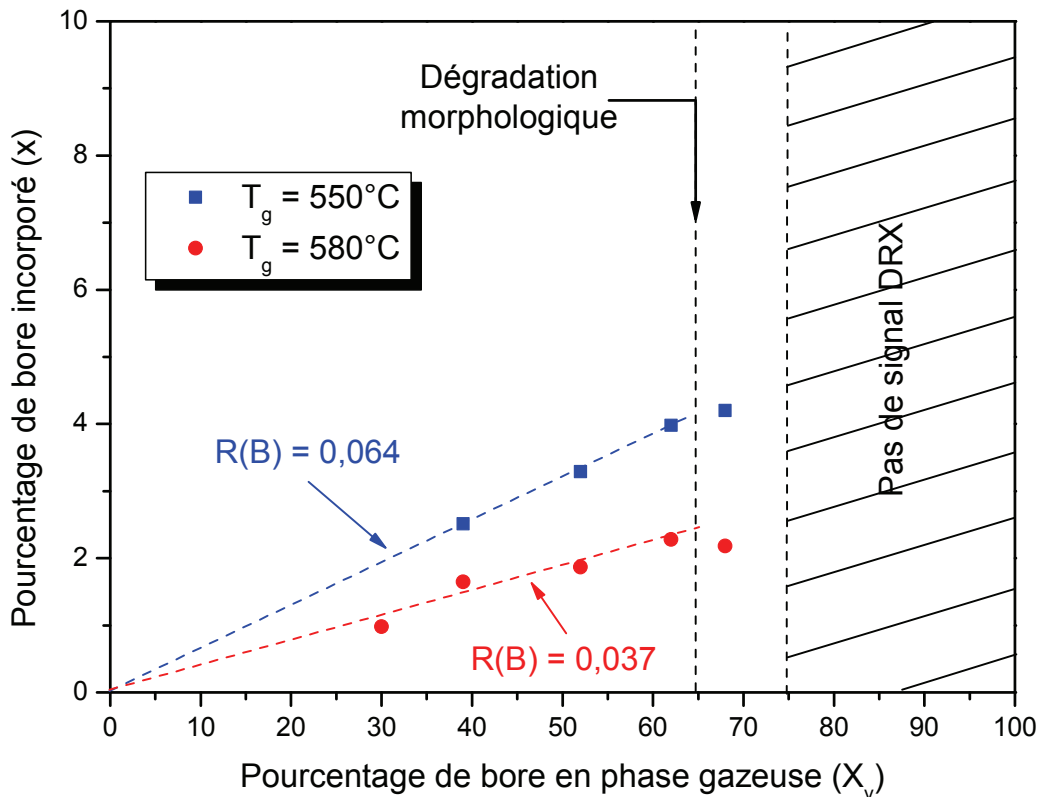


Figure 38 : Influence de X_v sur l'incorporation du bore pour des températures de croissance de 550 et 580 °C

L'augmentation du pourcentage de bore en phase gazeuse (X_v) induit une augmentation linéaire du pourcentage de bore (x) incorporé dans $B_xGa_{1-x}As$, tant que X_v demeure inférieur à une certaine valeur critique. Dans ce régime, le rendement d'incorporation du bore $R(B)$ est donc indépendant du flux de diborane utilisé. La valeur de $R(B)$ correspond à la pente de la droite $x = f(X_v)$. Les rendements d'incorporation du bore sont très faibles : 0,064 à 550 °C et 0,037 à 580 °C. Cette efficacité limitée de l'incorporation du bore s'est confirmée sur toute la gamme de conditions de croissance explorée au cours de notre étude, avec un rendement maximal de 0,17. On notera que $R(B)$ augmente lorsque la température d'épitaxie est abaissée. Cette tendance sera précisée et discutée au paragraphe III.4.

Au-delà d'un certain X_v critique, l'évolution de la composition en bore s'écarte de la linéarité. Pour une température de croissance de 580 °C, on observe

alors une faible diminution de la composition en bore des couches. A 550 °C, un écart à la linéarité est également apparent, mais les points expérimentaux ne permettent pas de déterminer le sens d'évolution de la composition. Dans le même temps, une forte dégradation de la morphologie de surface des échantillons se produit, mise en évidence par AFM (Figure 39a). Cette conjugaison d'une dégradation morphologique et d'une réduction de la teneur en bore est à rapprocher des tendances observées au paragraphe précédent avec la diminution excessive du rapport V/III. Elle est le signe que la solubilité du bore en volume est atteinte et que l'on se situe dans l'état métastable décrit au paragraphe précédent, aux prémices de la séparation de phases. La légère diminution de la composition en bore, observée à 580 °C, a probablement pour origine une réduction de la solubilité du bore due à la diminution du rapport V/III utilisé lors de la croissance.

Afin de préciser l'influence de l'épaisseur de ces couches métastables sur leur morphologie de surface, nous avons épitaxié une couche très fine, d'épaisseur voisine de 10 nm, à 580 °C pour un X_v de 68 %. Alors qu'une couche plus épaisse présentait une croissance 3D et une forte rugosité (Figure 39a), cette couche fine présente une croissance 2D et une surface très peu rugueuse (Figure 39b). Ainsi, la dégradation morphologique apparaît comme un phénomène qui ne se développe qu'avec l'épaisseur du dépôt.

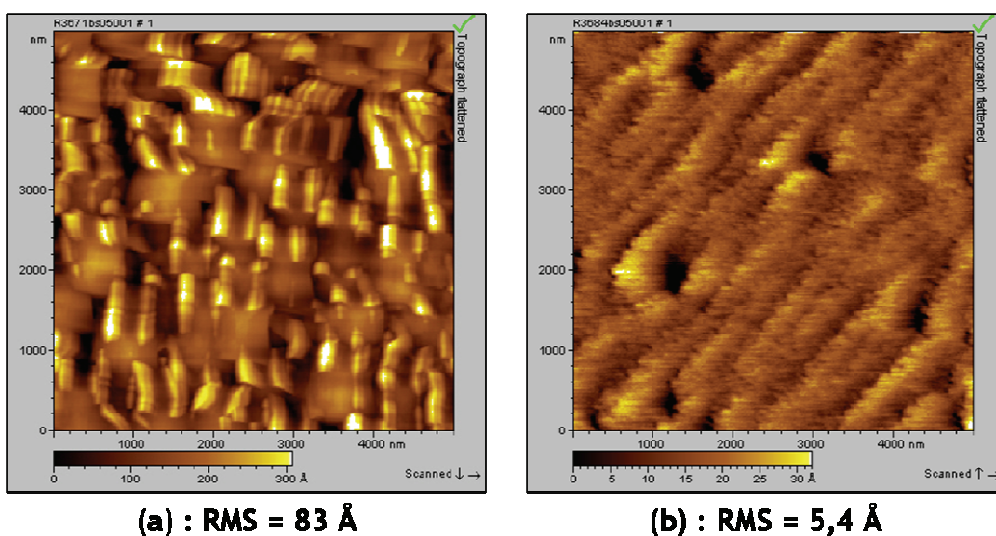


Figure 39 : Images AFM de couches de BGaAs élaborées à 580 °C pour un X_v de 68 %
 (a) : croissance de 60 min ($e \sim 150-250$ nm), (b) : croissance de 3 min ($e \sim 7,5 - 12,5$ nm)

Pour des valeurs de X_v encore plus élevées, nous avons observé la perte du signal de diffraction des rayons X lié à la couche. Comme nous l'avons déjà évoqué, cela révèle qu'une séparation de phases se produit alors dans l'alliage.

Par ailleurs, ces résultats montrent que la réduction de la température de croissance permet d'augmenter la solubilité du bore dans les couches de BGaAs. En effet, dans les conditions de flux de TEG et d'arsine utilisées ici, la teneur maximale en bore que l'on peut incorporer avoisine les 2,3 % à 580°C mais atteint environ 4 % à 550°C. Nous avons pu confirmer cette tendance pour des températures de croissance plus basses. Ainsi, la limite de solubilité a été estimée à ~5,4 % à 520°C et ~6,8 % à 500°C, dans les mêmes conditions de flux de précurseurs.

▪ Discussion

Des calculs théoriques montrent que la solubilité du bore dans GaAs, à l'équilibre thermodynamique, augmente avec la température [Dumont - 06]. Nos observations expérimentales vont à l'encontre de ces prévisions. Cela traduit le fait que la solubilité du bore, lors des croissances par EPVOM, est contrôlée, non pas par des facteurs thermodynamiques, mais par des facteurs cinétiques. Le caractère hors-équilibre de la croissance s'accroît lorsque l'on diminue la température d'épitaxie, ce qui pourrait être à l'origine de la solubilité accrue du bore. Cette hypothèse peut être formulée différemment. Le phénomène de séparation de phases de l'alliage met en jeu la diffusion de surface des atomes de B et de Ga. Les basses températures, en réduisant la mobilité de ces atomes, défavorisent donc, d'un point de vue cinétique, la séparation de phases. Cette argumentation avait été avancée, dans le cas de l'incorporation d'azote dans GaAs, pour expliquer le fait que l'on pouvait épitaxier, à basse température, des couches de GaAsN qui étaient instables d'un point de vue thermodynamique [Qiu - 97].

Une autre hypothèse peut être avancée. Il a été suggéré que la formation de liaisons B-B serait favorisée à haute température [Hoke - 93], ce qui pourrait expliquer la tendance à la réduction de la solubilité observée expérimentalement. De plus, il a été montré dans la littérature que le rapport V/III minimal nécessaire pour stabiliser l'alliage BGaAs augmentait avec la température de croissance [Geisz - 01a]. Cela va dans le sens de cette dernière hypothèse. L'augmentation du

rapport V/III permettrait de compenser l'augmentation de la probabilité de formation des liaisons B-B.

L'évolution linéaire de x avec X_v , observée avant d'atteindre la limite de solubilité du bore, est un phénomène classique pour la croissance de composés ternaires III-V dans lesquels deux éléments III sont en compétition, tels que InGaAs [Ludowise - 81] ou AlGaAs [Mori - 81]. Mais, alors que le rendement d'incorporation des différents éléments III est proche de l'unité dans les ternaires classiques, le rendement d'incorporation du bore dans BGaAs est beaucoup plus faible.

Ce faible rendement d'incorporation ne peut pas être lié à un effet de désorption du bore car, dans nos conditions de température, la tension de vapeur du bore est bien plus faible que celle du gallium. Il est donc principalement dû à des réactions parasites qui appauvrissent la phase gazeuse en espèces actives du bore. Nous avons déjà souligné que l'arsine et le diborane réagissaient entre eux pour former des dérivés arsino-boranes très stables. Il a également été rapporté que la décomposition du diborane à haute température conduisait à la formation de boranes supérieurs (B_3H_9 , B_4H_{10} ...) [Fernandez - 73]. L'existence de telles réactions parasites en phase gazeuse, conduisant à la formation de composés moins volatils que le diborane et très stables thermiquement, réduit considérablement la concentration des espèces actives du bore fournies à la surface pendant la croissance et conduit à un très faible rendement d'incorporation du bore.

Lorsque la composition des couches atteint la limite de solubilité du bore, une forte dégradation morphologique est observée. Tant que l'excès de bore (par rapport à la solubilité en volume) fourni à la surface n'est pas trop élevé, nous avons vu que la séparation de phases ne se produit pas mais qu'un état métastable peut se maintenir. Comment peut-on expliquer un tel phénomène ?

L'excès de bore adsorbé à la surface des couches ne peut pas être désorbé facilement, en raison de la très faible tension de vapeur du bore. On peut donc s'attendre à une augmentation significative de la concentration du bore en surface des couches, qui pourrait être à l'origine de la dégradation morphologique observée. Le fait que cette dégradation ne se manifeste qu'avec l'augmentation de l'épaisseur des couches est cohérent avec cette hypothèse. Cela peut s'expliquer par une accumulation progressive du bore en surface au fur et à mesure que la

croissance se déroule. La surface est capable d'accommoder un excès modéré de bore car, comme nous l'avons discuté au chapitre 2, la solubilité du bore en surface est plus élevée qu'en volume. Cela expliquerait pourquoi la séparation de phases ne se produit pas pour les couches qualifiées de métastables.

Pour des flux de diborane excessifs, l'excédent de bore devient trop élevé pour pouvoir être uniquement accommodé en surface des couches et la stabilité de l'alliage ne peut plus être maintenue.

Pour valider ce raisonnement, nous avons entrepris des analyses de surface par XPS de certaines couches de la série élaborées à 580°C. L'objectif de cette étude complémentaire était de mettre en évidence l'enrichissement en bore de la surface des couches lorsque la limite de solubilité du bore en volume est atteinte. Les résultats obtenus vont être présentés dans le paragraphe suivant.

b) Etude par XPS de l'enrichissement en bore de la surface des couches de BGaAs/GaAs

▪ Généralités sur les analyses XPS

Un exemple de spectre général obtenu pour une couche de BGaAs/GaAs est présenté sur la Figure 40. On note que les pics les plus intenses sont liés aux impuretés (C, O) présentes à la surface des couches épitaxiées. On retrouve ainsi les énergies de liaisons (E_b) liées au carbone C_{1s} ($E_b = 284,5$ eV) et à l'oxygène O_{1s} ($E_b = 530$ eV). En moyenne 60 % du signal recueilli par XPS provient de ces deux impuretés. L'énergie de liaison étant proportionnelle au numéro atomique Z , l'efficacité du processus de photo-ionisation, mis en jeu lors des analyses XPS, sera meilleure pour des atomes ayant un numéro atomique Z grand. Le bore étant un élément léger, son analyse par XPS est donc plus difficile. Cela explique pourquoi, sur le spectre général, le pic lié au bore n'est pas discernable.

Afin de réaliser une analyse quantitative des éléments présents à la surface des couches épitaxiées, des spectres particuliers (ou rapprochés) sont effectués pour chaque élément de l'alliage (B, Ga, As) (Figure 41), en accumulant plusieurs acquisitions successives. Les niveaux utilisés pour quantifier chaque élément sont les suivants : B_{1s} , Ga_{3d} et As_{3d} . Dans le cas du bore, il faut réaliser un nombre d'acquisitions plus important pour quantifier de façon convenable cet élément. En

XPS, la détermination de la concentration absolue n'est pas possible, on réalise alors une analyse semi-quantitative. La teneur relative d'un élément A est donnée par la relation :

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \sqrt{E_A}}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \sqrt{E_i}}} \quad (\text{Équation 16})$$

où I est l'intensité du pic XPS, σ : la section efficace de photo-ionisation ou facteur de Scofield et E : l'énergie cinétique de l'élément considéré.

En pratique, on réalise le rapport des aires plutôt que le rapport des intensités des pics XPS.

La limite de détection du bore est d'environ 4 %. En dessous de cette valeur le signal obtenu ne permet pas de déterminer avec précision le pourcentage de bore présent à la surface de la couche épitaxiale.

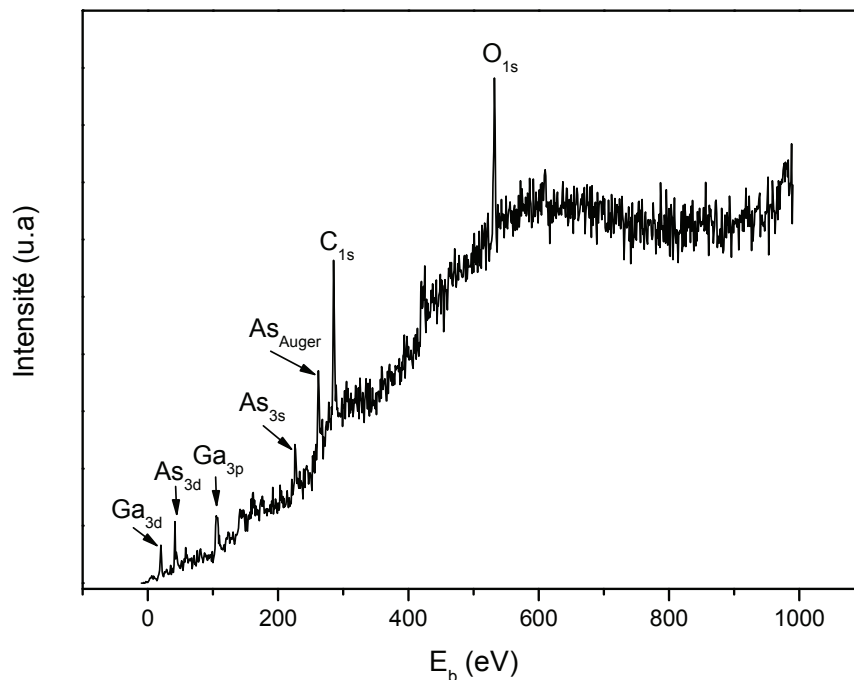


Figure 40 : Spectre XPS général pour une couche de BGaAs/GaAs élaborée à 580 °C avec un X_v de 62 %

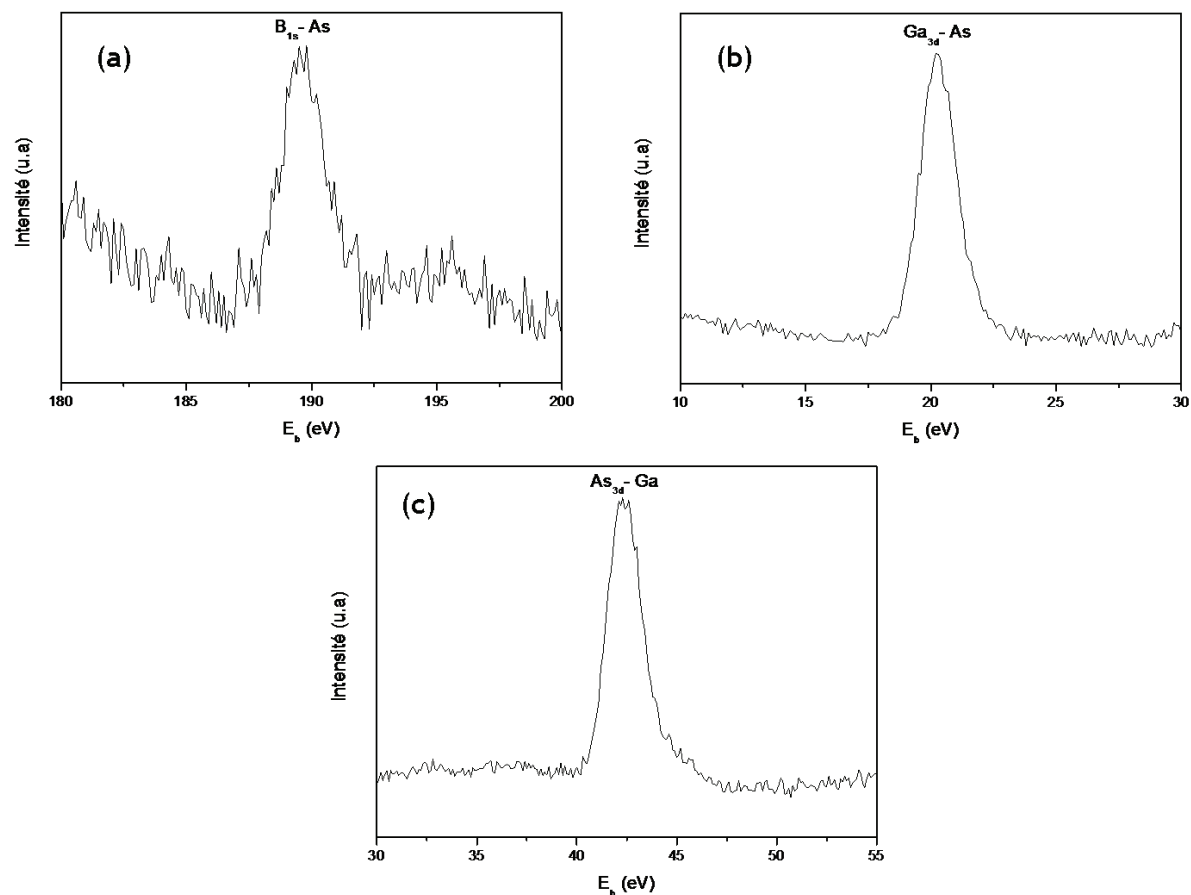


Figure 41 : Exemples de spectres XPS rapprochés pour (a) : le bore, (b) : le gallium et (c) : l'arsenic pour une couche de BGaAs élaborées à 580 °C et un X_v de 62 %

▪ Analyse par XPS des couches de BGaAs élaborées à 580 °C

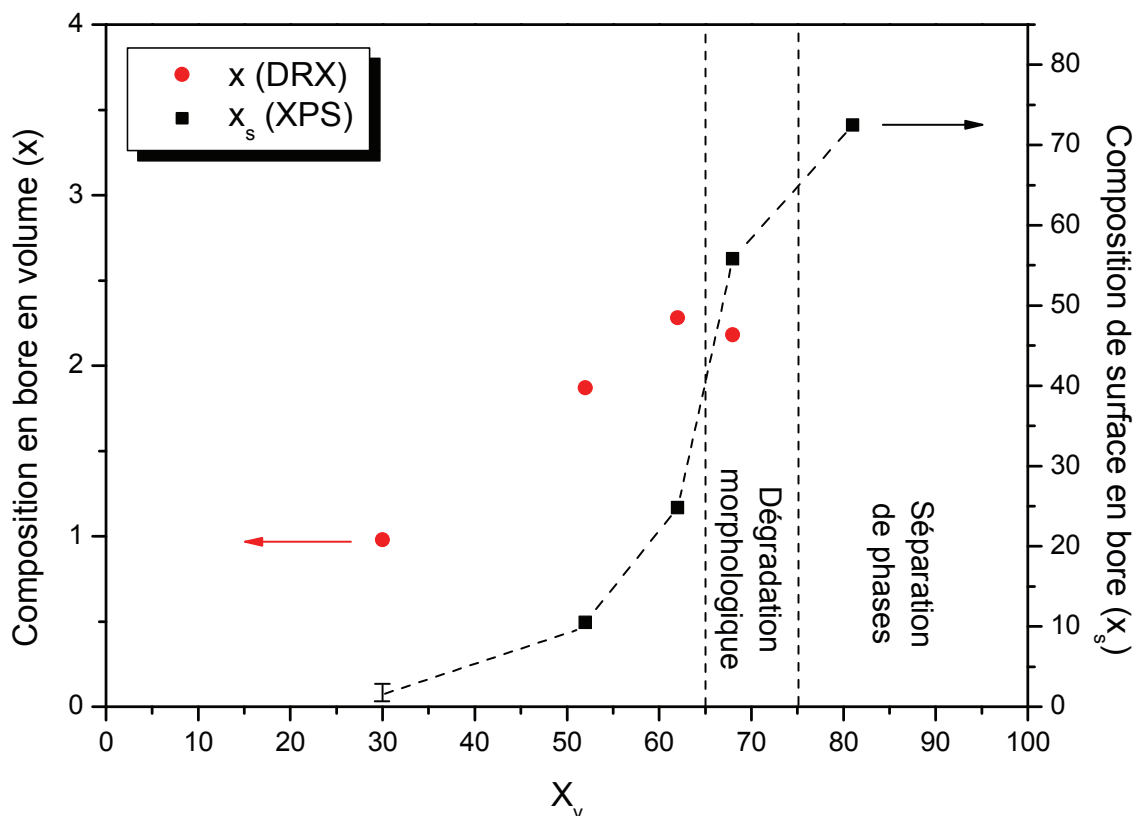
Pour différentes couches de BGaAs élaborées à 580 °C, nous avons comparé la composition en volume, déduite des spectres de diffraction des rayons X (DRX), et la composition de surface en bore, déterminée par analyse XPS.

La composition en volume (x), la composition de surface en bore (x_s) ainsi que le rapport de ces deux compositions (x_s/x) sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau 7). Lorsque la limite de sensibilité pour la détection du bore par XPS est atteinte, le pourcentage de bore présent à la surface est indiqué inférieur à 4 %. Le sigle ND signifie que la composition en bore n'a pu être déterminée par DRX ; ceci est dû à l'absence de signal lié à la couche, traduisant une séparation de phases.

Tableau 7 : Comparaison des compositions en bore en volume (DRX) et en surface (XPS) en fonction de X_v pour des couches épitaxiées à 580 °C

X_v (%)	Référence	x (%) (DRX)	x_s (%) (XPS)	x_s / x
30	R3-672a	0,98	< 4	-
52	R3-667a	1,87	10,5	5,6
62	R3-673a	2,28	24,8	10,9
68	R3-671a	2,18	55,8	25,6
81	R3-674a	ND	72,5	-

La Figure 42 représente l'évolution de la composition en bore en volume (x) et en surface (x_s) en fonction de X_v pour ces couches. Elle illustre les données répertoriées dans le Tableau 7.

Figure 42 : Evolution des compositions en bore en volume et en surface en fonction de X_v pour les couches élaborées à 580 °C

On observe que l'enrichissement en bore en surface se manifeste bien avant que la limite de solubilité du bore en volume ne soit atteinte. En effet, pour $X_v = 52$ %, on détecte 5 fois plus de bore en surface qu'en volume et pour $X_v = 62$ %, le rapport x_s/x atteint un facteur 10. L'origine de ce phénomène n'est pas clairement établie. Néanmoins, quelques arguments peuvent être avancés. Il peut s'agir d'un

phénomène naturel de ségrégation de surface du bore lors de la croissance de l'alliage BGaAs, qui serait lié à la plus forte solubilité du bore en surface par rapport au volume. Une autre hypothèse est que cet enrichissement de surface en bore soit dû à l'adsorption d'espèces borées parasites, par exemple des boranes supérieurs, qui ne peuvent pas conduire à une incorporation du bore en volume. Dans tous les cas, la très faible tension de vapeur du bore apparaît comme un facteur clé, nécessaire à la stabilisation de l'excès de bore en surface.

On remarque également que l'enrichissement de la surface en bore est très nettement accentué lorsque l'on atteint la limite de solubilité du bore en volume ($X_v = 68\%$: couche métastable) et au-delà, dans la gamme de X_v où se produit la séparation de phases. Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse avancée au paragraphe précédent d'un fort enrichissement en bore de la surface coïncidant avec la dégradation morphologique des couches de BGaAs.

▪ **Profil en profondeur de la teneur en bore : analyses XPS couplées à une abrasion ionique des couches**

Afin de valider les compositions de surface en bore déterminées par XPS, nous avons procédé à l'abrasion d'une couche de BGaAs. Le but de cette opération était d'évaluer la composition en bore en volume par XPS et de la comparer à la valeur déterminée par DRX.

Un canon à ions couplé à l'appareillage XPS permet de créer un plasma d'argon et de réaliser une abrasion ionique des couches analysées. Les ions Ar^+ ainsi créés vont percuter la surface avec une énergie suffisante pour arracher des atomes. L'abrasion ionique réalisable sur notre appareillage XPS est caractérisée par un courant de plasma, entre les bornes de la tension d'accélération de 1 kV, pouvant atteindre 70 μA . L'acquisition des spectres XPS ne se fait pas en continu au cours de l'abrasion, mais des enregistrements ont lieu pour différents temps d'abrasion. Cela permet de reconstituer le profil en profondeur de la composition en bore. La vitesse d'abrasion de BGaAs n'ayant pas été calibrée, les profils en profondeur sont tracés en fonction de la durée d'abrasion.

L'échantillon de BGaAs caractérisé présentait une morphologie de surface dégradée, comparable à celle de la couche R3-671a (élaborée pour un X_v de 68 %), traduisant le fait que la limite de solubilité du bore en volume avait été atteinte (couche métastable). Cet échantillon contenait environ 2,5 % de bore en volume (analyse DRX) et 32 % de bore ont été détectés en surface par XPS. La Figure 43 représente, pour cet échantillon, l'évolution de la composition en bore, mesurée par XPS, en fonction du temps d'abrasion (le courant de plasma étant fixé à 30 μ A).

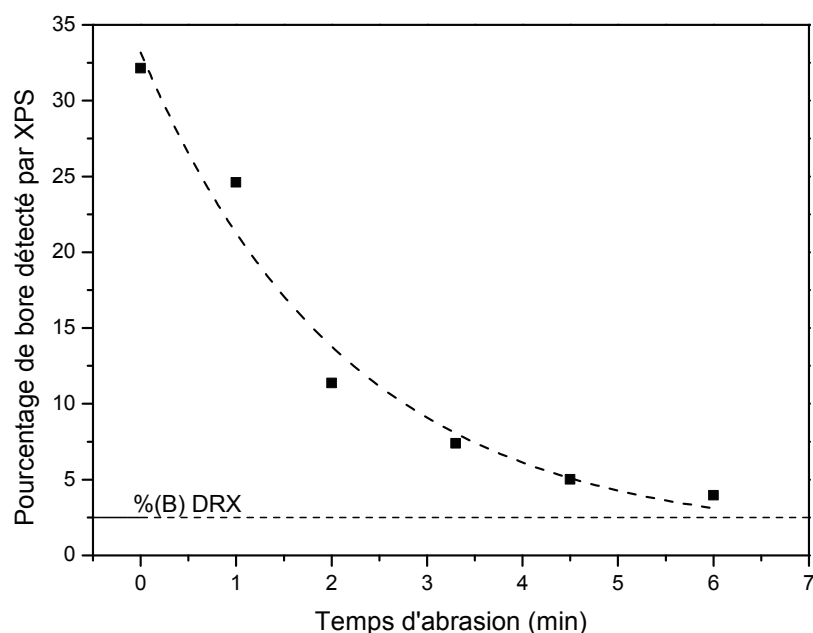


Figure 43 : Evolution de la composition en bore d'une couche de BGaAs/GaAs, mesurée par XPS, en fonction du temps d'abrasion (profil en profondeur de la composition en bore)

On remarque que le pourcentage de bore détecté par XPS diminue en fonction du temps d'abrasion et donc de la profondeur analysée. En s'éloignant suffisamment de la surface de la couche, la teneur en bore mesurée tend à se stabiliser à une valeur proche de la composition en volume déterminée par DRX. Cette analyse confirme ainsi la fiabilité des fortes teneurs en bore détectées par XPS à la surface de telles couches de BGaAs.

En conclusion, les analyses XPS effectuées sur les couches de BGaAs élaborées à 580°C ont donc permis de valider l'hypothèse, émise au paragraphe III.2.a, selon laquelle la dégradation morphologique des couches de BGaAs, au-delà d'une certaine valeur de X_v , était due à un fort enrichissement de leur surface en bore. Ces analyses ont également permis de mettre en évidence que l'enrichissement de

la surface en bore se manifestait pour de plus faibles X_v . Cette tendance pourrait s'expliquer par un phénomène de ségrégation de surface du bore.

c) Influence du flux de diborane sur la morphologie de surface et le mode de croissance des couches

L'étude par AFM de la morphologie de surface des couches de BGaAs/GaAs déposées à 580 °C a permis de mettre en évidence une évolution originale du mode de croissance de ces couches en fonction du flux de diborane utilisé (Figure 44).

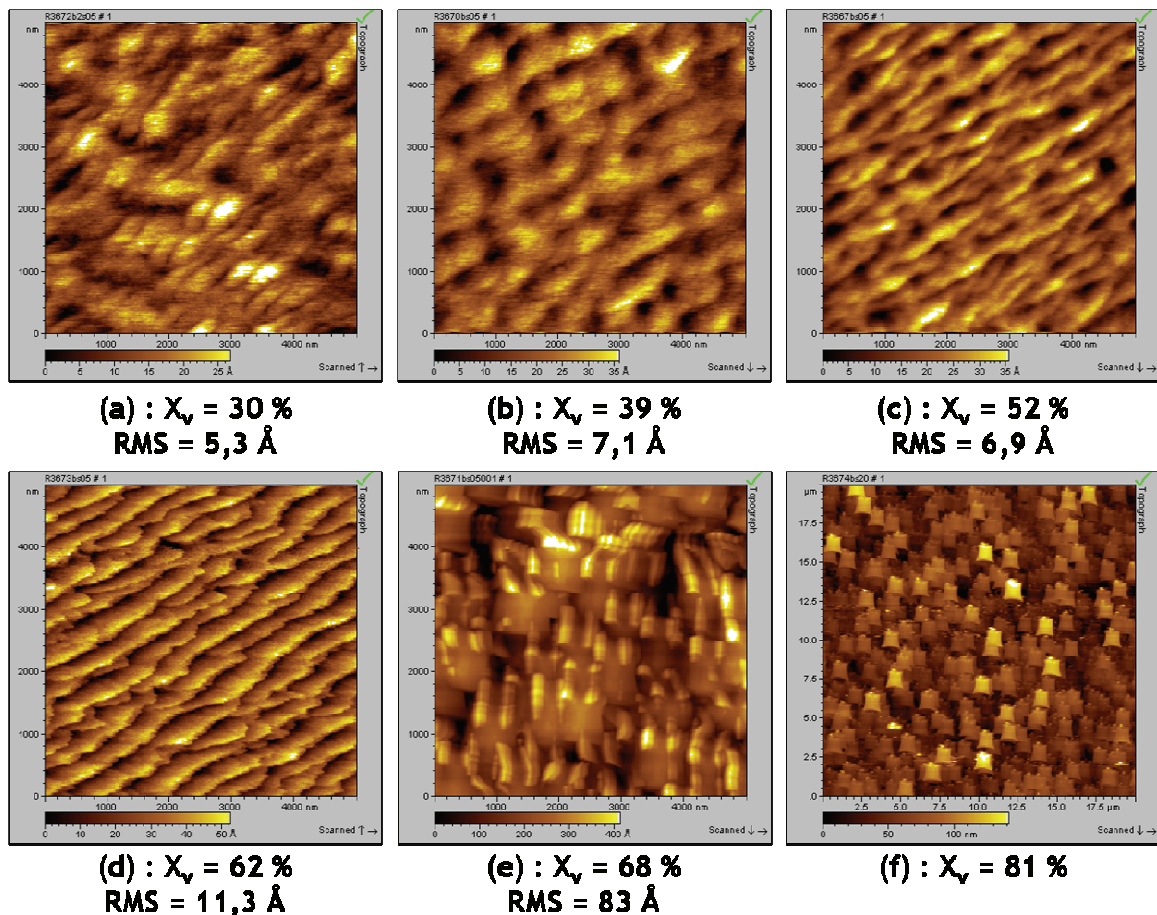


Figure 44 : Evolution de la morphologie de surface AFM avec un flux de diborane croissant pour les couches de BGaAs épitaxiées à 580 °C.

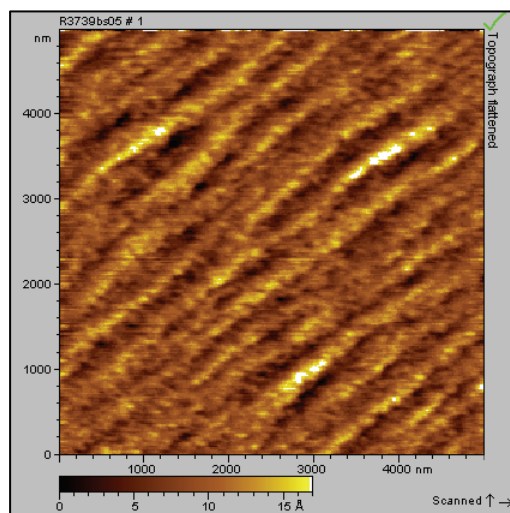
L'épaisseur de ces couches est comprise entre 150 et 250 nm.

- Pour de faibles flux de diborane (Figure 44a et Figure 44b), la surface des couches ne présente pas de structure en marches et terrasses distincte, mais plutôt une structure en îlots bidimensionnels. La croissance s'effectue ainsi principalement selon un mécanisme de germination 2D/croissance (voir chapitre 1), conduisant à une rugosité de surface des couches assez faible.

- Avec l'augmentation du flux de diborane, on observe une transition dans le mode de croissance, avec l'apparition d'une structure en marches et terrasses (Figure 44c et Figure 44d). Les largeurs de terrasses sont beaucoup plus élevées que la valeur nominale ($L = 16$ nm) correspondant à la désorientation du substrat. En outre, les terrasses sont limitées par des marches de hauteur multiple de 1 monocouche. Ces observations mettent clairement en évidence un phénomène de step-bunching. L'augmentation du flux de diborane se traduit par un net élargissement des terrasses et une forte augmentation de la hauteur des marches, *i.e.* par une forte accentuation du step-bunching. Ainsi, la hauteur des marches varie entre 2 et 7 monocouches pour un X_v de 52 %, alors qu'elle atteint 6 à 17 monocouches pour un X_v de 62 %. Le fort step-bunching et la modulation de la hauteur des marches le long de la surface se traduisent par une rugosité de surface accrue pour un X_v de 62 %. On note enfin que les fronts de marches ne sont pas lisses, mais apparaissent au contraire très découpés par endroits.

- Pour des flux de diborane trop élevés, on retrouve la dégradation de la morphologie de surface des couches évoquée précédemment. La Figure 44e correspond ainsi à une couche métastable, tandis que la Figure 44f est associée à une couche pour laquelle la séparation de phases s'est produite. On peut noter que, pour cette dernière couche, la rugosité de surface était trop élevée pour obtenir une image AFM représentative de la surface. On observe en fait uniquement des effets de pointe, *i.e.* une reproduction à l'identique de l'image de la pointe AFM.

Afin d'explorer l'influence de l'épaisseur des couches de BGaAs sur le développement du mécanisme de step-bunching, nous avons élaboré, pour un X_v de 62 %, une couche très fine (épaisseur voisine de 10 nm). La Figure 45 présente la morphologie de surface de cette couche observée par AFM. Comparativement à une couche plus épaisse (voir la Figure 44d), la rugosité de surface est nettement réduite et avoisine celle de la couche tampon. On observe de légères ondulations de la surface issues de la couche tampon. En revanche, on note l'absence de structure en marches et terrasses distincte à la surface de cette couche, suggérant un mécanisme de germination 2D/croissance. Cela montre que le step-bunching ne se développe qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de BGaAs.



**Figure 45 : Morphologie de surface AFM correspondant à une couche de BGaAs de très faible épaisseur (~ 10nm) élaborée à 580 °C avec un X_V de 62 %.
La rugosité RMS mesurée est de 3 Å.**

La tendance au développement du step-bunching avec un flux de diborane croissant s'accroît à plus haute température. La Figure 46 illustre, pour la série de couches épitaxiées à 610 °C, l'évolution de la morphologie de surface AFM en fonction du flux de diborane. A titre de comparaison, la Figure 46a montre la morphologie de surface d'une couche de GaAs de référence déposée, dans les mêmes conditions de flux et de température, sur la couche tampon. Les images complémentaires, fournies pour la couche de GaAs de référence (Figure 46d) et la couche de BGaAs élaborée avec un X_V de 39 % (Figure 46e), correspondent à une représentation de la dérivée de l'altitude des points de la surface. Cette image dérivée permet d'exacerber les variations brutales d'altitude, donc de souligner en particulier les fronts de marches.

- La couche de GaAs de référence présente une structure en marches et terrasses (Figure 46d) assez similaire à celle observée à la surface de la couche tampon déposée à plus haute température (voir Figure 32). Le step-bunching est peu développé. Comparativement à la couche tampon, on retrouve des ondulations de la surface parallèles aux fronts de marches (Figure 46a), mais ce phénomène est ici plus accentué.

- Pour les couches de BGaAs (Figure 46b et Figure 46c), le step-bunching est exacerbé et s'accroît avec l'augmentation du flux de diborane, ce qui confirme la tendance observée à 580 °C. Ainsi la hauteur des marches est de 2 à 10

monocouches pour un X_v de 39 % et varie entre 12 et 27 monocouches pour un X_v de 62 %. La comparaison avec les morphologies obtenues à 580 °C, pour une même valeur de X_v , montre clairement que l'augmentation de la température favorise le step-bunching de BGaAs. Par ailleurs, on observe également des fronts de marche très rugueux, comme à 580 °C. La Figure 46e souligne la forte irrégularité de la largeur des terrasses et de la hauteur des marches. Des régions où les marches sont très bunchées et les terrasses très larges coexistent avec des zones dans lesquelles on peut observer des trains de marches assez faiblement espacées.

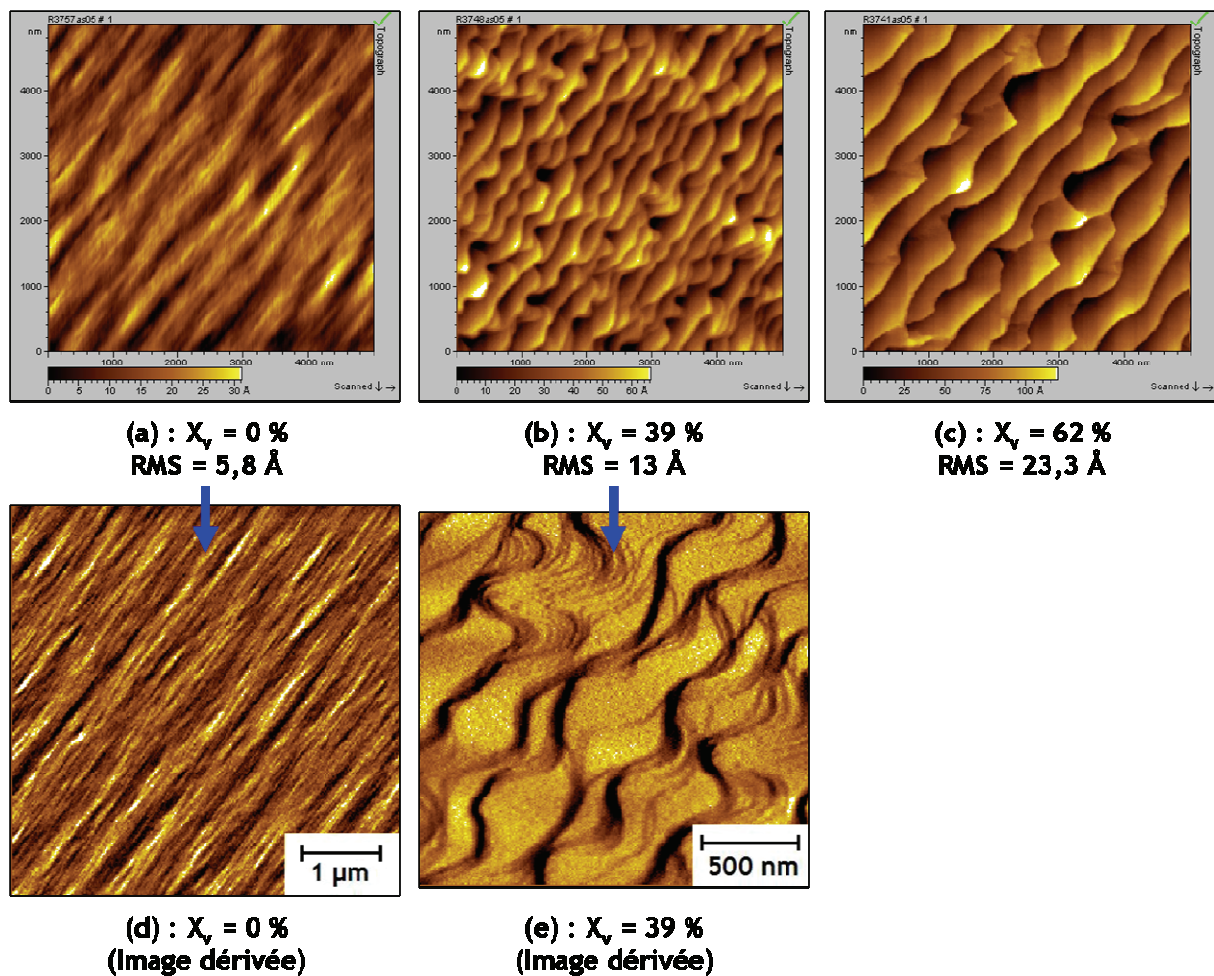


Figure 46 : (a-c) : Evolution de la morphologie de surface AFM avec un flux de diborane croissant pour des couches épitaxiées à 610 °C ; (d) : Image dérivée pour la couche de GaAs de référence (même zone que sur la figure (a)) ; (e) Image dérivée pour la couche élaborée avec un X_v de 39 % (surface analysée réduite par rapport à la figure (b)). La composition en bore des couches de BGaAs est inférieure à 0,8 %.

Le step-bunching des couches de BGaAs épitaxiées à 610 °C est très prononcé, alors même que leur composition en bore en volume est très faible, inférieure à

0,8 %. Cependant, le mode de croissance étant contrôlé par les cinétiques de surface, la composition de la surface de ces couches apparaît comme un paramètre plus significatif que leur composition en volume. Dans ce contexte, nous avons caractérisé par XPS la couche élaborée avec un X_v de 62 %. La composition en bore en surface déterminée pour cette couche est élevée. Elle a été évaluée à 18 %, ce qui confirme la tendance à la ségrégation de surface du bore mise en évidence à 580°C. D'après les analyses XPS décrites au paragraphe III.2.b, les couches élaborées à 580°C et présentant un phénomène de step-bunching sont également caractérisées par des compositions en bore en surface assez élevées : 10,5 % pour un X_v de 52 % et 24,8 % pour un X_v de 62 %.

Il faut souligner enfin que, pour des températures de croissance inférieures ou égales à 550°C, un tel phénomène de step-bunching de BGaAs n'a pas été observé.

▪ Discussion

Le step-bunching des couches de BGaAs se développe avec un flux de diborane croissant et une épaisseur croissante. Nous avons vu au paragraphe III.2.b que, lorsque l'on augmente le flux de diborane, l'enrichissement des couches en bore est beaucoup plus marqué en surface qu'en volume. Par ailleurs, l'augmentation de l'épaisseur des couches tend également à enrichir la surface en bore par un effet d'accumulation au fur et à mesure de la croissance. Les couches qui manifestent un step-bunching prononcé se caractérisent ainsi par des compositions en bore assez élevées en surface. Ces différentes observations suggèrent un lien étroit entre le développement du step-bunching et la teneur en bore en surface des couches.

Les couches de BGaAs élaborées incorporent peu de bore en volume. Leur mode de croissance va donc être contrôlé principalement par les cinétiques de diffusion et d'incorporation des adatoms de gallium. Nos observations expérimentales montrent donc que l'accumulation du bore en surface affecte fortement ces cinétiques.

A 580°C, nous avons mis en évidence une transition d'un mécanisme de germination 2D/croissance à un mécanisme de step-bunching en augmentant le flux de diborane. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, la croissance par germination 2D sur une surface vicinale traduit une longueur de diffusion des adatoms insuffisante pour permettre leur incorporation aux fronts de marches. En

revanche, le step-bunching est associé à des longueurs de diffusion plus élevées, très supérieures à la largeur nominale des terrasses. La transition de mode de croissance observée suggère donc que l'enrichissement de la surface en bore s'accompagne d'une augmentation de la mobilité de surface des adatoms de Ga.

Nous pensons que l'influence du bore sur la mobilité de surface du gallium peut être assimilée à celle d'un surfactant. De façon générale, un surfactant est un élément ajouté lors de la croissance d'un matériau, qui se caractérise par une solubilité négligeable en volume dans ce matériau et une faible pression de vapeur. Cet élément tend ainsi à ségréger en surface et vient donc s'accumuler sur le front de croissance. Même si, contrairement aux surfactants usuels, l'incorporation du bore en volume dans GaAs est significative, sa tendance à s'accumuler en surface est similaire à celle d'un surfactant.

L'utilisation de surfactants permet de modifier la mobilité de surface des adatoms, leur cinétique d'attachement aux bords de marches, l'énergie de surface des couches ou encore leur reconstruction de surface, ce qui peut induire une modification du mode de croissance. Ainsi, il a été montré que l'introduction d'antimoine lors de la croissance de couches de GaAsN/GaAs favorisait l'apparition du step-bunching [Kimura - 04]. Le bore a également été utilisé comme surfactant, notamment pour la croissance d'îlots quantiques de Ge sur Si [Takayima - 00, Chen - 04] mais aussi pour la croissance de GaAsN/GaAs [Dimroth - 02] ou encore la croissance de Si sur substrats de CaF₂/Si [Wang - 04]. Si l'influence des surfactants sur le mode de croissance des couches épitaxiales est un fait unanimement reconnu, les mécanismes qui entrent en jeu sont complexes et très discutés.

L'influence des surfactants sur la mobilité de surface des adatoms dépend de la nature du surfactant et de la nature du matériau épitaxié. Dans le cas de l'introduction de bismuth ou d'antimoine lors de la croissance de GaAs [Wixom - 04] ou de GaN [Zhang - 02], une forte augmentation de la vitesse de croissance latérale a été observée, attribuée à une mobilité accrue du Ga. Le bore semble avoir un effet similaire à la surface des couches de BGaAs.

Par ailleurs, nous avons constaté que le step-bunching s'accroissait avec l'augmentation du flux de diborane. L'augmentation de la mobilité de surface du Ga sur les terrasses peut contribuer à cette évolution. De plus, si on fait

l'hypothèse que le bore est réparti de façon inhomogène le long des terrasses, la forte rugosité des fronts de marches pourrait alors s'expliquer par l'inhomogénéité de la vitesse de diffusion du Ga qui en résulte.

D'autres effets peuvent également être envisagés. Ainsi, l'accumulation de bore au niveau des marches peut affecter les cinétiques d'incorporation du Ga aux fronts de marches :

- Une teneur en bore assez élevée pourrait modifier les barrières énergétiques pour l'incorporation du Ga en bord de marche depuis la terrasse supérieure (E_{down}) ou inférieure (E_{up}) (voir chapitre 1). Cet effet pourrait être une simple conséquence de la substitution du B au Ga ou être lié à un changement de la structure des marches (changement de reconstruction de surface). Dans le cadre du modèle de Schwoebel, une augmentation de E_{up} et/ou une diminution de E_{down} favoriseraient le step-bunching.

- Par ailleurs, l'occupation par le bore des sites de bord de marches peut diminuer la probabilité d'incorporation du Ga et donc ralentir la progression des fronts de marches. Si la distribution du bore est inhomogène d'un bord de marche à un autre, cela pourrait renforcer le step-bunching en ralentissant certains fronts de marches davantage que leurs voisins. Cela pourrait expliquer également la forte variation de la hauteur des marches observée le long de la surface. Un tel mécanisme serait similaire au modèle de step-bunching induit par l'adsorption d'impuretés, décrit par Franck [Franck - 58].

3. Influence du flux de TEG

En faisant varier la composition en bore en phase gazeuse X_v en modifiant le flux de TEG, on pouvait s'attendre à des tendances similaires à celles mises en évidence avec la variation du flux de diborane, soit un rendement d'incorporation du bore indépendant du flux de TEG. Un tel comportement symétrique est, en effet, observé pour les semiconducteurs III-V « classiques » tel InGaAs. Nous allons voir dans ce paragraphe que le comportement d'incorporation du bore s'est révélé en fait plus complexe.

Afin d'étudier l'influence du flux de TEG sur le rendement d'incorporation du bore, deux séries d'échantillons ont été préparées à deux températures différentes

(550 et 570 °C) pour des flux de TEG compris entre $2,8 \cdot 10^{-6}$ et $3,5 \cdot 10^{-5}$ mol.min⁻¹. Les flux de diborane et d'arsine ont été maintenus constants. Par analogie avec l'EPVOM de GaAs avec le TEG et l'arsine [Plass - 88], nous avons supposé que la croissance s'effectuait dans le régime diffusionnel à ces températures. Du fait de la faible composition en bore de ces couches, la vitesse de croissance peut alors être considérée comme proportionnelle au flux de TEG utilisé. Ainsi, afin d'obtenir des couches d'épaisseurs similaires (comprises entre 150 et 250 nm), la durée de croissance était inversement proportionnelle au flux de TEG. Les caractéristiques de ces échantillons sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 8). Pour la série 2, élaborée à 570 °C, nous avons balayé une plage de flux de TEG plus large.

Tableau 8 : Conditions de croissance des couches de BGaAs/GaAs destinées à l'étude de l'influence du flux de TEG sur le rendement d'incorporation du bore

	Série 1	Série 2
Flux de diborane (mol.min ⁻¹)	$1,35 \cdot 10^{-6}$	
Flux d'arsine (mol.min ⁻¹)	$2,7 \cdot 10^{-3}$	
Flux de TEG (mol.min ⁻¹)	$2,8 - 8,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6} - 3,5 \cdot 10^{-5}$
X _v	25 - 49 %	7 - 39 %
V/III	250 - 500	70 - 405
T _g (°C)	550	570

Le tableau suivant (Tableau 9) récapitule, pour les 2 séries d'échantillons, les compositions des couches obtenues et le rendement d'incorporation du bore R(B) correspondant. L'évolution de R(B) en fonction du flux de TEG utilisé est tracée sur la Figure 47 pour la série 1 et sur la Figure 48 pour la série 2.

Tableau 9 : Composition des couches (x) et rendement d'incorporation correspondant (R(B)) en fonction du flux de TEG pour les deux séries d'échantillons

Références	Série	Flux de TEG (mol.min ⁻¹)	X _v (%)	x (%)	R(B)
R3-919a	1	$2,8 \cdot 10^{-6}$	49	2,32	0,0473
R3-916a		$4,15 \cdot 10^{-6}$	39	2,2	0,0564
R3-918a		$4,95 \cdot 10^{-6}$	35	2,1	0,060
R3-921a		$7 \cdot 10^{-6}$	28	2	0,0714
R3-920a		$8,2 \cdot 10^{-6}$	25	2,1	0,084
R3-643a	2	$4,1 \cdot 10^{-6}$	39	2,14	0,055
R3-627a		$1,75 \cdot 10^{-5}$	13	1,43	0,110
R3-628a		$3,5 \cdot 10^{-5}$	7	1,17	0,167

Des tendances similaires sont observées aux deux températures de croissance. Dans la gamme de flux de TEG balayée, le rendement d'incorporation du bore augmente linéairement avec le flux de TEG. Cette augmentation est très marquée. Ainsi, à 550°C, on double quasiment R(B) en multipliant par 3 le flux de TEG (Figure 47). A 570°C, en augmentant le flux de TEG d'un facteur 8,5, on parvient à multiplier par 3 le rendement d'incorporation du bore qui passe de 0,055 à 0,167 (Figure 48). Ces résultats contrastent avec ceux obtenus au paragraphe III.2.a où l'absence d'influence du flux de diborane sur le rendement d'incorporation du bore a été mise en évidence.

Pour les deux séries d'échantillons étudiées, l'augmentation du flux de TEG, à flux de diborane et d'arsine constants, entraîne une réduction importante du rapport V/III. Cependant, comme nous l'avons souligné précédemment, la diminution du rapport V/III n'augmente que faiblement la composition en bore des couches et donc le rendement d'incorporation du bore. L'augmentation de R(B) mise en évidence ici est beaucoup plus marquée. Le paramètre qui gouverne principalement cette augmentation est donc bien la valeur du flux de TEG.

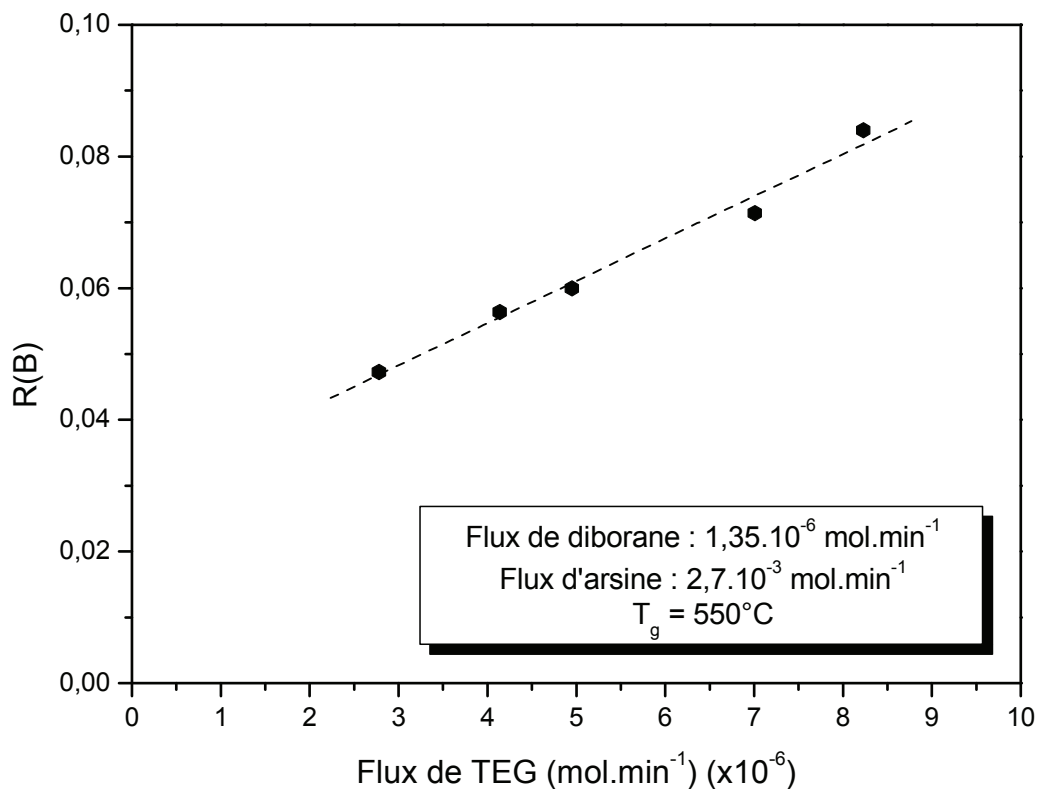


Figure 47 : Influence du flux de TEG sur le rendement d'incorporation du bore à 550°C

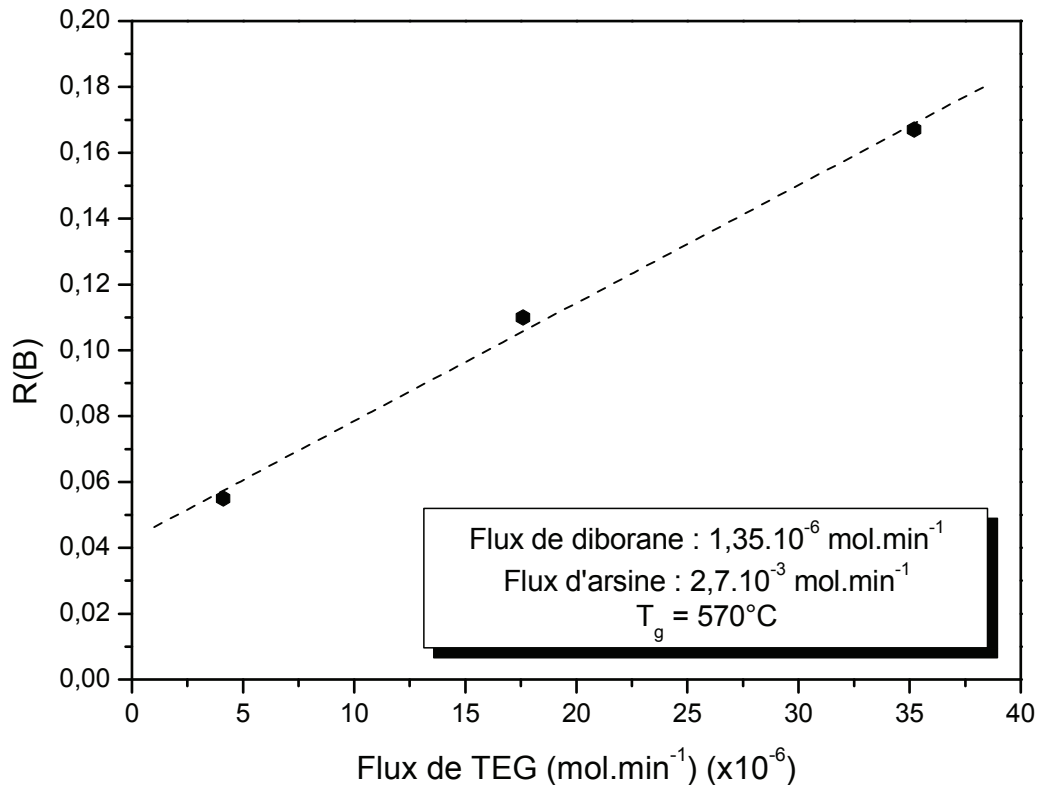


Figure 48 : Influence du flux de TEG sur le rendement d'incorporation du bore à 570 °C

▪ Discussion

L'augmentation du rendement d'incorporation du bore avec l'augmentation du flux de TEG est un résultat original qui n'a jamais été rapporté dans la littérature. En revanche, une tendance similaire a été mise en évidence dans le cas de la croissance des nitrures GaAsN par EPVOM. Il a été observé que le rendement d'incorporation de l'azote augmentait avec la vitesse de croissance, donc avec le flux du précurseur du gallium [Sato - 97]. Pour ces alliages, l'incorporation de l'azote est limitée par sa vitesse de désorption élevée. Ainsi, cette évolution a été interprétée comme liée à une diminution de la vitesse de désorption de l'azote, induite par une couverture plus rapide de la monocouche en croissance par la monocouche suivante. Cette argumentation n'est clairement pas transposable à la croissance de BGaAs, en raison de la très faible tension de vapeur du bore.

Nous pensons que cet effet pourrait être lié à la chimie du bore en phase gazeuse, et plus précisément à l'existence d'interactions entre le diborane et le principal sous-produit de la décomposition du TEG : l'éthylène (C₂H₄).

total gazeux très important ($18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) sont en effet incompatibles avec un tel système d'analyse.

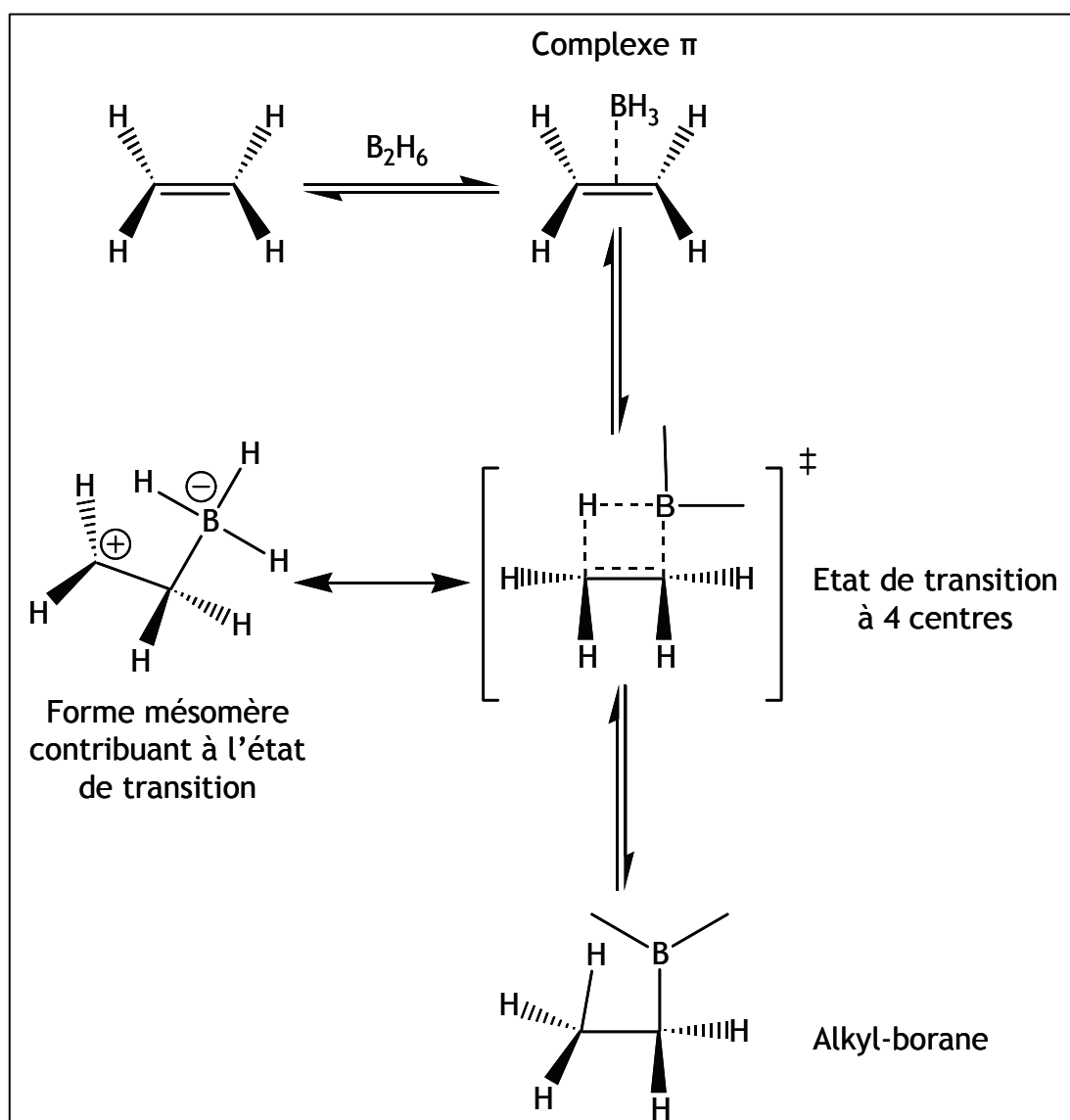


Figure 49 : Illustration du mécanisme d'hydroboration

D'un point de vue expérimental, l'influence du flux de TEG sur la limite de solubilité du bore dans les couches de BGaAs reste à établir. La tendance est difficilement prévisible. D'une part, augmenter le flux de TEG (à flux d'arsine constant) favorise la formation de liaisons B-B [Jenichen - 07] ce qui tendrait à diminuer la solubilité du bore. D'autre part, l'augmentation de la vitesse de croissance qui en résulte accentue le caractère hors-équilibre de la croissance, ce qui tendrait au contraire à repousser la limite de solubilité du bore.

4. Influence de la température de croissance

Afin d'étudier l'influence de la température de croissance sur l'incorporation du bore, deux séries d'échantillons ont été élaborées pour deux valeurs différentes du flux de diborane, dans une gamme de températures comprises entre 500 et 610°C. La composition en bore en phase gazeuse était de 39 % pour la série 1 et de 62 % pour la série 2. Les conditions d'élaboration de ces échantillons sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 10). La durée de croissance est de 60 min pour l'ensemble des couches (épaisseur de BGaAs estimée entre 150 et 250 nm).

Tableau 10 : Conditions de croissance des couches de BGaAs/GaAs destinées à l'étude de l'influence de la température de croissance

	Série 1	Série 2
Flux de diborane (mol.min ⁻¹)	1,35.10 ⁻⁶	3,35.10 ⁻⁶
X _v	39 %	62 %
Flux de TEG (mol.min ⁻¹)	4,15.10 ⁻⁶	
Flux d'arsine (mol.min ⁻¹)	2,7.10 ⁻³	
V/III	400	250

a) Incorporation du bore

La Figure 50 présente l'évolution de la composition en bore des couches en fonction de la température, sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius. On notera que, pour 610°C, la composition des couches était trop faible ($x < 0,8$ %) pour être déterminée par DRX. Cela explique la présence d'une barre d'erreur à cette température pour les deux flux de diborane.

Un comportement similaire est observé pour les deux séries de couches étudiées. L'incorporation du bore dans le système BGaAs/GaAs est très dépendante de la température de croissance. De façon générale, on observe que l'incorporation du bore augmente lorsque la température de croissance diminue. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 2, cette tendance a déjà été rapportée dans la littérature [Geisz - 01a, Gottschalch - 03]. Le diagramme d'Arrhenius fait, par ailleurs, apparaître l'existence de deux régimes d'incorporation distincts.

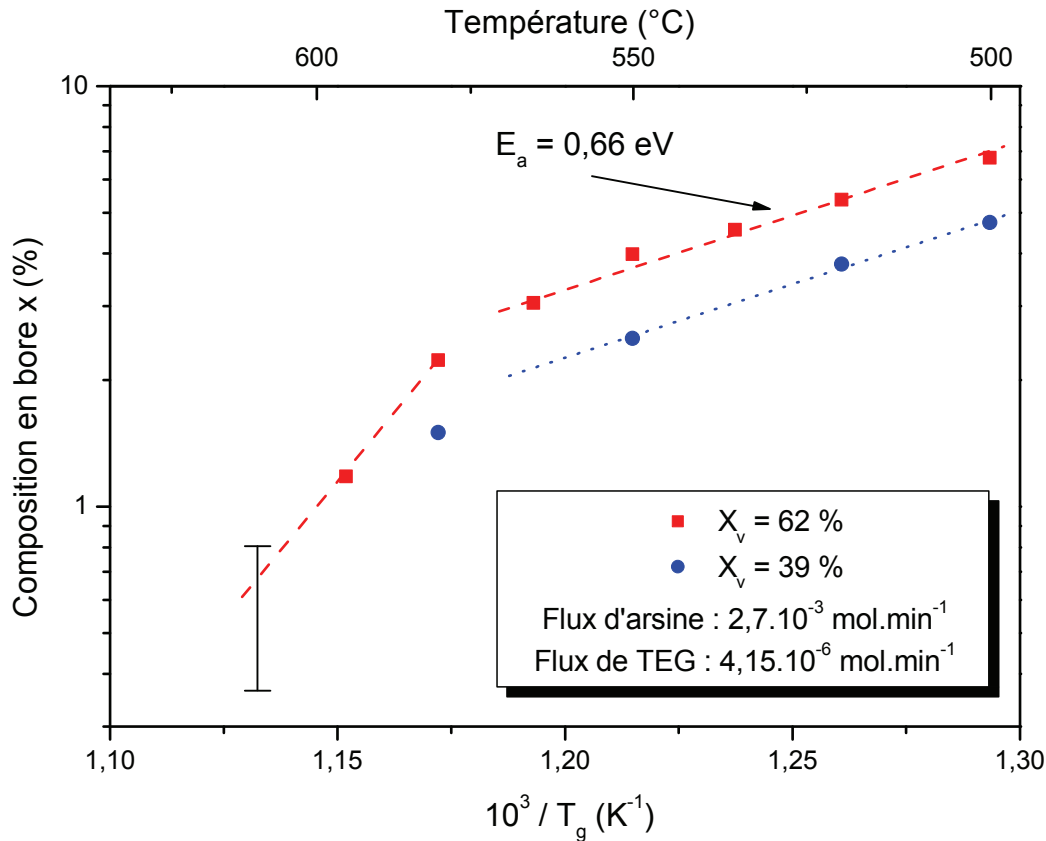


Figure 50 : Influence de la température de croissance (T_g) sur la composition en bore des couches de $B_xGa_{1-x}As/GaAs$

A basse température ($T_g \leq 570^\circ C$), la diminution de la composition en B avec T_g croissante est caractérisée par une énergie d'activation apparente relativement faible : $E_a = 0,66$ eV. En revanche, pour des températures de croissance plus élevées ($T_g \geq 580^\circ C$), la composition en bore chute beaucoup plus rapidement. Nous n'avons pas pu déterminer de façon précise l'énergie d'activation correspondante en raison du faible nombre de point expérimentaux disponibles. Cependant, pour $X_v = 62\%$, un ordre de grandeur de 3 eV peut être estimé. L'étape limitante pour l'incorporation du bore dans BGaAs/GaAs est donc différente suivant la gamme de température dans laquelle on se situe.

Des tendances similaires ont été mises en évidence par Geisz *et al.* avec le système diborane, TMG et arsine [Geisz - 01a]. Dans cette étude, une forte décroissance de la composition en bore a en effet été rapportée au-delà de $600^\circ C$ avec une énergie d'activation de 4,1 eV.

La valeur de $x \sim 6,8 \%$ obtenue à 500°C et $X_v = 62 \%$ est la composition en bore maximale atteinte dans notre étude pour des couches épitaxiales de BGaAs/GaAs. Il faut cependant signaler que la composition en bore de cette couche est sous-estimée car elle a été calculée dans l'hypothèse d'une couche parfaitement cohérente alors qu'une relaxation partielle de la contrainte se produit à ces compositions (voir paragraphe II.2.d). Cette valeur est comparable à l'incorporation maximale de bore obtenue dans la littérature (8 %) pour des couches élaborées par Epitaxie par Jet Moléculaire. Il faut également ajouter que pour cette couche, et plus généralement pour les couches élaborées à des températures inférieures à 540°C et avec un X_v de 62 %, on se situe à la limite de solubilité du bore en volume dans les conditions expérimentales utilisées. Cela se traduit par une dégradation de la morphologie de surface (rugosité élevée), décrite précédemment.

Pour les couches des deux séries étudiées, nous avons calculé le rendement d'incorporation du bore $R(\text{B})$. L'évolution de $R(\text{B})$ en fonction de la température de croissance est tracée sur la Figure 51.

On observe que le rendement d'incorporation du bore augmente de façon linéaire avec la diminution de la température de croissance, excepté pour les couches élaborées à $T_g < 540^\circ\text{C}$ avec un X_v de 62 %. Ainsi, $R(\text{B})$ passe de 0,019 pour $T_g = 595^\circ\text{C}$ à 0,125 pour $T_g = 500^\circ\text{C}$. On note également que, pour $T_g > 540^\circ\text{C}$, $R(\text{B})$ est indépendant de X_v , ce qui confirme les résultats décrits au paragraphe III.2. : $R(\text{B})$ ne dépend pas du flux de diborane lorsqu'on se situe sous la limite de solubilité du bore.

Pour $T_g < 540^\circ\text{C}$, on remarque que les couches épitaxiées avec un X_v de 62 % présentent un rendement d'incorporation du bore plus faible que celles épitaxiées avec un X_v de 39 %. La diminution de $R(\text{B})$ peut s'expliquer par le fait que la limite de solubilité du bore en volume est atteinte pour les couches élaborées avec un X_v de 62 %. Nous avons en effet observé, au paragraphe III.2., une diminution de la composition en bore des couches autour de la limite de solubilité. De plus, comme évoqué précédemment, la diminution de $R(\text{B})$ pourrait aussi être liée à la sous-estimation de la composition en bore de ces couches qui présentent une relaxation partielle de la contrainte.

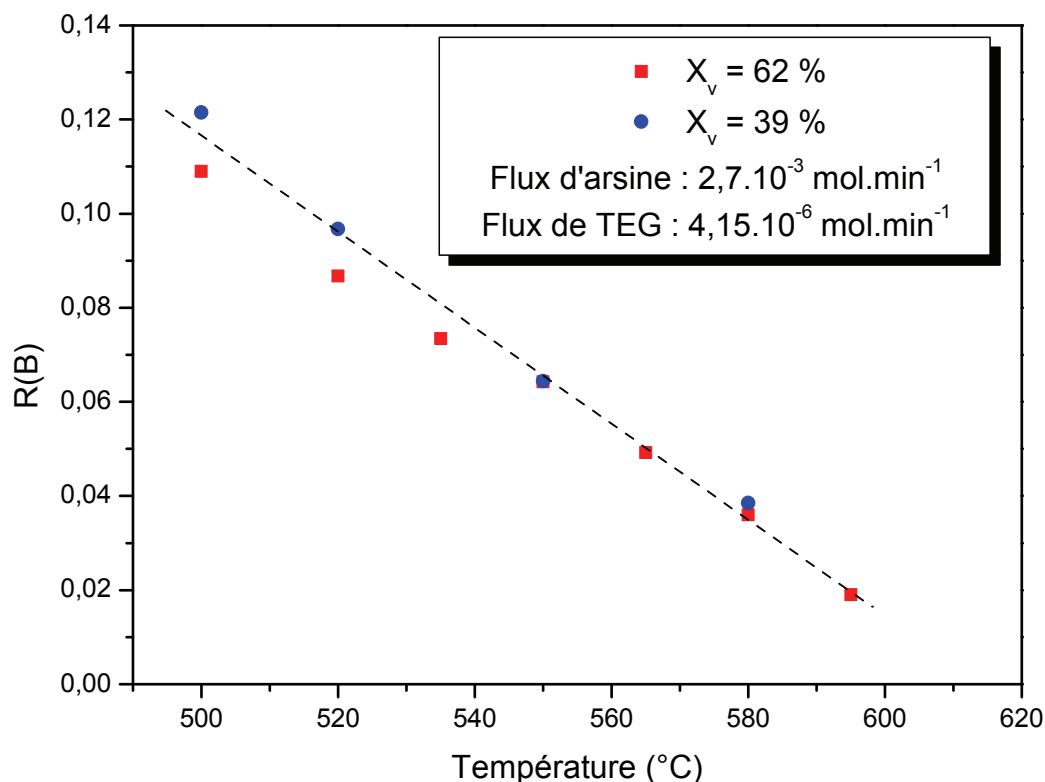


Figure 51 : Evolution du rendement d'incorporation du bore en fonction de la température

▪ Discussion

L'hypothèse souvent évoquée pour expliquer la décroissance de l'incorporation d'un élément à haute température est sa désorption depuis la surface. C'est le cas, par exemple, pour l'incorporation de l'azote dans GaAs par EPVOM avec la diméthylhydrazine. La désorption de l'azote est le facteur limitant l'incorporation de N au-delà de 565°C [Auvray - 00]. Dans le cas du bore, la chute de l'incorporation du bore à « haute température » ne peut pas être expliquée par une évaporation de ce dernier car, à ces températures de croissance, la pression de vapeur du bore élémentaire est trop faible. L'hypothèse de la désorption d'une espèce borée, dérivée de la décomposition du diborane et moins liée à la surface que le bore élémentaire, a été envisagée et écartée par Geisz *et al.* [Geisz - 01a]. Ces derniers révèlent en effet qu'ils n'ont pas identifié d'espèces du bore ayant une énergie de vaporisation proche de l'énergie d'activation de 4,1 eV qu'ils ont estimée pour des températures supérieures à 600°C.

Pour expliquer la chute importante de la composition en bore de nos couches au-delà de 580°C, nous privilégions l'hypothèse d'une incorporation du bore

limitée par des réactions parasites en phase gazeuse. Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe III.2.a), l'augmentation de la température favorise la formation par cyclisation de boranes supérieurs. Nous pensons que l'étape limitante pour l'incorporation du bore à haute température est la formation de ces boranes supérieurs moins volatils que le diborane et thermiquement plus stables.

Pour le régime basse température ($T_g \leq 570^\circ\text{C}$), on peut écarter l'hypothèse d'une activation thermique de la pyrolyse du TEG pour expliquer la diminution de la composition en bore des couches avec l'augmentation de la température. En effet, dans la gamme de température balayée ($T_g \geq 500^\circ\text{C}$), le TEG est complètement pyrolysé [Lee - 87]. Une réaction parasite, limitant la quantité d'espèces actives du bore, est probablement encore en cause, mais de nature différente de celle impliquée à haute température.

b) Intérêt des basses températures de croissance

Nous avons montré que la solubilité du bore et l'efficacité de son incorporation étaient favorisées à basse température. Cela a permis l'obtention de couches de BGaAs/GaAs à des températures aussi basses que 500°C . A ces températures, la qualité morphologique des couches demeure satisfaisante tant que la limite de solubilité du bore en volume n'est pas atteinte. A titre d'illustration, la Figure 52a montre une image AFM de la surface d'une couche élaborée à 500°C ($X_v = 39\%$) avec une composition en bore de $4,7\%$ et une épaisseur comprise entre 150 et 250 nm. Pour cet échantillon, la rugosité RMS de la surface est faible, voisine de 8 \AA . En outre, l'analyse par DRX de cette couche montre que la qualité cristalline du matériau est également bonne puisque l'on obtient la résolution des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de la couche épitaxiale (Figure 52b).

Les teneurs en bore visées dans les puits quantiques de BInGaAs/GaAs pour atteindre l'émission à $1,3\text{ }\mu\text{m}$ sont de l'ordre de 5 à 6 %. Dans notre étude, les couches épitaxiales de BGaAs élaborées avec une teneur en bore supérieure à $4,7\%$ ont présenté des morphologies de surface dégradées, car elles se situaient en limite de solubilité du bore dans les conditions expérimentales utilisées. Cette limitation en composition ne nous semble pas rédhibitoire. Nous avons vu que la limite de solubilité du bore était voisine de 7% à 500°C , dans nos conditions d'élaboration. Une optimisation plus fine de la valeur de X_v et du rapport V/III

devrait permettre d'atteindre la gamme de composition visée tout en maintenant une qualité morphologique compatible avec l'élaboration de puits quantiques.

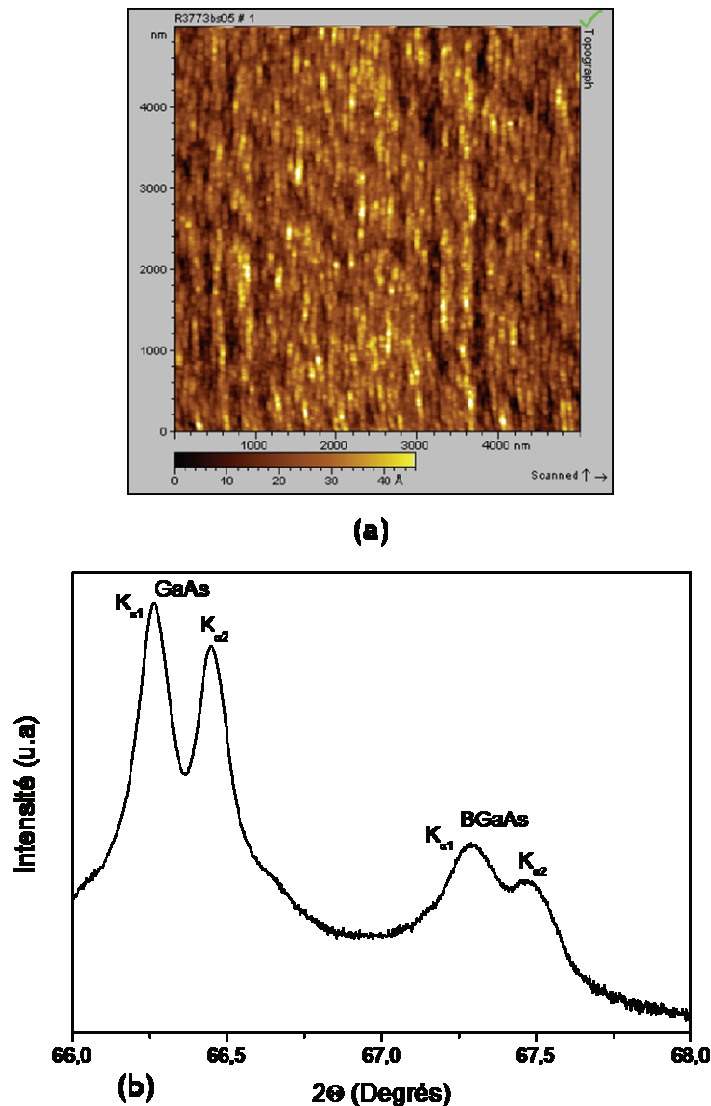


Figure 52 : Image AFM (a) et diffractogramme X (b) pour une couche de $B_{0,046}Ga_{0,954}As/GaAs$ épitaxiée à $500^{\circ}C$ avec un X_v de 39 %

Les basses températures de croissance sont donc potentiellement intéressantes pour la croissance du quaternaire $BInGaAs/GaAs$. Cependant, il faut souligner que de telles températures sont éloignées des conditions optimales de croissance du ternaire $InGaAs$ par EPVOM qui se situent typiquement autour de $600^{\circ}C$. Ces faibles températures pourraient favoriser la formation de défauts dans les couches et dégrader les propriétés optiques des puits quantiques élaborés. Nous reviendrons sur cette question dans le chapitre 4.

5. Influence de la position du substrat

Lors de chaque croissance, deux substrats ont été systématiquement disposés le long du plan incliné ; le premier en position basse (a) et le second en position intermédiaire (b) (voir la Figure 31). Dans ce paragraphe, nous allons décrire et discuter l'évolution de la composition en bore des couches de BGaAs en fonction de la position du substrat, suivant la température à laquelle s'effectue la croissance.

La Figure 53 représente l'évolution de l'incorporation du bore en fonction de la position du substrat et de la température de croissance pour des couches de BGaAs élaborées avec un X_v de 62 %.

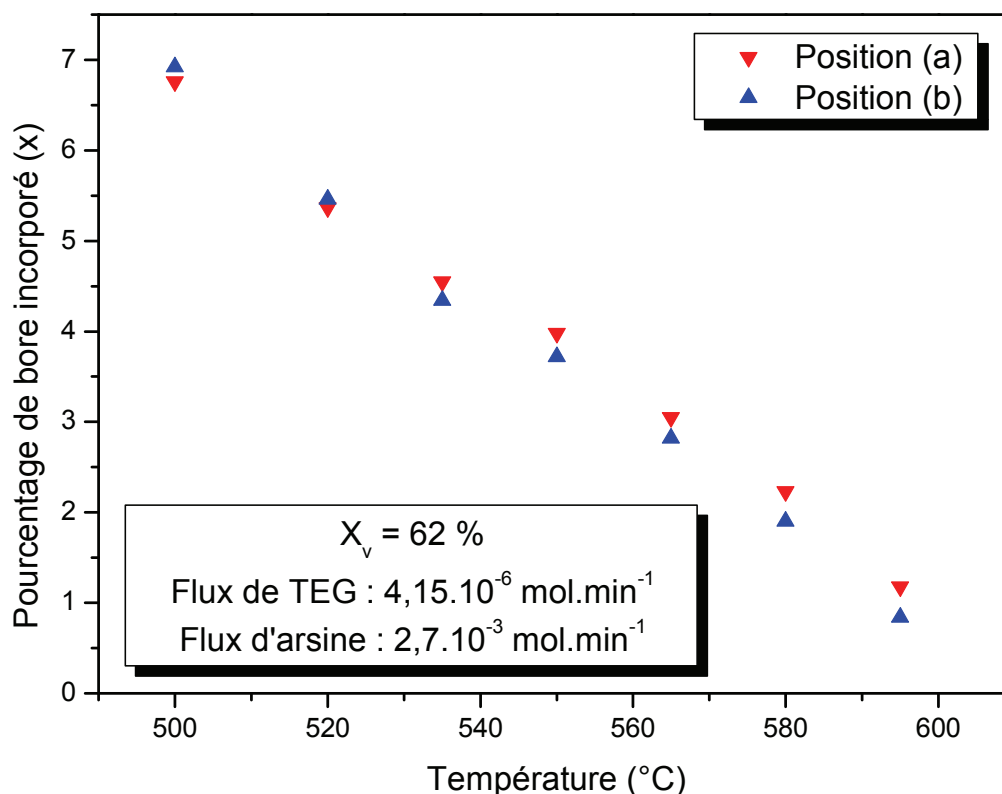


Figure 53 : Evolution de l'incorporation du bore en fonction de la position du substrat et de la température de croissance pour des couches de BGaAs élaborées avec un X_v de 62 %

On observe qu'au-delà de 530°C, l'échantillon placé en position (a) est plus riche en bore que celui placé en position (b). En outre, on remarque que l'écart relatif entre les compositions en bore des 2 échantillons s'accroît avec la température. A plus basse température, les compositions des deux échantillons sont en revanche très similaires. A 500°C, l'échantillon (a) semble moins riche en

bore que l'échantillon (b). Cependant, le faible écart relatif ne permet pas de conclure quant à une possible inversion de tendance.

▪ **Discussion**

Ces différences de compositions en bore des couches de BGaAs en fonction de la position de l'échantillon peuvent s'expliquer par l'existence de réactions parasites en phase gazeuse déjà évoquées au cours des paragraphes précédents. Ces réactions parasites impliquant le diborane ont pour conséquence une déplétion de la phase gazeuse en espèces actives du bore suivant la direction du flux gazeux. Ce phénomène explique vraisemblablement la réduction de la composition en bore observée le long du plan incliné. Un comportement similaire a été rapporté lors du dopage de GaAs par le bore à partir de diborane et par EPVOM [Tischler - 92].

L'augmentation avec la température d'épitaxie de la différence de composition entre les deux échantillons est cohérente avec cette hypothèse, puisque les réactions parasites s'accroissent à haute température comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent.

La différence de composition observée entre les échantillons (a) et (b) aura une influence sur la composition du quaternaire BInGaAs ainsi que sur la composition et l'énergie d'émission des puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Nous aborderons cette question au cours du chapitre 4.

Conclusions du chapitre 3

Nous avons réalisé par EPVOM la croissance sur substrat de GaAs de couches épitaxiales de $B_xGa_{1-x}As$, de composition en bore $x \leq 6,8 \%$, en utilisant le système de précurseurs : triéthylgallium + diborane + arsine.

Nous avons précisé, dans ce chapitre, l'influence des différents paramètres de croissance sur la solubilité et l'incorporation du bore dans les couches de BGaAs. Nous avons également étudié le mode de croissance adopté par ces couches suivant la pression partielle du diborane et la température d'épitaxie.

Nos résultats montrent que les principaux paramètres contrôlant la solubilité du bore dans les couches épitaxiales sont le rapport V/III et la température de croissance. Un rapport V/III suffisamment élevé doit être maintenu lors de la croissance afin de stabiliser l'alliage BGaAs, en évitant une séparation de phases entre une phase riche en gallium et la phase $B_{12}As_2$. La diminution de la solubilité du bore aux faibles rapports V/III s'explique probablement par la formation favorisée de liaisons B-B, qui constituent les germes de la séparation de phases de l'alliage. Nous avons également mis en lumière une réduction de la solubilité du bore avec l'augmentation de la température de croissance. Les températures élevées favorisent, en effet, cinétiquement la séparation de phases et pourraient en outre promouvoir la formation de liaisons B-B.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'existence de couches de BGaAs métastables vis-à-vis de la séparation de phases. Pour ces dernières, la solubilité limite du bore en volume est atteinte mais l'excès de bore fourni par la phase gazeuse est accommodé en surface. Il en résulte un très fort enrichissement de la surface en bore, quantifié grâce à des analyses XPS, qui induit une forte dégradation morphologique. Plus généralement, nous avons montré qu'un enrichissement en bore se manifestait presque systématiquement à la surface des couches de BGaAs. Ce phénomène peut être dû à une tendance naturelle à la ségrégation de surface du bore dans ce système et/ou être lié à l'adsorption d'espèces borées parasites non volatiles.

Nous avons exploré l'influence du rapport V/III, du flux de diborane, du flux de TEG et de la température sur la composition des couches :

- Le rapport V/III n'a qu'une légère influence. La composition en bore diminue ainsi faiblement avec l'augmentation du rapport V/III.

- La variation du flux de diborane ne modifie pas le rendement d'incorporation du bore $R(B)$. Elle se traduit donc par une augmentation linéaire de la composition en bore des couches avec la composition en bore en phase gazeuse (tant que l'on se situe sous la limite de solubilité du bore en volume).

- En revanche, l'augmentation du flux de TEG a pour conséquence une augmentation linéaire prononcée du rendement d'incorporation du bore. Nous avons relié cette tendance à l'existence d'interactions en phase gazeuse entre le diborane et le principal sous-produit de pyrolyse du TEG : l'éthylène.

- D'une façon générale, l'incorporation du bore est favorisée à basse température. Cependant, nous avons mis en évidence deux régimes d'incorporation distincts. Pour $T_g < 580^\circ\text{C}$, la composition en bore diminue faiblement avec l'augmentation de la température. En revanche, à haute température, elle subit une chute brutale que nous attribuons à la formation favorisée de boranes supérieurs peu volatils.

De cette étude, il résulte que les réactions parasites en phase gazeuse sont le principal facteur limitant l'incorporation du bore. La grande réactivité qui se manifeste entre le diborane, l'arsine et le TEG (et leurs produits de pyrolyse) affecte fortement le rendement d'incorporation du bore. Les multiples réactions parasites existant en phase gazeuse limitent ainsi la quantité d'espèces actives du bore fournies à la surface, conduisant à de faibles rendements d'incorporation ($R(B) \leq 0,17$ dans cette étude).

Par ailleurs, l'analyse par AFM du mode de croissance des couches de BGaAs/GaAs a montré que l'augmentation du flux de diborane favorisait le développement d'une croissance par step-bunching. Nous avons mis en évidence une corrélation entre l'apparition du step-bunching et un fort enrichissement de la surface en bore. Notre étude suggère que le bore présent en surface augmente la mobilité de surface des adatoms de Ga. Il pourrait également modifier les cinétiques d'incorporation du Ga aux fronts de marches. Le bore semble ainsi exercer une influence similaire à celle d'un surfactant.

Cette étude de la croissance de BGaAs a mis en évidence l'intérêt des basses températures pour l'épitaxie des borures :

- En effet, elles présentent l'avantage d'augmenter le rendement d'incorporation du bore ainsi que sa limite de solubilité dans les couches.

- En outre, nous avons démontré que des températures aussi basses que 500° C permettaient d'obtenir des couches de BGaAs de bonne qualité cristalline et morphologique, pour des compositions en bore avoisinant 4,5 %.

Ainsi, des températures de croissance relativement basses peuvent être la clé pour permettre la croissance du quaternaire BInGaAs/GaAs avec des pourcentages de bore suffisamment importants pour compenser, dans des puits quantiques, la contrainte en compression induite par l'incorporation d'indium.

Bibliographie du chapitre 3

[Auvray - 00]

L. Auvray, H. Dumont, J. Dazord, Y. Monteil, J. Bouix, C. Bru-Chevallier et L. Grenouillet, *Materials Science in Semiconductor Processing* 3, (2000), 505-509.

[Brown - 56]

H.C. Brown et B.C. Subba Rao, *Journal of the American Chemical Society* 78, (1956), 5694-5695.

[Chen - 04]

P.S. Chen, Z. Pei, Y.H. Peng, S.W. Lee et M.J. Tsai, *Materials Science and Engineering B* 108, (2004), 213-218.

[Dimroth - 02]

F. Dimroth, A. Howard, J.K. Shurtleff et G.B. Stringfellow, *Journal of Applied Physics* 91, (2002), 3687-3692.

[Dumont - 06]

H. Dumont et Y. Monteil, *Journal of Crystal Growth* 290, (2006), 419-425.

[Fernandez - 73]

H. Fernandez, J. Grotewold et C.M. Previtali, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 20, (1973), 2090-2095.

[Franck - 58]

F.C. Franck. *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, New-York, 1958.

[Geisz - 01a]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, S. Kurtz, J.M. Olson, A.B. Swartzlander, R.C. Reedy et A.G. Norman, *Journal of Crystal Growth* 225, (2001), 372-376.

[Geisz - 01b]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, S. Kurtz, R.C. Reedy et G. Barber, *Journal of Electronic Materials* 30, (2001), 1387-1391.

[Gottschalch - 03]

V. Gottschalch, G. Leibiger et G. Benndorf, *Journal of Crystal Growth* 248, (2003), 468-473.

[Hoke - 93]

W.E. Hoke, P.J. Lemonas, D.G. Weir et H.T. Hendriks, *Journal of Vacuum Science Technology B* 11, (1993), 902-904.

[Jenichen - 07]

A. Jenichen et C. Engler, *Surface Science* 601, (2007), 900-907.

[Jones - 93]

A.C. Jones, *Journal of Crystal Growth* 129, (1993), 728-773.

[Kimura - 04]

A. Kimura, Z. Liu et T.F. Kuech, *Journal of Crystal Growth* 272, (2004), 432-437.

[Kuech - 94]

T.F. Kuech et J.M. Redwing, *Journal of Crystal Growth* 145, (1994), 382-389.

[Lee - 87]

P.W. Lee, T.R. Omstead, D.R. McKenna et K.F. Jensen, *Journal of Crystal Growth* 85, (1987), 165.

[Little - 74]

J.L. Little, S.S. Pao et K.K. Sugathan, *Inorganic Chemistry* 13, (1974), 1752-1756.

[Ludowise - 81]

M.J. Ludowise, C.B. Cooper et R.R. Saxena, *Journal of Electronic Materials* 10, (1981), 1051.

[Mori - 81]

Y. Mori et N. Watanabe, *Journal of Applied Physics* 52, (1981), 2972.

[Plass - 88]

C. Plass, H. Heinecke, O. Kayser, H. Luth et P. Balk, *Journal of Crystal Growth* 88, (1988), 455-464.

[Qiu - 97]

Y. Qiu, S.A. Nikishin, H. Temkin, V.A. Elyukhin et Y.A. Kudriavtsev, *Applied Physics Letters* 70, (1997), 2831-2833.

[Rutzinger - 02]

D. Rutzinger, EPVOM de l'alliage ternaire BGaAs sur substrat GaAs, Rapport de stage de fin d'étude, (2002).

[Sato - 97]

S. Sato, Y. Osawa et T. Saitoh, *Japanese Journal of Applied Physics* 36, (1997), 2671-5675.

[Shinohara - 95]

M. Shinohara et N. Inoue, *Applied Physics Letters* 66, (1995), 1936-1938.

[Stone - 54]

F.G.A. Stone et A.B. Burg, *Journal of the American Chemical Society* 76, (1954), 386-389.

[Takayima - 00]

H. Takayima, M. Miura, N. Usami, T. Hattori et Y. Shiraki, *Thin Solid Films* 369, (2000), 84-87.

[Tischler - 92]

M.A. Tischler, P.M. Mooney, B.D. Parker, F. Carbone et M.S. Goorsky, *Journal of Applied Physics* 71, (1992), 984-992.

[Wang - 04]

C.R. Wang, B.H. Muller, E. Bugiel, T. Wietler et K.R. Hofmann, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 22, (2004), 2246-2250.

[Wixom - 04]

R.R. Wixom, L.W. Rieth et G.B. Stringfellow, *Journal of Crystal Growth* 265, (2004), 367-374.

[Zhang - 02]

L. Zhang, H.F.Tang, J. Schieke, M. Mavrikakis et T.F. Kuech, *Journal of Applied Physics* 92, (2002), 2304-2309.

**Chapitre 4 : Croissance de BInGaAs
et propriétés optiques de puits
quantiques de BInGaAs/GaAs**

Chapitre 4 : Croissance de BInGaAs et propriétés optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à la croissance de couches du quaternaire BInGaAs en compression sur GaAs, ainsi qu'à l'élaboration et à l'analyse des propriétés optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

Avant d'épitaxier des puits quantiques, il était indispensable de connaître le comportement du système (B, In, Ga)As lors de son élaboration par EPVOM. Nous avons donc précisé l'influence de différents paramètres de croissance sur la teneur en indium de couches « épaisses » de BInGaAs (épaisseur $e > 150$ nm). Ces couches nous ont servi également de références pour estimer la composition des puits quantiques élaborés dans les mêmes conditions.

Des couches « fines » de BInGaAs, d'épaisseur comparable à celle d'un puits quantique ($e \leq 10$ nm), ont également été élaborées. Nous avons étudié l'évolution de leur morphologie de surface et de leur mode de croissance en fonction de leurs conditions d'épitaxie et de leur épaisseur. Ces couches « fines » nous ont permis d'ajuster les conditions de croissance des puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons une étude des propriétés optiques des puits quantiques de BInGaAs/GaAs par photoluminescence à température ambiante, à basse température et en température. Nous discuterons les caractéristiques d'émission de ces puits, en nous basant en particulier sur leur caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission (MET).

I : Croissance des couches de BInGaAs/GaAs

1. Procédure de croissance des couches de BInGaAs

L'élaboration de l'alliage quaternaire BInGaAs/GaAs a été réalisée dans des conditions expérimentales similaires à celles décrites au chapitre 3 pour le ternaire BGaAs/GaAs. Nous avons utilisé les mêmes substrats et le même gaz vecteur (H_2) que pour l'élaboration de BGaAs. La même procédure que celle décrite au chapitre 3 a été employée pour le recuit des substrats et le dépôt de la couche tampon. Pour la croissance du quaternaire, le triméthylindium (TMI) est ajouté en phase

gazeuse aux précurseurs précédemment utilisés pour la croissance de BGaAs (B_2H_6 , TEG et AsH_3).

La procédure de croissance est rigoureusement la même que celle décrite au chapitre 3 (Figure 54). Après un recuit des substrats à $670^\circ C$ pendant 15 min, une couche tampon de GaAs, d'une épaisseur inférieure à 100 nm, est déposée à $650^\circ C$. Les précurseurs sont ensuite injectés simultanément dans le réacteur pour initier la croissance du quaternaire. La descente en température s'effectue sous arsine jusqu'à $400^\circ C$.

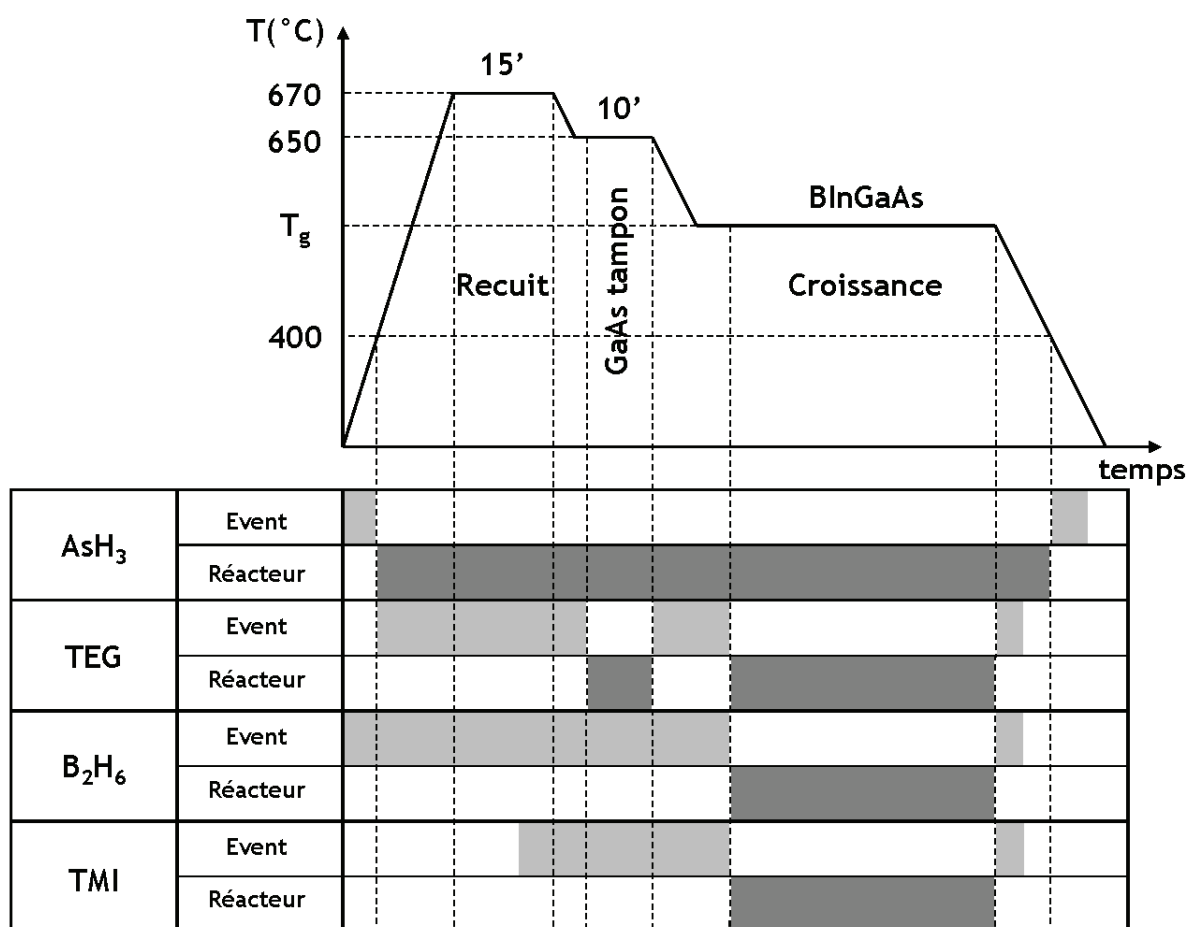


Figure 54 : Procédure de croissance des couches de BInGaAs/GaAs

2. Conditions d'élaboration des couches de BInGaAs

Les couches de BInGaAs/GaAs ont été élaborées sur une large plage de température (500 à $640^\circ C$). Les gammes de flux de précurseurs et de rapports V/III balayées au cours de cette étude sont précisées dans le tableau suivant (Tableau 11).

Tableau 11 : Conditions d'élaboration des couches de BInGaAs/GaAs

Flux de diborane (mol.min ⁻¹)	$8,9.10^{-7} - 3,4.10^{-6}$
X _v (B)	18 - 49 %
Flux de TMI (mol.min ⁻¹)	$2,8 - 3,8.10^{-6}$
Flux de TEG (mol.min ⁻¹)	$4,2.10^{-6}$
Flux d'arsine (mol.min ⁻¹)	$2,7.10^{-3}$
Rapport V/III	185 - 315
T _g	500 - 640 °C

Bien que l'étude du ternaire BGaAs ait montré que les flux de TEG élevés augmentaient le rendement d'incorporation du bore, nous avons privilégié pour la croissance de BInGaAs un flux total d'éléments III assez faible.

Ce choix est principalement lié à certains aspects pratiques de l'élaboration du matériau. Nous avons montré, au chapitre 3, l'importance de maintenir un rapport V/III élevé afin de stabiliser l'alliage BGaAs. L'utilisation de flux de TEG et de TMI trop importants aurait ainsi nécessité l'emploi d'un débit d'arsine au-delà du raisonnable du point de vue de la sécurité et de la consommation. Par ailleurs, dans l'optique de la croissance ultérieure de puits quantiques de BInGaAs/GaAs, nous avons voulu limiter la vitesse de croissance du quaternaire. Notre but était d'assurer ainsi une durée de dépôt des puits suffisamment élevée pour i) permettre une bonne reproductibilité de leur épaisseur (en l'absence de commutations automatisées sur notre bâti) et ii) limiter les perturbations induites aux deux interfaces lors des commutations des flux de précurseurs.

Le fait de limiter la vitesse de croissance était également susceptible d'améliorer la qualité cristalline des couches. Par ailleurs, comme nous l'avons vu au chapitre 1 (paragraphe IV.2.c), certaines études sur le système InGaAs/GaAs ont suggéré que la diminution de la vitesse de croissance pouvait repousser l'épaisseur critique pour la transition 2D-3D et donc favoriser l'élaboration de puits quantiques très contraints [Tan - 05]. Ce dernier point est cependant controversé.

En pratique, le flux de TEG a été fixé à $4,2.10^{-6}$ mol.min⁻¹, valeur qui correspond aux conditions standards dans lesquelles ont été élaborées la plupart de nos couches de BGaAs. La gamme de flux de TMI balayée a été étroite, comprise entre 2,8 et $3,8.10^{-6}$ mol.min⁻¹.

On peut définir, pour le quaternaire, la composition en bore en phase gazeuse $X_v(B)$ par :

$$X_v(B) = \frac{2[B_2H_6]}{2[B_2H_6] + [TEG] + [TMI]} \quad (\text{Équation 17})$$

La gamme de flux de diborane explorée pour la croissance de BInGaAs est similaire à celle utilisée pour l'épithaxie du ternaire BGaAs, ce qui correspond à des valeurs de $X_v(B)$ comprises entre 18 et 49 %.

Enfin, le flux d'arsine a été maintenu constant, conduisant à des rapports V/III variant entre 185 et 315.

Deux types de couches de BInGaAs ont été élaborés :

- Des couches d'épaisseur comprise entre 150 et 300 nm (durée de croissance t fixée à 60 min). Pour ces couches, caractérisables par diffraction des rayons X (DRX), le désaccord de maille perpendiculaire a pu être mesuré et la composition évaluée (voir le paragraphe suivant). Ces couches, auxquelles on se réfèrera dans la suite du chapitre sous le qualificatif de **couches « épaisses »**, nous ont permis d'étudier l'incorporation simultanée de l'indium et du bore en fonction des paramètres de croissance (voir paragraphe 4.). Elles ont également servi de références pour estimer le désaccord de maille des puits quantiques élaborés.

- Des couches très fines, d'épaisseur inférieure à 10 nm ($t \leq 2$ min). Ces **couches « fines »** ont joué le rôle de références pour ajuster les conditions de croissance, l'épaisseur et la morphologie de surface des puits quantiques de BInGaAs/GaAs (voir paragraphe 5.).

On notera que l'épaisseur des couches « épaisses » n'a pas pu être mesurée, mais a été estimée en se basant sur une étude antérieure de la croissance de couches d'InGaAs, conduite dans le même réacteur d'épithaxie. La caractérisation par MET en coupe transverse d'un puits quantique de BInGaAs/GaAs (voir paragraphe II.4.) a permis de valider cette estimation.

3. Détermination de la composition des couches «épaisses» de BInGaAs

a) Estimation de la composition des couches

Comparativement au ternaire BGaAs, la détermination de la composition des couches de BInGaAs est plus complexe :

- Pour l'alliage ternaire, nous n'avons qu'une seule composition à déterminer (la composition en bore) et ce, pour des couches faiblement désaccordées. Cela nous a permis de déterminer avec une précision satisfaisante la teneur en bore à partir des seuls spectres de DRX, en supposant les couches cohérentes.

- En revanche, pour le quaternaire BInGaAs, deux compositions indépendantes doivent être déterminées : la composition en bore et la composition en indium. La composition des couches « épaisses » de quaternaire ne pouvait donc pas être obtenue à partir des seuls spectres de DRX. En pratique, nous n'avons pas pu accéder à cette composition par d'autres techniques (SIMS, XPS...).

On notera en outre que les couches « épaisses » de BInGaAs étaient, pour la plupart, fortement contraintes en compression et présentaient des signes d'une relaxation prononcée de la contrainte (voir ci-dessous). L'état de relaxation précis de ces couches n'étant pas connu, les spectres de DRX nous ont permis d'accéder à leur désaccord de maille perpendiculaire $(\Delta a/a)_\perp$ avec le substrat, mais nous n'avons pas pu extrapoler la valeur de leur désaccord de maille $(\Delta a/a)$ à l'équilibre (en l'absence de contrainte).

↳ **Nous avons néanmoins pu estimer la composition en bore des couches ainsi qu'un encadrement de leur composition en indium en utilisant la méthode suivante.**

Selon la littérature (voir le paragraphe III.2.b du chapitre 2), l'ajout de TMI en phase gazeuse a très peu d'influence sur l'incorporation du bore. Nous avons donc estimé la composition en bore des couches de BInGaAs à partir de celle de couches de BGaAs de référence, élaborées dans les mêmes conditions de flux et de température. A partir du désaccord de maille perpendiculaire des couches de BInGaAs, mesuré par DRX, et connaissant leur composition en bore, nous n'avons pu déterminer qu'un encadrement de leur composition en indium du fait de la méconnaissance de leur état de relaxation. La valeur minimale a été calculée en

supposant la couche de InGaAs parfaitement cohérente (contrainte élastiquement). La valeur maximale correspond à l'hypothèse d'une couche totalement relaxée.

↳ Les couches de InGaAs/GaAs élaborées au cours de notre étude couvrent une large gamme de désaccords de maille perpendiculaire : $0,6 \% < (\Delta a/a)_\perp < 3,2 \%$. La Figure 55 présente les morphologies AFM caractéristiques des couches « épaisses » selon la valeur de leur désaccord de maille. Elle illustre les différents modes de relaxation de la contrainte que peuvent adopter ces couches.

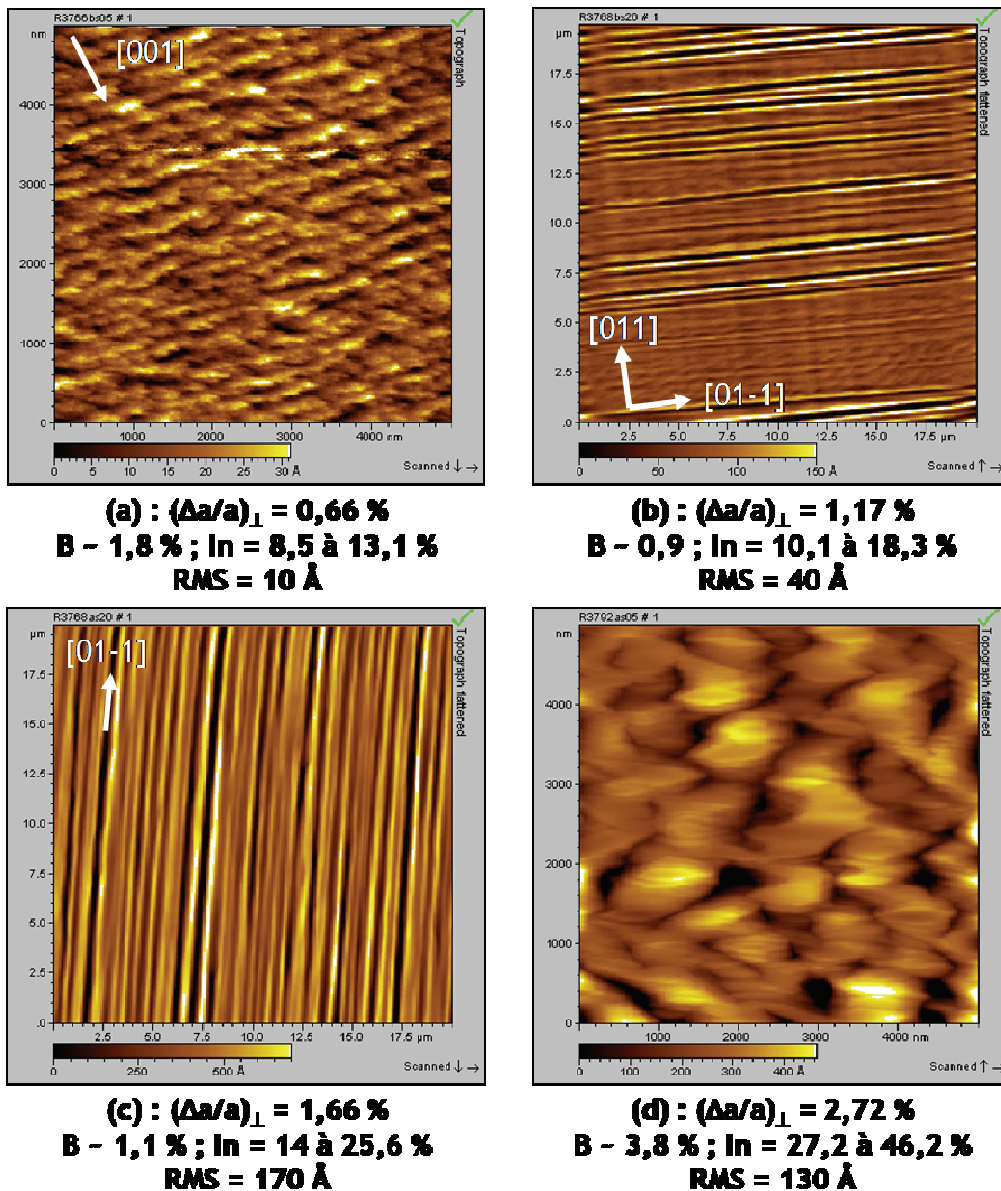


Figure 55 : Morphologies de surface AFM typiques observées selon la valeur du désaccord de maille perpendiculaire des couches de InGaAs/GaAs. La composition en indium augmente de l'échantillon (a) à l'échantillon (d). Ces couches ont été élaborées à 580 °C ($e \sim 150\text{-}300 \text{ nm}$)

- Pour de faibles désaccords de maille (Figure 55a), aucun signe de relaxation de la contrainte ne se manifeste. La croissance est bidimensionnelle et s'effectue par avancée de marches, avec un step-bunching très prononcé (les hauteurs de marches atteignent ici 9 monocouches). On remarque que les fronts de marches sont très découpés, à l'image de ce qui avait été observé pour le ternaire BGaAs/GaAs.

- Avec l'augmentation du désaccord de maille (*i.e.* avec une teneur en indium croissante), une relaxation plastique partielle de la contrainte se produit, comme l'atteste la formation de sillons (lignes de cross-hatch) (Figure 55b). On observe ces sillons dans les deux directions perpendiculaires $[011]$ et $[0\bar{1}\bar{1}]$, cependant ils sont beaucoup plus denses et prononcés selon la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$. La croissance demeure bidimensionnelle. Lorsque le désaccord de maille s'accroît (Figure 55c), la densité de ces sillons et leur profondeur augmentent fortement et ils ne sont plus distingués, à cette échelle, que selon la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$. Il en résulte une ondulation prononcée de la surface des couches parallèlement à cette direction.

- Aux compositions en indium les plus élevées (Figure 55d), la formation d'îlots 3D est observée, caractéristique d'une relaxation élastique de la contrainte. La croissance s'effectue alors selon un mode de type Stranski - Krastanov (voir le paragraphe III.2. du chapitre 1). Cette transition 2D --> 3D avec une composition en indium croissante était attendue par analogie avec le système InGaAs/GaAs (voir le paragraphe IV.2.c du chapitre 1).

↳ De telles couches « épaisses » nous ont servi de référence pour estimer le désaccord de maille des puits quantiques de BInGaAs/GaAs élaborés dans les mêmes conditions.

Cependant, il faut souligner qu'une étude a montré que les puits quantiques contraints d'InGaAs/GaAs incorporaient moins d'indium que des couches plus épaisses relaxées [Bugge - 98]. Cela suggère que la contrainte augmente la hauteur de la barrière d'énergie qui tend à s'opposer à l'incorporation d'atomes d'indium, de grand rayon atomique, dans la matrice GaAs. L'utilisation comme références de couches « épaisses » partiellement relaxées peut donc conduire à surestimer le

désaccord de maille des puits. Cette démarche permet néanmoins d'accéder à un ordre de grandeur et de comparer la composition des puits élaborés.

b) Influence de la position du substrat sur la composition des couches

Pour chaque croissance de BInGaAs/GaAs, nous avons introduit deux substrats dans le réacteur ; l'un en position (a), l'autre en position (b). Les caractérisations par DRX ont montré que les couches épitaxiées en position (b) présentaient systématiquement un désaccord de maille perpendiculaire fortement réduit comparativement aux couches épitaxiées en position (a). **Cela met en évidence une diminution prononcée de la teneur en indium des couches de BInGaAs le long du plan incliné suivant le sens du flux gazeux.**

Nous avons observé un phénomène similaire en réalisant l'épitaxie de couches de référence d'InGaAs/GaAs en positions (a) et (b). La variation de la teneur en indium dans la direction du flux gazeux n'est donc pas spécifique à la croissance du quaternaire BInGaAs et ne peut donc pas être imputée à l'introduction du diborane dans la phase gazeuse. Elle n'est pas non plus spécifique à notre réacteur d'épitaxie. En effet, une tendance analogue a été mise en évidence, au LMI, lors d'une étude antérieure de la croissance de couches d'InGaAs/InP dans un autre réacteur (horizontal), sous une pression de 900 mbar, à partir du même système de précurseurs (TMI + TEG + arsine) [Pautet - 95].

Cette variation de la teneur en indium des couches dans la direction du flux gazeux pourrait être expliquée par l'existence de réactions, en phase gazeuse, d'échanges de ligands entre les précurseurs des éléments III [Pautet - 95]. Il a ainsi été rapporté que le TMI et le TEG pouvaient réagir entre eux en phase gazeuse pour produire de nouvelles espèces telles que le triméthylgallium, le diméthyléthylgallium, le méthyl-diéthylgallium, le diméthyléthylindium et le méthyl-diéthylindium [Kappers - 98]. La stabilité thermique de ces nouvelles espèces varie sur une large gamme de température et entraîne une modification de la réactivité des précurseurs. Cela peut conduire à une déplétion de la phase gazeuse en espèces actives de l'indium le long du plan incliné.

Pour la suite du chapitre, on retiendra que les couches de BInGaAs épitaxiées en position (b) sont moins riches en indium et en bore (voir le paragraphe III.5. du chapitre 3) que les couches épitaxiées en position (a).

4. Influence des paramètres de croissance sur la composition des couches de BInGaAs

Nous avons montré dans le chapitre 3 que l'incorporation du bore dans le ternaire BGaAs était un phénomène complexe. Cette complexité s'amplifie encore dans le cas de la croissance du quaternaire BInGaAs. Nous avons vu, en effet, dans le chapitre 2 que la littérature suggérait de fortes interactions en phase gazeuse entre le diborane et le triméthylindium. L'objectif de cette étude a été de préciser ce dernier point et d'essayer de dégager des conditions de croissance favorables à l'incorporation simultanée de l'indium et du bore dans l'alliage BInGaAs. Nous avons élaboré dans ce but des couches « épaisses », afin de pouvoir déterminer leur désaccord de maille perpendiculaire par DRX.

a) Influence du flux de diborane

La Figure 56 représente l'évolution du désaccord de maille perpendiculaire, obtenu par diffraction des rayons X, en fonction du flux de diborane pour des couches de (B)InGaAs épitaxiées à 580°C. Pour cette série d'échantillons, les flux d'arsine, de TEG et de TMI ont été maintenus constants et les substrats étaient placés en position (b) sur le plan incliné. On notera qu'une couche d'InGaAs de référence a été élaborée.

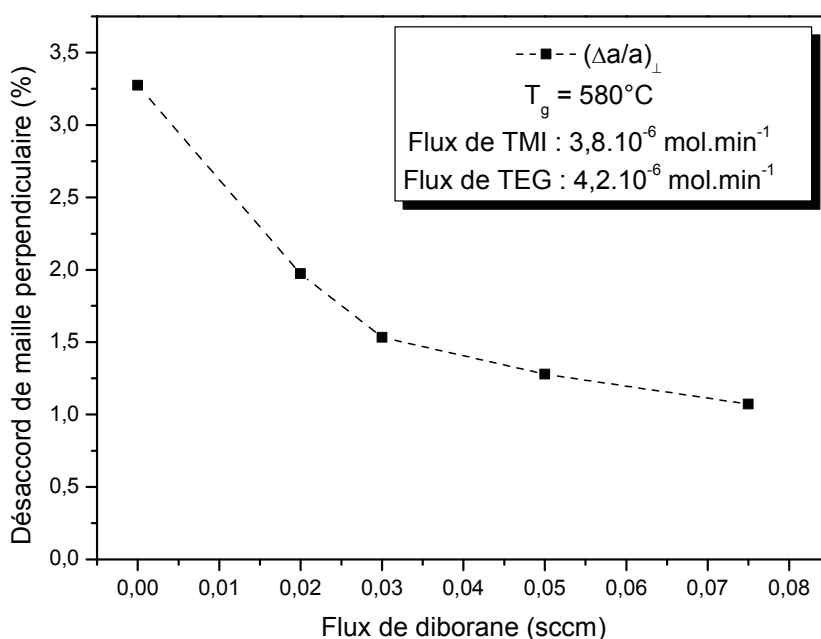


Figure 56 : Evolution du désaccord de maille perpendiculaire en fonction du flux de diborane pour des couches de (B)InGaAs élaborées à 580°C

Sur cette figure, le flux de diborane est indiqué en sccm (centimètre cube standard par minute) et correspond au débit de diborane pur introduit dans le réacteur. La gamme explorée s'étend de 0,02 à 0,075 sccm, ce qui correspond respectivement à $8,9 \cdot 10^{-7}$ et $3,4 \cdot 10^{-6}$ mol.min⁻¹ de diborane pur.

On observe que l'introduction de diborane en phase gazeuse entraîne une diminution très importante du désaccord de maille perpendiculaire $(\Delta a/a)_{\perp}$, qui passe ainsi de 3,27 % pour la couche d'InGaAs de référence à 1,97 % pour une couche de BInGaAs élaborée avec un flux de diborane de seulement 0,02 sccm. L'augmentation du flux de diborane induit une réduction continue du désaccord de maille perpendiculaire jusqu'à une valeur de 1,07 % pour le flux de diborane le plus élevé utilisé. Nos résultats suggèrent néanmoins une tendance à la stabilisation de la valeur de $(\Delta a/a)_{\perp}$ aux forts flux de diborane.

L'analyse par AFM de la morphologie de surface de ces couches a confirmé la diminution de leur désaccord de maille $(\Delta a/a)$ avec l'augmentation du flux de diborane. En effet, la couche d'InGaAs de référence présente une structure en îlots 3D caractéristique d'un désaccord de maille élevé (morphologie de surface similaire à la Figure 55d). Au contraire, pour la couche élaborée avec 0,075 sccm de diborane, la croissance est bidimensionnelle et on observe des lignes de cross-hatch très espacées, ce qui suggère une relaxation plastique très partielle et donc un désaccord de maille limité. Cette réduction de $(\Delta a/a)$ peut avoir pour origine l'augmentation de la teneur en bore des couches et/ou une réduction de leur composition en indium.

La forte diminution du désaccord de maille entre la couche d'InGaAs de référence et la couche élaborée avec 0,02 sccm de diborane ne peut s'expliquer uniquement par l'incorporation du bore dans la couche. En effet, dans ces conditions de flux et de température, une couche de BGaAs contient seulement 0,8 % de bore. L'incorporation d'une telle quantité de bore dans le quaternaire conduit à une variation maximale de 0,25 % de la valeur de $(\Delta a/a)_{\perp}$. Or, la différence de désaccord de maille perpendiculaire entre la couche d'InGaAs de référence et cette couche de BInGaAs s'élève à 1,3 %.

La variation observée ne peut donc s'expliquer que par une nette diminution de la teneur en indium des couches.

La Figure 57 représente les compositions en bore et en indium estimées pour les différentes couches en fonction du flux de diborane. Pour déterminer ces compositions, nous avons suivi la méthode décrite au paragraphe 1.3. Seul un encadrement de la composition en indium (y) peut être fourni. On rappelle que y_{\min} est calculée dans l'hypothèse d'une couche cohérente et y_{\max} dans l'hypothèse d'une couche totalement relaxée.

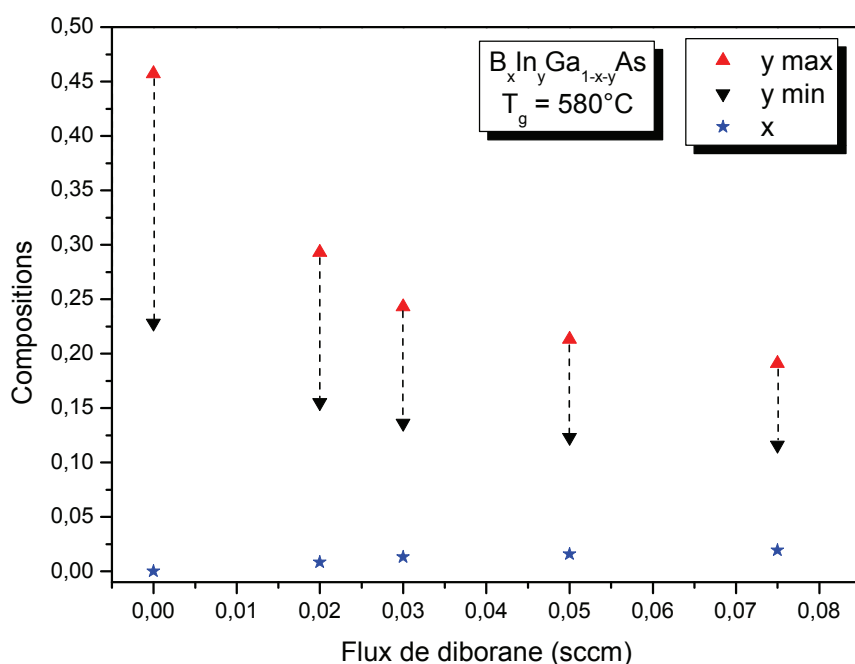


Figure 57 : Estimation des compositions en bore et en indium des couches en fonction du flux de diborane

Sans une connaissance exacte de l'état de relaxation de ces couches, cette courbe ne permet pas de quantifier avec précision l'amplitude de la réduction de leur composition en indium lorsque l'on introduit du diborane en phase gazeuse. Cependant, en tenant compte de leur morphologie de surface étudiée par AFM, on peut affiner l'estimation de leur composition en indium. Pour la couche d'InGaAs de référence, la relaxation élastique très marquée (îlots 3D) suggère une composition en indium au-delà de 35 %. Pour la couche élaborée avec 0,02 sccm de diborane, une croissance 3D est également observée ; la teneur en indium se situe donc vraisemblablement au-delà de 25 %. A l'opposé, pour la couche élaborée avec 0,075 sccm de diborane, nous avons vu que la relaxation plastique n'était que très partielle. La composition en indium de cette couche est donc voisine de y_{\min} c'est-à-dire inférieure à 15 %.

Ces estimations suggèrent donc que, comparativement à la couche d'InGaAs de référence, l'incorporation d'indium est plus que réduite de moitié avec l'introduction de 0,075 sccm de diborane dans la phase gazeuse.

▪ Discussion

Un phénomène similaire a été observé par Geisz *et al.* qui ont noté que l'introduction de diborane en phase gazeuse réduisait de 25 % la teneur en indium de leurs couches, pour seulement 1 % de bore incorporé [Geisz - 01a]. Cette tendance a été attribuée à de fortes réactions en phase gazeuse entre le TMI et le diborane, sans que la nature de ces réactions ait été éclaircie. Le fait que des interactions prononcées soient également observées entre le TMG et le diborane, mais pas entre le TEG et le diborane [Geisz - 01b] suggère que les ligands méthyle jouent un rôle central dans ces réactions parasites.

A l'image des réactions parasites entre l'arsine et le diborane décrites au chapitre 3, le TMI et le diborane (ou leurs dérivés respectifs) réagissent vraisemblablement en phase gazeuse pour former des espèces thermiquement stables.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la formation de boranes supérieurs fait partie des principales réactions parasites impliquant le diborane. Or, la littérature fait état de la synthèse de dérivés de boranes supérieurs dont un ou plusieurs atomes de bore sont remplacés par des atomes d'indium. On note ainsi l'existence de toute une famille de composés élaborés à partir du TMI et de boranes supérieurs. Un mélange de TMI et de décaborane ($B_{10}H_{14}$) conduit à la formation d'un composé solide $B_{10}H_{12}InMe_2$ (Figure 58a) [Greenwood - 75]. De même le mélange TMI - tétraborane (B_4H_{10}) conduit à l'obtention de $Me_2InB_3H_8$ (Figure 58b). Un tel composé est volatil, mais il a été rapporté que des interactions intermoléculaires pouvaient stabiliser une telle structure [Aldridge - 96]. Enfin, il a récemment été montré que la substitution d'un atome de bore dans la structure $B_7H_7^{2-}$ par un atome d'indium conduisait à une situation avantageuse, d'un point de vue énergétique, par un procédé de réhybridation des orbitales (Figure 58c). La structure à base d'indium est donc plus stable [Pathak - 06].

On peut également imaginer que le TMI et le diborane (ou BH_3) peuvent former une espèce intermédiaire qui va réagir avec d'autres espèces dérivés du diborane pour former des boranes supérieurs comportant un ou plusieurs atomes d'indium.

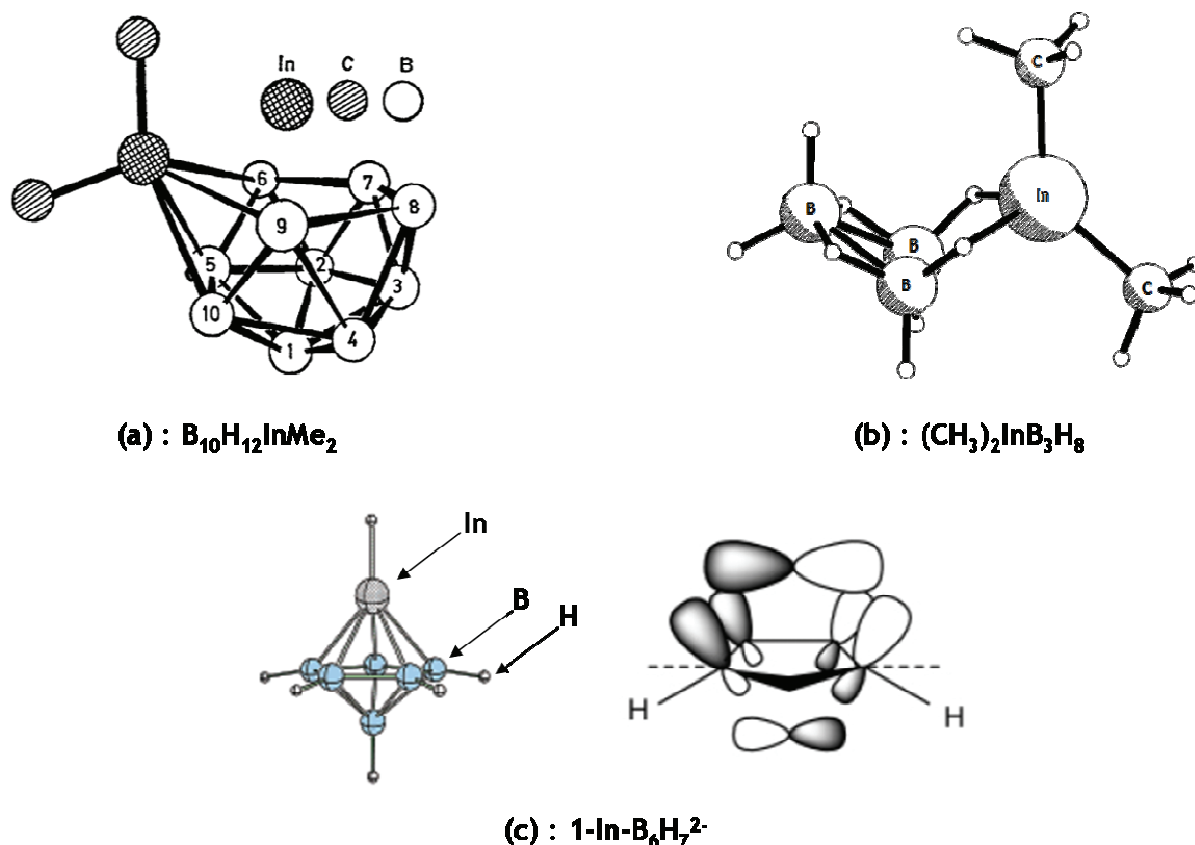


Figure 58 : Exemples de structures pouvant être obtenues à partir de TMI et de boranes supérieurs

La formation de telles espèces, moins volatiles que le diborane et thermiquement très stables, aurait pour conséquence une diminution de la concentration des espèces actives de l'indium dans la couche limite, qui pourrait être à l'origine de la réduction de la teneur en indium des couches. L'augmentation du flux de diborane tendant naturellement à favoriser ces réactions parasites, cela pourrait expliquer les tendances observées expérimentalement. Par ailleurs, le fait que ces réactions parasites impliquent principalement des boranes supérieurs pourrait expliquer pourquoi l'ajout de TMI dans la phase gazeuse n'a quasiment pas d'influence sur l'incorporation du bore [Geisz - 01a]. En effet, les boranes supérieurs n'étant pas des espèces actives, leur déplétion en phase gazeuse n'affectera pas la teneur en bore des couches.

b) Influence de la température de croissance

Afin d'étudier l'influence de la température de croissance sur l'incorporation de l'indium dans les couches de BInGaAs, nous avons réalisé une série d'échantillons en maintenant constants les flux de précurseurs et en faisant varier la température de croissance entre 500 et 640 °C. En accord avec les observations faites dans le paragraphe précédent, nous avons choisi un flux de diborane relativement bas (0,03 sccm) afin de limiter les interactions en phase gazeuse entre le TMI et le diborane. Ce flux correspond à un $X_V(B)$ de 25 %. Pour ces échantillons, le substrat était placé en position (b) sur le plan incliné.

La Figure 59 représente l'évolution du désaccord de maille perpendiculaire de ces couches en fonction de leur température de croissance.

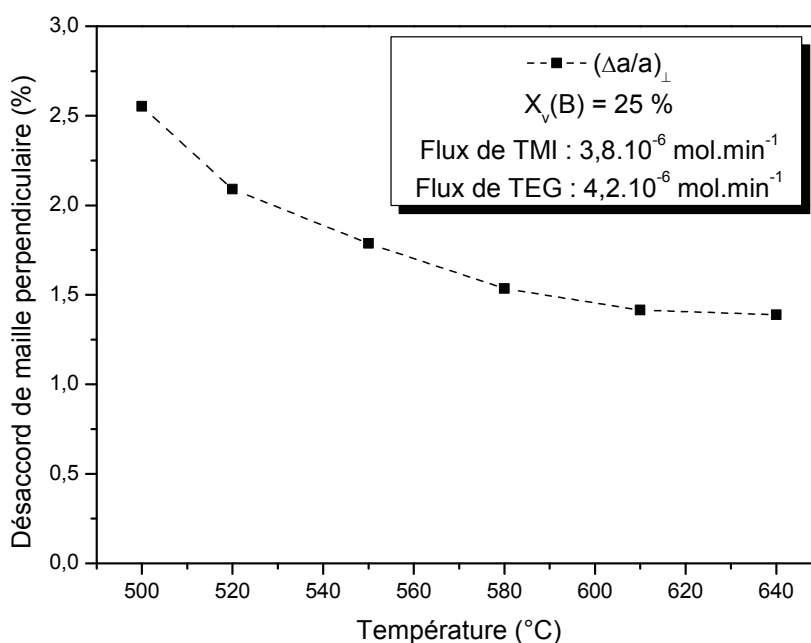


Figure 59 : Evolution du désaccord de maille perpendiculaire en fonction de la température pour des couches de BInGaAs élaborées avec un $X_V(B)$ de 25 %

On remarque que le désaccord de maille perpendiculaire augmente de façon continue lorsque la température de croissance diminue. Il est en effet égal à 1,4 % pour une température de 640 °C et il atteint 2,55 % pour une température de croissance égale à 500 °C.

La comparaison des morphologies de surface AFM des différentes couches confirme l'augmentation du désaccord de maille ($\Delta a/a$) à basse température. On passe en effet d'une croissance bidimensionnelle à 610-640 °C, caractérisée par une

faible relaxation plastique, à une croissance tridimensionnelle à 500-520 °C (avec une morphologie de surface similaire à la Figure 55d). Cette croissance 3D est uniquement liée à une forte contrainte et pas à une dégradation de la qualité des couches à basse température. En effet, on rappellera que des couches de BGaAs, peu contraintes, élaborées dans des conditions similaires, présentaient une croissance 2D associée à une faible rugosité de surface (voir la Figure 52a, chapitre 3).

L'augmentation du désaccord de maille avec la diminution de la température ne peut être reliée à l'incorporation du bore dans l'alliage. En effet, nous avons vu au chapitre 3 que l'incorporation du bore était favorisée à basse température. L'augmentation de la composition en bore des couches à basse température tend donc, au contraire, à réduire le désaccord de maille avec le substrat. L'augmentation du désaccord de maille à basse température ne peut donc s'expliquer que par une incorporation croissante de l'indium dans les couches de BInGaAs. La réduction de la température de croissance favorise donc à la fois l'incorporation de l'indium et celle du bore.

La Figure 60 montre l'évolution des compositions en bore et en indium estimées pour ces couches en fonction de la température de croissance.

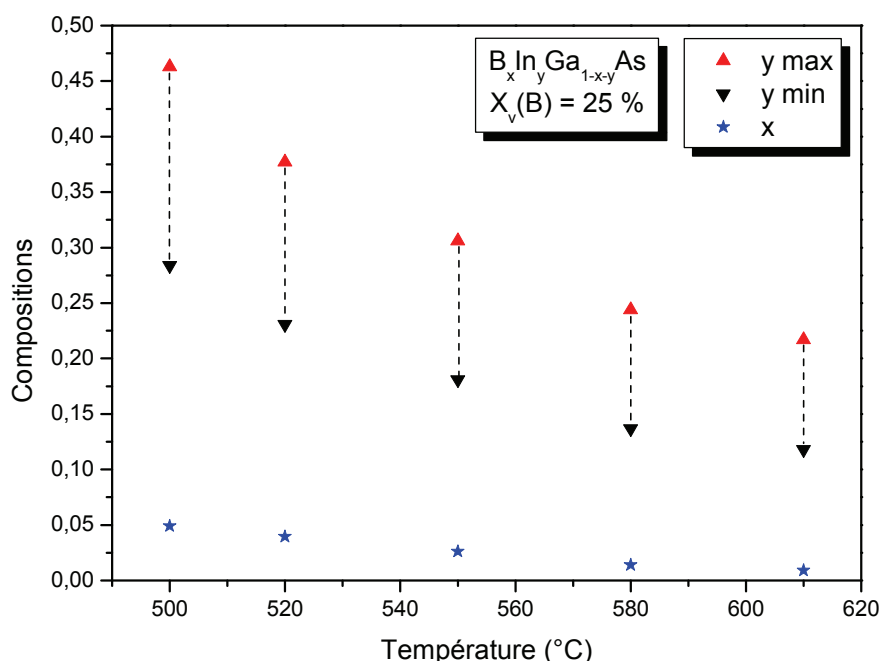


Figure 60 : Estimation des compositions en bore et en indium des couches en fonction de la température de croissance

La température de croissance a une influence très prononcée sur la teneur en indium du quaternaire. En effet, pour la couche épitaxiée à 640°C, la relaxation plastique est très limitée ce qui situe la composition en indium au voisinage de y_{\min} donc proche de 15 % seulement. En revanche, pour la couche élaborée à 500°C et caractérisée par une forte relaxation élastique (îlots 3D), la teneur en In est vraisemblablement supérieure à 35 %.

La teneur en indium est donc multipliée par un facteur supérieur à 2 lorsque la température d'épitaxie diminue de 640 à 500°C.

▪ Discussion

On peut se demander si cette tendance est propre au système BInGaAs/GaAs ou si la composition en indium augmente également dans le ternaire InGaAs/GaAs lorsque l'on abaisse la température d'épitaxie. Nous avons programmé des croissances complémentaires d'InGaAs afin d'éclaircir ce point, mais celles-ci n'ont pu être réalisées pour des raisons indépendantes de notre volonté. Nous nous sommes donc tournés vers la littérature pour explorer l'influence de la température sur la composition des couches d'InGaAs élaborées avec le système de précurseurs TEG + TMI + arsine. Nous n'avons pas pu localiser de références traitant ce sujet. En revanche, une étude réalisée antérieurement au LMI a démontré que la composition en indium de couches d'InGaAs épitaxiées sur InP avec ce système de précurseurs tendait à augmenter avec la température de dépôt [Pautet - 95], contrairement à la tendance mise en évidence pour BInGaAs. Il faut toutefois souligner que cette étude antérieure a été réalisée dans un réacteur horizontal différent de celui utilisé pour la croissance des borures. En supposant cette étude transposable à notre géométrie de réacteur en T, cela suggère que la tendance que nous avons observée serait spécifique au système BInGaAs.

Dans cette hypothèse, l'incorporation accrue en indium à basse température pourrait s'expliquer par une atténuation des réactions parasites entre les différents précurseurs. Nous avons vu que la formation des boranes supérieurs était favorisée à haute température et que le TMI réagissait préférentiellement avec ces derniers. L'abaissement de la température de croissance entraîne donc une diminution de la probabilité de formation de boranes supérieurs et réduirait ainsi la probabilité de

réaction entre ces composés et le TMI, d'où une augmentation de la concentration en espèces actives de l'indium.

5. Etude de la morphologie de surface et du mode de croissance de couches « fines » de BInGaAs/GaAs

Avant d'élaborer des puits quantiques de BInGaAs/GaAs, les conditions de croissance envisagées ont été testées sur des couches de BInGaAs d'épaisseur similaire à celle des puits, c'est-à-dire sur des couches « fines » ($e \leq 10$ nm).

Notre démarche a consisté à ajuster les conditions d'élaboration ainsi que l'épaisseur de ces couches « fines » afin d'obtenir des morphologies de surface AFM compatibles avec la croissance de puits quantiques. Les critères de sélection retenus ont été les suivants. En raison de la forte contrainte de ces couches, la transition 2D-3D (voir le paragraphe IV.2.c du chapitre 1) devait être évitée. Ainsi, nous avons écarté les conditions conduisant à la formation d'îlots 3D. En outre, une faible rugosité de surface des couches était également requise afin d'obtenir une interface supérieure de bonne qualité dans les puits quantiques. Le mode de croissance adopté par les couches fines a également été analysé. Comme nous l'avons déjà souligné, le mode de croissance « idéal » pour la qualité des interfaces est le step-flow.

Nous avons plus particulièrement étudié l'influence de la température de croissance et l'influence de l'épaisseur des couches sur leur morphologie de surface et leur mode de croissance, pour différentes conditions de flux de précurseurs. Dans ce paragraphe, nous décrivons les tendances les plus significatives observées.

a) Influence de la température de croissance

Les couches décrites dans ce paragraphe ont été épitaxiées à des températures comprises entre 520 et 580°C, les flux de précurseurs étant maintenus constants. La composition en bore en phase gazeuse $X_v(B)$ était de 25 %. La durée de croissance a été fixée à 1 min ce qui correspond à une épaisseur de la couche comprise entre 2,5 et 5 nm. On notera que, pour ces couches, le substrat était placé en position (a) sur le plan incliné. Les couches ainsi élaborées sont fortement contraintes. Leur désaccord de maille perpendiculaire, évalué grâce à

des couches « épaisses » épitaxiées dans les mêmes conditions, varie entre 2,15 % et 2,7 % selon la température de croissance.

La Figure 61 présente les morphologies de surface AFM obtenues (scans de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Les compositions estimées pour ces couches sont précisées sur cette figure.

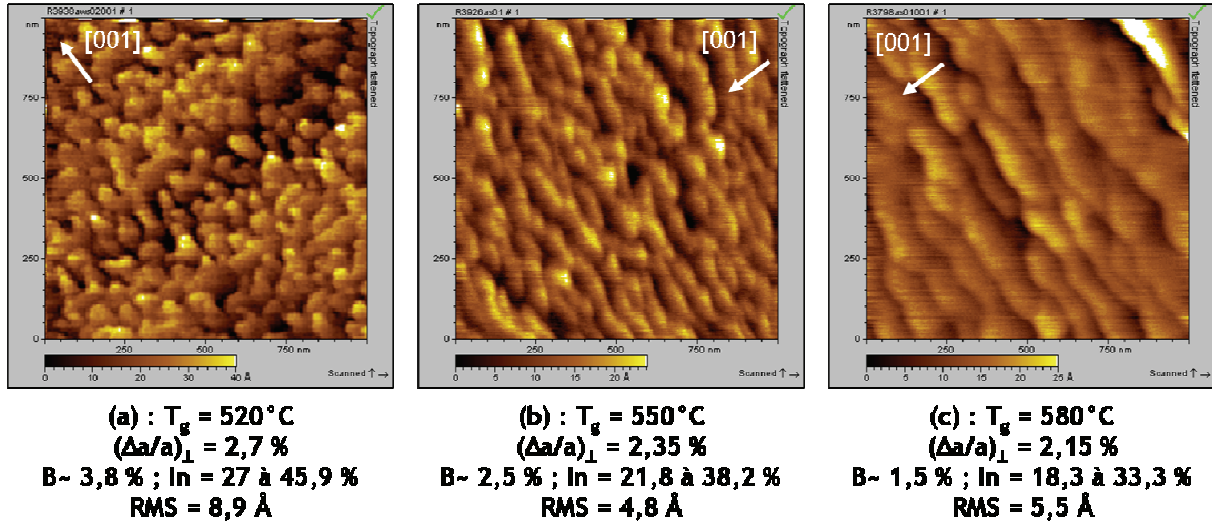


Figure 61 : Morphologies AFM de couches « fines » de BInGaAs élaborées à 520, 550 et 580 °C pour un $X_v(\text{B})$ de 25 %

- Contrairement à des couches « épaisses » de BInGaAs élaborées dans les mêmes conditions, ces couches « fines » ne présentent aucun signe de relaxation élastique de la contrainte. Cette absence d'îlots 3D montre que l'on se situe sous l'épaisseur critique pour la transition 2D-3D. Ainsi, la croissance demeure bidimensionnelle, conduisant à une rugosité de surface inférieure à 10 Å. Les morphologies obtenues sont donc compatibles avec la croissance de puits quantiques.

- On observe cependant, suivant la température, une évolution du mode de croissance adopté par ces couches. A basse température ($T_g = 520^\circ\text{C}$, Figure 61a), la structure en marches et terrasses est indistincte. La morphologie de surface observée reflète la formation d'îlots 2D. Cette croissance par germination 2D se manifeste en raison de la réduction de la mobilité de surface des adatoms à basse température (voir le paragraphe III.3.b du chapitre 1). L'augmentation de la température d'épitaxie induit le développement d'une croissance par step-bunching (Figure 61b et Figure 61c). On notera que la largeur moyenne des

terrasses est quasiment doublée de 550 à 580°C. Cette tendance était prévisible puisque le step-bunching est favorisé à haute température (voir le paragraphe III.3.b du chapitre 1), comme nous l'avons déjà observé au chapitre 3 dans le cas de couches de BGaAs/GaAs. On constate également que la germination 2D à basse température conduit ici à une rugosité de surface légèrement supérieure à celle résultant du step-bunching.

- Ces morphologies sont représentatives de l'ensemble des couches « fines » élaborées. **Quelles que soient les conditions explorées, nous n'avons pas été en mesure de stabiliser une croissance par step-flow.** Cela s'explique principalement par la désorientation relativement élevée des substrats utilisés, qui tend à favoriser un mécanisme de step-bunching (voir le paragraphe III.3.b du chapitre 1).

- Les morphologies observées à 580°C (step-bunching) sont très différentes de celles obtenues pour des couches très fines de BGaAs élaborées dans des conditions similaires (voir le paragraphe III.2.c du chapitre 3). En effet, pour ces dernières, la croissance s'effectue selon un mécanisme de germination 2D (voir la Figure 45, chapitre 3). Quelle est l'origine de cette différence de mode de croissance entre le quaternaire et le ternaire ? Le développement du step-bunching à la surface des couches de BInGaAs peut s'expliquer par la plus forte mobilité de surface des adatoms d'indium par rapport aux adatoms de gallium [Palma - 96]. La forte contrainte de ces couches pourrait également favoriser le step-bunching. Tersoff *et al.* ont, en effet, proposé un modèle suggérant que la contrainte pouvait générer des interactions attractives à longue distance entre les marches d'une surface vicinale, conduisant au recouvrement de ces marches [Tersoff - 95].

b) Influence de l'épaisseur des couches

Pour les couches de BInGaAs fortement contraintes, l'épaisseur a dû être ajustée avec précision afin d'éviter la transition 2D-3D. Nous avons cherché, en particulier, à cerner des conditions d'élaboration permettant l'épitaxie de couches d'une épaisseur de 5 à 10 nm (2 min de dépôt). En effet, réaliser des puits quantiques relativement épais présente l'avantage d'obtenir une émission optique issue d'un volume de matériau plus important (donc plus intense), tout en limitant

l'énergie de quantification des porteurs (qui tend à réduire la longueur d'onde d'émission, voir le paragraphe II.1.).

Les couches décrites dans ce paragraphe ont été élaborées à une température de 580 °C avec un $X_v(B)$ de 18 %. La durée de croissance était de 1 ou 2 min, le substrat étant placé en position (a) sur le plan incliné. Le désaccord de maille perpendiculaire estimé pour ces couches était de 2,7 %. Leur teneur en bore a été évaluée à 0,85 % et leur composition en indium est dans la gamme 20,5 - 39,5 %. La Figure 62 montre les morphologies AFM obtenues (scans de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

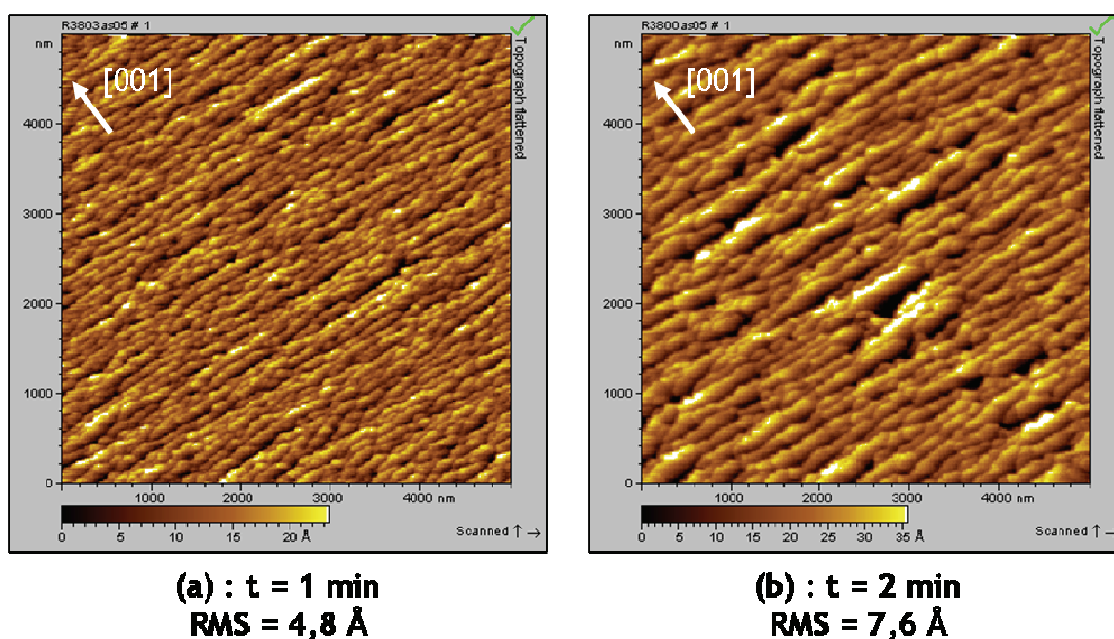


Figure 62 : Morphologies AFM de couches « fines » de InGaAs élaborées à 580 °C pour un $X_v(B)$ de 18 % avec un temps de croissance de 1 et 2 min

Pour ces deux couches, on se situe sous l'épaisseur critique pour la transition 2D-3D. On retrouve un mode de croissance par step-bunching typique de la croissance de InGaAs à cette température. L'augmentation de l'épaisseur des couches se traduit par une nette accentuation du step-bunching, comme l'attestent l'élargissement des terrasses et une augmentation de la hauteur moyenne des marches. Ainsi, les hauteurs de marches passent de 2-6 monocouches ($t = 1$ min) à 3-8 monocouches ($t = 2$ min). Ce renforcement du step-bunching avec une épaisseur croissante accentue la rugosité de surface de la couche. La RMS mesurée pour une couche « fine » de 2 min (7,6 Å) demeure cependant compatible avec la croissance de puits quantique, même si elle induira une légère dégradation de la qualité de l'interface supérieure.

Un phénomène similaire d'accentuation du step-bunching avec l'épaisseur déposée a été rapporté par différents groupes lors de la croissance de GaAs sur une surface vicinale [Kasu - 92, Ishizaki - 96].

Si on se réfère au modèle de Schwoebel pour le step-bunching, les terrasses les plus larges devraient s'élargir indéfiniment au fur et à mesure de la croissance. En pratique, une saturation de la largeur des terrasses est observée au-delà d'une certaine épaisseur limite. L'origine de cette saturation est encore controversée. Certains auteurs suggèrent que la largeur limite des terrasses est déterminée par la longueur de diffusion des adatoms sur les terrasses. La saturation résulterait alors d'une compétition entre la croissance par avancée de marches et la germination d'îlots 2D sur les terrasses larges créées par le step-bunching [Kasu - 95]. Dans le cas de nos couches « fines » de BInGaAs, on se situe clairement sous cette épaisseur limite.

6. Conclusions sur la croissance de BInGaAs/GaAs

L'étude de la croissance de couches « épaisses » de BInGaAs/GaAs a permis de déterminer des conditions d'élaboration de cet alliage favorables à l'incorporation simultanée de l'indium et du bore.

En accord avec la littérature, nos résultats suggèrent l'existence de fortes interactions en phase gazeuse entre les précurseurs du bore et de l'indium, ce qui rend la maîtrise de la croissance du quaternaire encore plus complexe que celle de BGaAs.

Cependant, nous avons montré que les faibles températures de croissance favorisaient non seulement l'incorporation du bore mais également l'incorporation de l'indium dans l'alliage BInGaAs. Les basses températures de croissance présentent également l'avantage d'augmenter, pour des raisons cinétiques, les épaisseurs critiques pour la transition 2D-3D (voir le paragraphe IV.2.c du chapitre 1) et pour la relaxation plastique (voir le paragraphe II.1.b du chapitre 1). Elles devraient donc être favorables à la croissance de puits quantiques de BInGaAs/GaAs fortement contraints, à l'image de ce qui a été observé avec le système InGaAs/GaAs [Tan - 05]. Néanmoins, comme nous l'avons déjà évoqué, les basses températures peuvent affecter la qualité cristalline du matériau en favorisant l'apparition de défauts néfastes à l'émission optique des puits. La

qualité optique des puits élaborés à basse température sera discutée dans le paragraphe III.

Par ailleurs, l'étude par AFM de la morphologie de surface de couches « fines » de BInGaAs a permis de faire émerger des conditions d'élaboration (flux de précurseurs, température et épaisseur) compatibles avec la croissance de puits quantiques de BInGaAs/GaAs très contraints. Néanmoins, sur toute la gamme de conditions d'élaboration testées, nous n'avons pas pu stabiliser le step-flow qui constitue le mode de croissance optimal pour minimiser la rugosité de l'interface supérieure dans les puits quantiques. La désorientation assez forte des substrats utilisés tend, en effet, plutôt à favoriser le step-bunching, excepté à basse température où une germination 2D est observée. L'augmentation de la rugosité de l'interface supérieure, associée à ces deux modes de croissance, peut dégrader les propriétés optiques des puits quantiques. Nous reviendrons sur cet aspect dans la suite du chapitre.

II : Elaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs

L'objectif de ce paragraphe est de décrire l'élaboration des puits quantiques de BInGaAs/GaAs et de préciser leurs caractéristiques structurales. Il faut rappeler ici qu'aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant la synthèse et la caractérisation optique de tels puits quantiques. Il s'agit donc d'un travail original et exploratoire.

Notre objectif principal était d'obtenir une émission optique, à température ambiante, de puits quantiques de BInGaAs/GaAs et de caractériser cette émission par photoluminescence. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pour but d'optimiser les propriétés structurales de ces puits quantiques, c'est-à-dire la qualité des interfaces entre le puits et les barrières de GaAs. Nous ne disposons pas, en effet, au LMI des infrastructures de caractérisation adéquates pour réaliser ce type d'étude fine. Une fois l'émission des puits acquise, notre démarche a été de chercher à augmenter leur longueur d'onde d'émission (donc leur teneur en indium) afin de démontrer l'aptitude du système BInGaAs/GaAs à atteindre la gamme des 1,3 μm visés.

1. Généralités sur les puits quantiques de BInGaAs/GaAs

Un puits quantique de BInGaAs/GaAs consiste en une couche de BInGaAs de très faible épaisseur e (puits), prise en sandwich entre deux couches de GaAs (barrières) ; c'est donc un dispositif constitué de deux hétérojonctions (Figure 63). Les structures de bandes respectives de BInGaAs et de GaAs conduisent à une hétérostructure dite de type I, comme pour le système InGaAs/GaAs. C'est à dire que la couche de BInGaAs constitue un puits de potentiel qui va pouvoir confiner à la fois les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence.

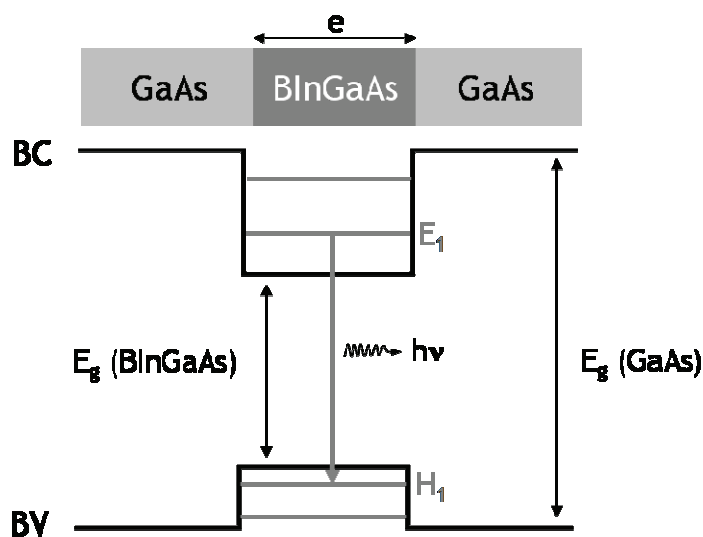


Figure 63 : Structure de bandes d'un puits quantique de BInGaAs/GaAs

Pour des puits d'épaisseur nanométrique (typiquement $e < 15$ nm), une quantification de l'énergie des porteurs se manifeste. Dans ces conditions, la transition radiative la plus intense issue du puits quantique, à température ambiante, correspond à la transition électronique fondamentale entre le niveau de plus basse énergie de la bande de conduction (énergie E_1) et le niveau de plus haute énergie de la bande de valence (énergie H_1). L'énergie de la transition est donc donnée par la relation :

$$h\nu = E_g + E_1 + H_1 \quad (\text{Équation 18})$$

où E_g est l'énergie de bande interdite du puits.

- **L'énergie de bande interdite du puits** est déterminée par sa composition et son état de contrainte en compression. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, seule la composition en indium influence significativement l'énergie de bande interdite de l'alliage BInGaAs non contraint. En revanche, les compositions en bore et en indium déterminent l'état de contrainte du puits. La contrainte élastique en compression d'une couche semiconductrice influe sur sa structure de bandes [Pikus - 60]. Deux effets sont à considérer :

- D'une part, la contrainte biaxiale induit une augmentation du gap. Pour le système BInGaAs/GaAs, la réduction du gap induite par l'augmentation de la teneur en In est donc partiellement compensée par l'effet de l'augmentation de la contrainte en compression.
- D'autre part, la contrainte lève la dégénérescence de la bande de valence en une bande de trous légers et une bande de trous lourds. Pour une couche en compression, le gap est relié à la bande de trous lourds. Le niveau d'énergie H_1 impliqué dans l'émission fondamentale d'un puits quantique de BInGaAs est donc associé aux trous lourds.

- **Les énergies de quantification des électrons (E_1) et des trous (H_1)** dépendent de la composition du puits (à travers les valeurs des discontinuités de bande de valence et de bande de conduction avec GaAs) et de son épaisseur. Elles sont d'autant plus élevées que le puits est de faible épaisseur et que sa composition en indium est élevée.

2. Procédure de croissance des puits quantiques

Le début de la procédure de croissance (recuit, dépôt du buffer puis de la couche de BInGaAs) est rigoureusement identique à celui utilisé pour l'épitaxie des couches « épaisses » de BInGaAs (cf. Figure 54).

Cependant, une étape supplémentaire est ajoutée afin de réaliser l'encapsulation du puits quantique par une couche de GaAs (barrière supérieure ou cap layer) d'épaisseur environ 50 nm. Cette couche de GaAs est épitaxiée dans les mêmes conditions de flux de TEG et d'arsine que le puits de BInGaAs. Une interruption de croissance de 30 secondes sous une pression partielle d'arsine est systématiquement appliquée entre la croissance du puits et l'épitaxie de GaAs afin

de purger le réacteur du résiduel de B_2H_6 et de TMI, et favoriser la désorption éventuelle d'espèces parasites adsorbées en surface du puits. Pour les puits élaborés à $580^\circ C$, la cap de GaAs a été déposée à la même température. Pour les puits déposés à $T_g \leq 550^\circ C$, deux procédures distinctes de dépôt de la cap ont été mises en œuvre :

- Procédure I : la cap a été déposée à la même température que le puits de BInGaAs.
- Procédure II : la cap a été déposée à une température supérieure ($580^\circ C$), dans le but d'améliorer sa qualité cristalline.

Après le dépôt de la cap, la descente en température s'effectue toujours sous arsine jusqu'à $400^\circ C$.

3. Conditions de dépôt des puits quantiques de BInGaAs/GaAs

Nous avons sélectionné pour l'élaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs des conditions de croissance qui sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 12). La composition en bore et les épaisseurs estimées des puits élaborés y sont également précisées.

Tableau 12 : Conditions de dépôts des puits quantiques de BInGaAs/GaAs

Flux de diborane ($mol.min^{-1}$)	$8,9.10^{-7} - 3,4.10^{-6}$
$X_v(B)$	18 - 49 %
Flux de TMI ($mol.min^{-1}$)	$2,8 - 3,8.10^{-6}$
Flux de TEG ($mol.min^{-1}$)	$4,2.10^{-6}$
Flux d'arsine ($mol.min^{-1}$)	$2,7.10^{-3}$
Rapport V/III	185 - 315
T_g	520, 550 et $580^\circ C$
Durée de dépôt du puits (épaisseur)	1 - 2 min (e ~ 2,5 - 10 nm)
Teneur en bore estimée	0,7 - 4 %

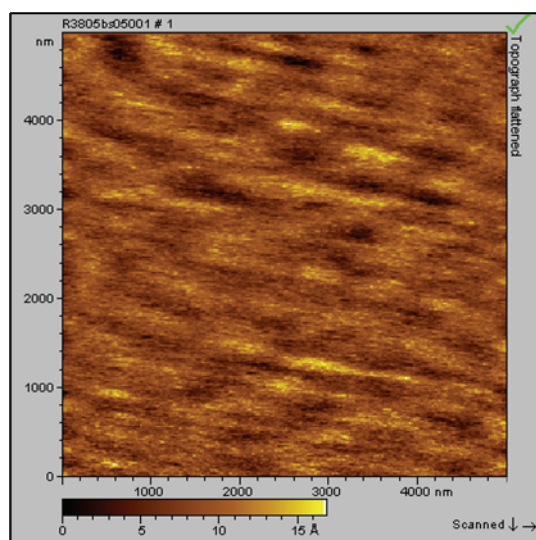
En nous basant sur les conclusions de l'étude préliminaire des couches de BInGaAs (voir le paragraphe I.6.), nous avons exploré une gamme de températures d'épitaxie relativement basses : 520 à $580^\circ C$.

Nous avons balayé une gamme assez large de flux de diborane. Néanmoins, nous avons privilégié les flux les plus faibles. Notre motivation était double. D'une

part, atténuer les réactions parasites entre le diborane et le TMI. D'autre part, limiter la teneur en bore des puits afin de préserver leurs propriétés optiques, puisque ces dernières tendent à se dégrader avec l'incorporation du bore (voir le paragraphe IV.2. du chapitre 2).

Pour chaque croissance, deux substrats étaient systématiquement introduits dans le réacteur, l'un en position (a) et l'autre en position (b) sur le plan incliné en graphite. En tenant compte de la variation de composition des couches le long du plan incliné, cela permettait d'obtenir deux puits quantiques de composition distincte. **Globalement, une cinquantaine de puits quantiques a ainsi pu être élaborée.**

Dans toutes les conditions de croissance envisagées, lorsque la surface de la couche « fine » de BInGaAs de référence était peu rugueuse, la croissance du puits quantique correspondant aboutissait à un échantillon d'aspect miroir et de faible rugosité. Ainsi, sur l'ensemble des puits quantiques élaborés, la gamme de rugosité RMS mesurée à la surface de la barrière supérieure de GaAs est comprise entre 3 et 14 Å (sur des scans de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). A titre d'illustration, nous présentons une image AFM correspondant à un puits quantique élaboré à 580°C pour un $X_v(\text{B})$ de 25 % et une durée de croissance du puits de 1 min (Figure 64). La cap de GaAs a été déposée à la même température que le puits.



$$\text{RMS} = 3 \text{ \AA}$$

Figure 64 : Image AFM de la surface de la barrière supérieure de GaAs d'un puits quantique de BInGaAs/GaAs élaboré à 580°C pour un $X_v(\text{B})$ de 25 % (Réf. R3-805b)

4. Caractérisation structurale des puits quantiques de BInGaAs/GaAs

Nous avons analysé le puits quantique R3-804a par microscopie électronique en transmission (MET) en coupe transverse suivant la direction [011].

Ce puits quantique a été élaboré à 580°C pour un $X_v(B)$ de 18 %. La durée de dépôt du puits était de 1 min, ce qui correspond à une épaisseur estimée de 2,5 à 5 nm. Le désaccord de maille perpendiculaire estimé pour ce puits est de 2,7 % et sa teneur en bore a été évaluée à 0,85 %. La Figure 65 présente une image MET de ce puits quantique réalisée en champ sombre (200).

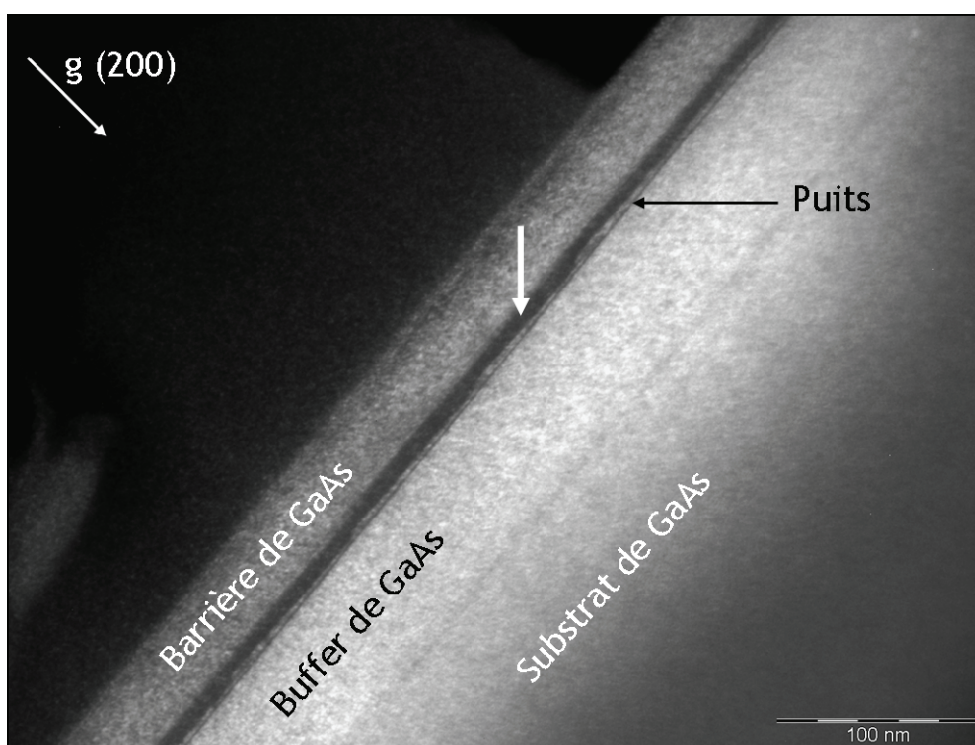


Figure 65 : Image MET d'un puits quantique de BInGaAs/GaAs (Réf. R3-804a) en coupe transverse suivant la direction [011]. Image réalisée en champ sombre (200)

Sur cette image, on peut distinguer le substrat de GaAs, le buffer de GaAs d'épaisseur 65 nm, le puits de BInGaAs dont l'épaisseur moyenne mesurée est de 3 nm environ et la barrière supérieure de GaAs d'épaisseur environ 40 nm. On distingue également une bande sombre à l'interface entre le puits quantique et la barrière supérieure de GaAs (repérée par une flèche sur la Figure 65) dont l'origine sera discutée dans la suite de ce paragraphe. L'épaisseur que nous avons estimée pour le puits (2,5 à 5 nm) - extrapolée à partir de couches « épaisses » - est en bon accord avec l'épaisseur moyenne mesurée sur l'image MET.

Ce puits quantique a été élaboré dans les mêmes conditions que la couche « fine » de référence dont la morphologie AFM a été montrée sur la Figure 62a. Cette dernière présentait un step-bunching prononcé, caractéristique des couches « fines » élaborées à ces températures ($T_g \geq 550^\circ\text{C}$). Sur l'image MET, on retrouve cette structure en marches et terrasses bunchées à la surface du puits de BInGaAs. La hauteur des marches pouvant atteindre 6 monocouches (soit 1,7 nm), il en résulte une fluctuation prononcée de l'épaisseur du puits, qui varie ainsi entre 2 et 4 nm environ dans la zone observée par MET. De telles variations de l'épaisseur des puits peuvent dégrader les caractéristiques de leur émission optique, comme nous le verrons au paragraphe III.2.

L'intensité diffractée par les plans $\{200\}$ est connue pour être principalement sensible à la composition chimique locale [Marty - 98, Cagnon - 05]. L'intensité d'une réflexion g diffractée par une famille de plan $\{hkl\}$ est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} :

$$I_g \propto t^2 \cdot F_g^2 \text{ si } t \ll \xi_g \text{ (Équation 19)}$$

avec t l'épaisseur de l'échantillon et ξ_g la distance d'extinction de la réflexion g .

La teneur en bore du puits étant très faible (0,85 %), nous l'avons assimilé à un puits d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$. L'intensité diffractée par le puits est alors donnée par l'expression :

$$I_{\text{InGaAs}} \propto [f_{\text{Ga}} - f_{\text{As}} + (f_{\text{In}} - f_{\text{Ga}})y]^2 \text{ (Équation 20)}$$

avec f_i le facteur de diffusion de l'élément i et y la composition en indium.

L'intensité diffractée suit donc une évolution parabolique en fonction de la teneur en indium des couches.

Cette évolution, prévue par la théorie dynamique de la diffraction des électrons, a été corrélée par de nombreuses études expérimentales [Leifer - 02, Patriarche - 04]. La Figure 66 représente l'évolution de l'intensité diffractée par des couches d' InGaAs (en champ sombre (200)) suivant leur teneur en indium [Patriarche - 04]. Sur cette courbe expérimentale, la grandeur représentée en ordonnée est le rapport entre l'intensité diffractée par la couche d' InGaAs et l'intensité diffractée par GaAs (qui sert de référence).

L'image MET du puits quantique R3-804a (Figure 65) montre que l'intensité diffractée par le puits de BInGaAs est très similaire à celle diffractée par le buffer de GaAs. On peut estimer le rapport d'intensité $I_{\text{puits}} / I_{\text{GaAs}}$ à environ 0,8 - 1. A partir de la courbe donnée à la Figure 66, on peut alors extrapoler la teneur en indium du puits. Un rapport d'intensité de 0,8 - 1 correspond à un pourcentage d'indium de 0 à 3 % ou de 34 à 37 %, suivant la branche de la parabole sur laquelle on se situe.

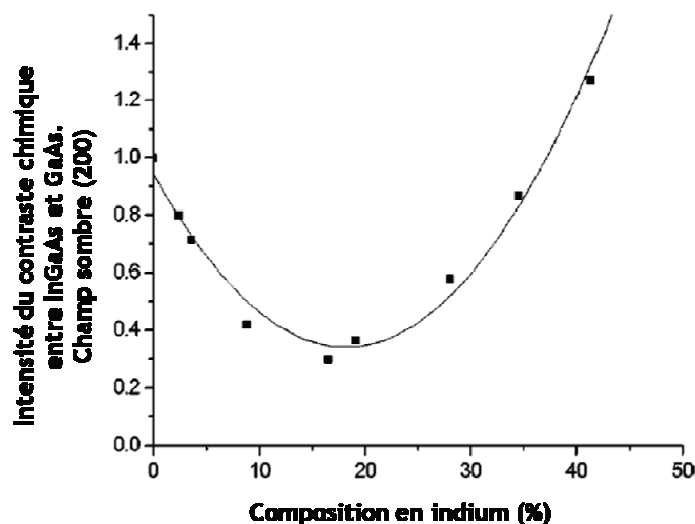


Figure 66 : Courbe expérimentale de l'évolution de l'intensité du contraste chimique entre une couche d'InGaAs et GaAs en fonction du pourcentage d'indium dans la couche [Patriarche - 04]

Les analyses DRX réalisées sur une couche « épaisse » de référence, élaborée dans les mêmes conditions que le puits, ont révélé une composition en indium comprise entre 20,5 % (hypothèse : couche cohérente) et 39,4 % (hypothèse : couche totalement relaxée). Si l'on ajoute le fait que les observations AFM de la surface de cette couche « épaisse » ont révélé l'existence d'une relaxation élastique très marquée (îlots 3D), une composition en indium de 34 à 37 % pour le puits de BInGaAs étudié semble tout à fait cohérente.

La bande sombre située à l'interface entre le puits de BInGaAs et la barrière supérieure de GaAs est observée sur une épaisseur d'environ 8 nm. Elle traduit la présence d'une « couche interfaciale », dont la teneur en indium peut être estimée à environ 20 %. Cette valeur correspond en effet au minimum d'intensité de la courbe présentée à la Figure 66. **Quelle peut être l'origine de cette « couche interfaciale » ?**

- Sa formation ne peut pas s'expliquer par une inter-diffusion d'atomes d'indium du puits de BInGaAs vers les barrières de GaAs. En effet, dans ce cas, on devrait observer un phénomène similaire à l'interface entre le buffer de GaAs et le puits.

- On peut faire l'hypothèse que la formation de cette couche interfaciale soit liée à une ségrégation de l'indium en surface du puits. Il a en effet été rapporté, dans le cas de puits quantiques d'InGaAs/GaAs, que l'indium avait tendance à ségréger à la surface des puits [Moran - 01, Drozdov - 03]. Cette accumulation d'indium en surface des puits peut entraîner, lors du dépôt de la cap de GaAs, la formation d'une « couche interfaciale » d'InGaAs, typiquement de quelques nanomètres d'épaisseur. La teneur en indium y décroît progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du puits [Drozdov - 03]. Dans cette hypothèse, on devrait donc observer par MET en champ sombre (200) une variation graduelle de l'intensité diffractée dans la zone interfaciale, à l'image de ce qui a été observé pour des puits quantiques d'InGaAs/GaAs ou d'AlInAs/GaAs [Marty - 98]. Or, sur la Figure 65, l'intensité diffractée dans la zone interfaciale semble au contraire très homogène. Cela nous permet donc d'écarter l'hypothèse d'un lien entre la formation de la « couche interfaciale » et une ségrégation de surface de l'indium.

- Une autre hypothèse à envisager est que sa formation soit liée à un problème dans le contrôle des commutations des flux de précurseurs sur notre bâti d'épitaxie. Cela apparaît peu probable car des analyses MET antérieures réalisées sur des puits quantiques d'In_{0,2}Ga_{0,8}As/GaAs, élaborés dans le même réacteur d'épitaxie, ont révélé des interfaces parfaitement abruptes [Choujaa - 03].

↳ **La discussion précédente a permis d'écarter un certain nombre d'hypothèses. Néanmoins, pour l'heure, nous n'avons pas pu identifier l'origine de la formation de cette « couche interfaciale ».**

Nous verrons, dans la partie consacrée à l'étude optique des puits quantiques (voir le paragraphe III.2.b), que cette « couche interfaciale » donne naissance, à basse température, à une émission de photoluminescence spécifique.

III : Etude optique des puits quantiques de BInGaAs/GaAs

Ce paragraphe est consacré à l'étude des propriétés optiques des puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats préliminaires obtenus en photoluminescence (PL) pour des couches « épaisses » de BGaAs et de BInGaAs. Puis nous présenterons les résultats de PL à température ambiante (300 K), à basse température (12 K) et en température pour les puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Il faut rappeler ici que très peu d'études optiques ont été menées sur des couches de B(In)GaAs/GaAs et qu'aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant la caractérisation optique de puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

Ces études optiques ont été réalisées sur un appareillage localisé au Laboratoire de Physique de la Matière (INSA de Lyon). La photoluminescence des couches a été excitée par un laser Ar⁺ à 514,5 nm et le signal a été détecté, à travers un monochromateur, par une photodiode en germanium refroidie à l'azote liquide. Pour les mesures de PL à température ambiante, nous avons utilisé une densité de puissance d'excitation élevée, fixée à 220 W.cm⁻². Les analyses à basse température et en température ont été réalisées avec diverses densités de puissances d'excitation, comprises entre 0,04 et 40 W.cm⁻².

1. Caractérisations par photoluminescence de couches de B(In)GaAs

Avant de caractériser des puits quantiques de BInGaAs/GaAs, nous avons étudié quelques couches « épaisses » (e ~150-300 nm) de BGaAs et de BInGaAs en PL à température ambiante et à basse température.

a) Photoluminescence à 300 K

▪ Couches de BGaAs/GaAs

La Figure 67 présente les spectres de PL réalisés à 300 K pour : i) le substrat de GaAs utilisé, ii) une couche de GaAs épitaxiée dans les conditions de dépôt de la couche tampon (buffer de GaAs) et iii) deux couches de BGaAs (R3-719a et R3-719b) élaborées à 580°C avec un X_v de 62 %. Sur la Figure 68, pour une meilleure lisibilité, nous avons repris le spectre de PL correspondant à la couche de BGaAs R3-719a.

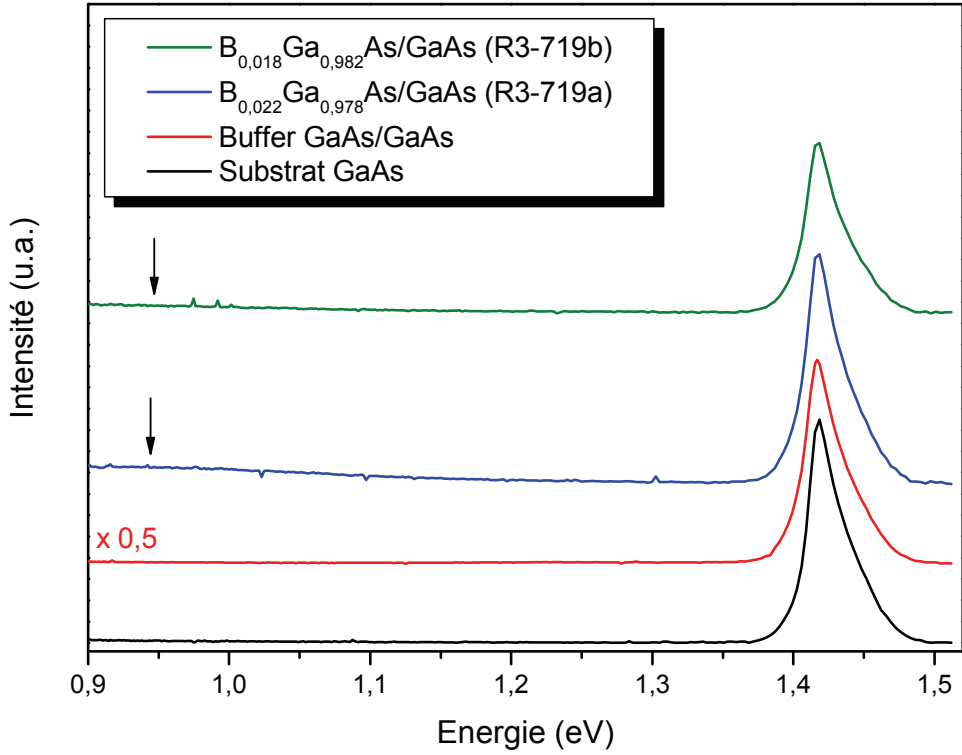


Figure 67 : Superposition de spectres de PL réalisés à 300 K correspondant au substrat de GaAs, à la couche tampon et à deux couches de BGaAs/GaAs élaborées à 580 °C avec un X_v de 62 %

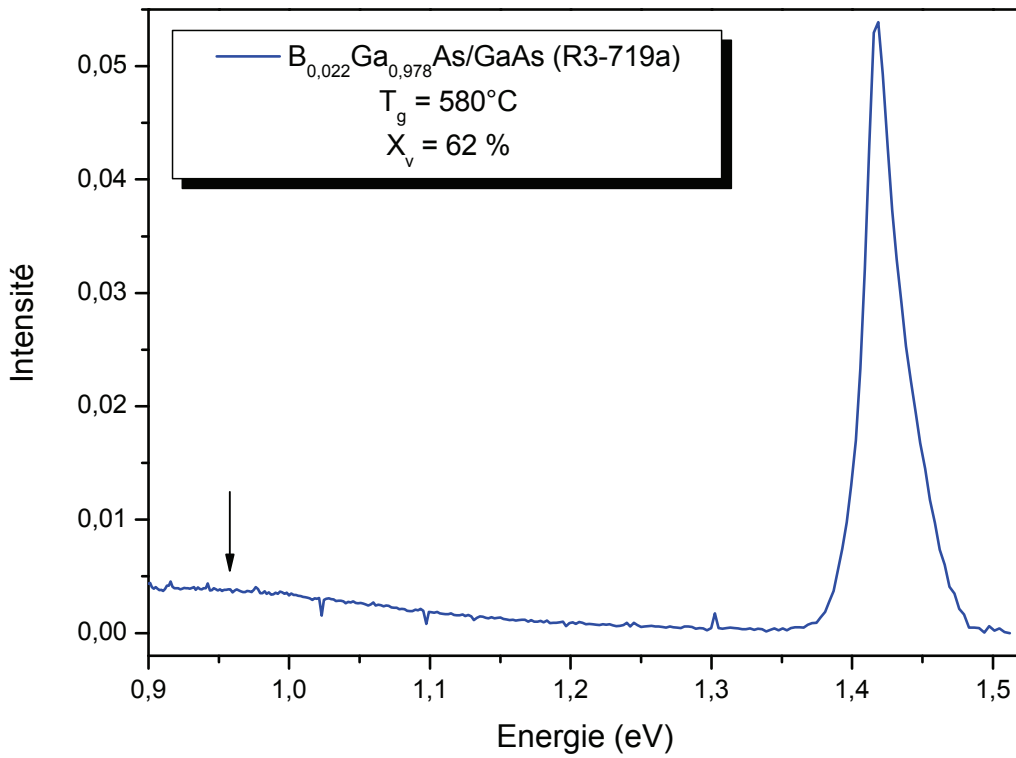


Figure 68 : Spectre de PL réalisé à 300 K pour la couche de BGaAs/GaAs R3-719a

Les deux couches de BGaAs étudiées présentent des compositions en bore de 2,2 % (R3-719a) et 1,8 % (R3-719b). D'après l'étude réalisée par Geisz *et al.* sur des couches de BGaAs/GaAs [Geisz - 00a], l'énergie de bande interdite devrait varier d'environ 8 à 16 meV par rapport à GaAs, pour de telles compositions. Or, sur les deux spectres correspondant, nous n'observons dans cette gamme d'énergie que la bande liée à GaAs (émission à 1,42 eV issue du substrat et du buffer). En outre, la largeur à mi-hauteur de cette bande est, pour les deux couches, identique à celle mesurée pour l'émission du substrat ou du buffer de GaAs (soit 30 meV). On ne détecte donc aucun élargissement de cette bande qui pourrait révéler la présence d'une émission de la couche de BGaAs superposée à celle de GaAs.

L'absence d'une luminescence significative issue de ces couches de BGaAs, de composition en bore voisine de 2 %, n'est pas surprenante au regard de la littérature (voir le chapitre 2). On rappellera que, pour seulement 1 % de bore incorporé dans GaAs, Gupta *et al.* avaient mis en évidence une chute de l'intensité de PL de plus de 3 ordres de grandeur [Gupta - 00]. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2, cette extinction de la photoluminescence s'explique vraisemblablement par la présence de défauts non radiatifs, générés lors de la croissance des borures.

Sur les spectres correspondant aux couches de BGaAs, on distingue également la présence d'une large bande profonde (signalée par une flèche, voir Figure 68) qui n'est pas présente sur les spectres du substrat et du buffer. Cette transition profonde pourrait être liée à des défauts formés dans la couche de BGaAs.

▪ Couches de BInGaAs/GaAs

La Figure 69 représente les spectres de PL obtenus à 300 K pour des couches de BInGaAs élaborées à 580 °C, avec un flux de diborane de 0,03 sccm (couches R3-733a et R3-733b) ou de 0,075 sccm (couche R3-734b). A titre de comparaison, nous avons superposé à ces spectres l'émission de PL issue du buffer de GaAs. On notera que, sur cette figure, l'intensité des spectres des couches de BInGaAs a été multipliée par un facteur 10. Pour les différentes couches de BInGaAs, nous avons précisé sur la Figure 69 leur désaccord de maille perpendiculaires $(\Delta a/a)_{\perp}$, mesurés par DRX, ainsi que leur composition en bore estimée.

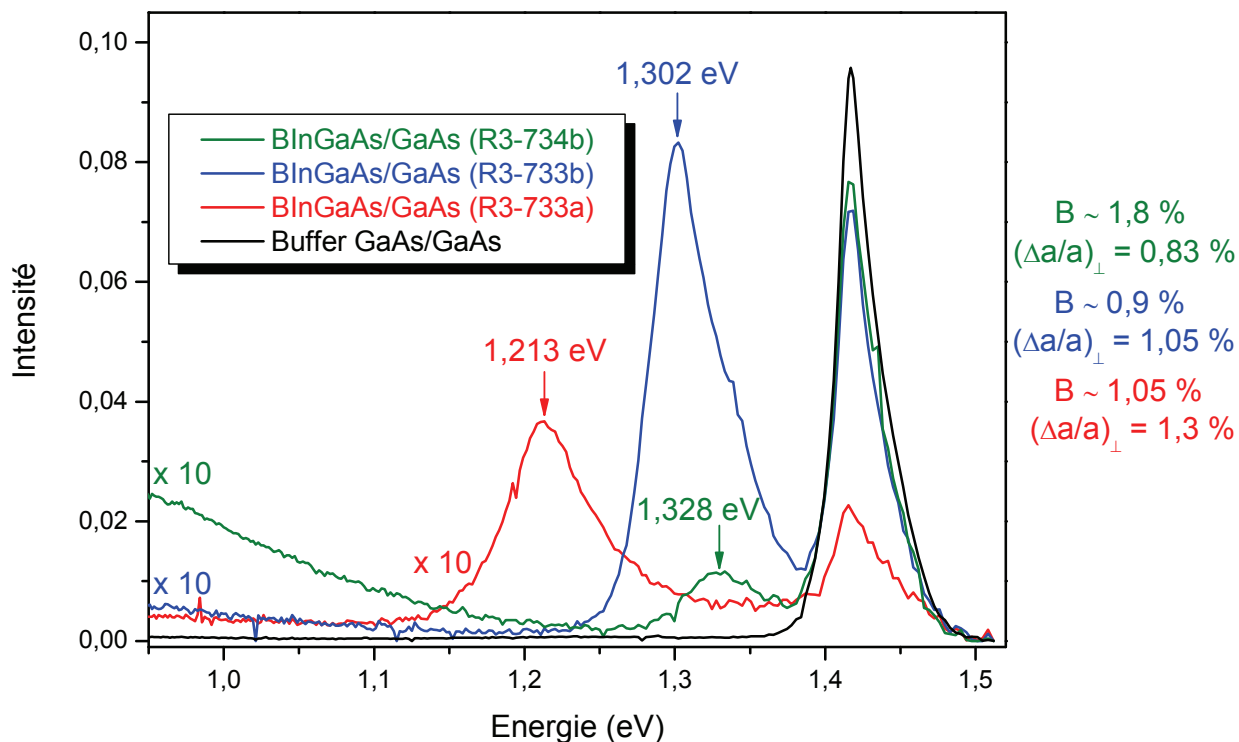


Figure 69 : Spectres de PL à 300 K pour des couches de BInGaAs/GaAs élaborées à 580 °C et pour le buffer de GaAs (spectre de référence)

Outre l'émission issue de GaAs, on observe pour les couches de BInGaAs/GaAs une émission supplémentaire, très peu intense, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est relativement élevée, 50 à 70 meV suivant la couche considérée.

L'énergie de cette émission évolue en fonction du désaccord de maille perpendiculaire $(\Delta a/a)_{\perp}$ des couches. Avec l'augmentation de $(\Delta a/a)_{\perp}$, *i.e.* de la teneur en indium des couches de quaternaire, la transition se décale vers les basses énergies (redshift). Son énergie passe ainsi de 1,328 eV, pour la couche de $(\Delta a/a)_{\perp}$ égal à 0,83 %, à 1,213 eV, pour la couche de $(\Delta a/a)_{\perp}$ égal à 1,3 %. Ce redshift correspond à la réduction attendue de l'énergie de bande interdite de BInGaAs avec une composition croissante en indium. **Nous avons donc attribué cette émission à une transition bande à bande issue de la couche de BInGaAs.**

L'intensité de l'émission bande à bande des couches « épaisses » de BInGaAs est très faible et on observe que l'émission la moins intense est obtenue pour la couche incorporant le plus de bore (R3-734b). Cela confirme la dégradation de l'intensité de photoluminescence qui accompagne l'incorporation du bore dans ces couches. Pour les couches les plus riches en indium (R3-733a et R3-733b), une

relaxation plastique de la contrainte a été mise en évidence par AFM (lignes de cross-hatch). Cette relaxation peut aussi contribuer à la dégradation de l'intensité de PL (les dislocations tendent à tuer la luminescence).

On remarque également que la transition profonde, mise en évidence précédemment sur les spectres de BGaAs, tend à émerger avec l'augmentation de la composition en bore du quaternaire. Cela confirme que l'introduction de bore génère des défauts dans les couches.

Enfin, par comparaison avec le spectre du buffer de GaAs, on observe que l'émission liée à GaAs est peu intense sur les spectres des couches de BInGaAs/GaAs. Cette faible intensité pourrait être due à la présence de défauts non radiatifs ou à un transfert des porteurs vers la couche de BInGaAs de plus faible gap.

b) Photoluminescence à 12 K

La Figure 70 représente la superposition de spectres de PL réalisés à 12 K correspondant au substrat de GaAs, au buffer, ainsi qu'aux différentes couches de BGaAs/GaAs et de BInGaAs/GaAs déjà caractérisées à 300 K.

- On retrouve sur tous les spectres deux bandes caractéristiques de GaAs à 1,497 et 1,516 eV. La bande à 1,497 eV est liée à l'impureté carbone, incorporée en site arsenic dans GaAs, et correspond à une transition du type (e-C_{As}). La bande à 1,516 eV correspond au pic excitonique de GaAs.

- On note également la présence, sur tous les spectres de PL, d'une bande à 1,46 eV. Nous avons observé que cette bande ne se décalait pas en énergie lorsqu'on faisait varier la puissance d'excitation. Cette transition, également présente sur le spectre de PL du substrat, pourrait correspondre à une réplique phonon de la bande (e-C_{As}) de GaAs [Jorio - 94]. Elle pourrait également être liée à l'incorporation de bore en site arsenic (*i.e.* en antisite) dans GaAs. Une étude en PL à 5 K de couches de GaAs dopées bore a, en effet, attribué un pic situé vers 1,45 eV à une transition de type (e-B_{As}) [Brierley - 93]. Le fait que ce pic soit observé sur le spectre du substrat n'est pas incompatible avec cette dernière hypothèse. En effet, le bore est une impureté inhérente à l'élaboration, par la méthode Bridgman, des lingots de GaAs dont sont issus les substrats utilisés.

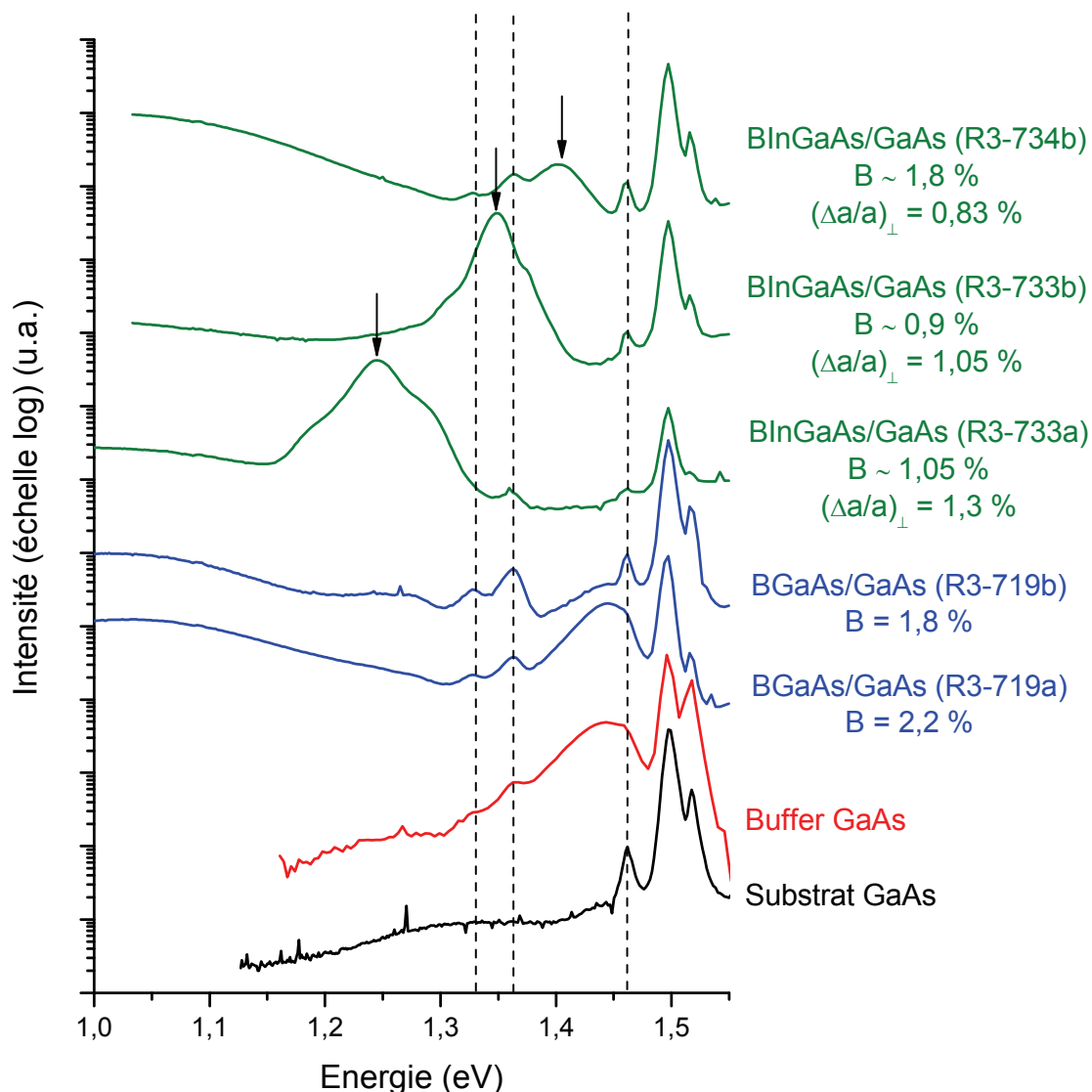


Figure 70 : Superposition de spectres de PL réalisés à 12 K correspondant au substrat de GaAs, au buffer de GaAs et à différentes couches de B(In)GaAs/GaAs. Ces dernières correspondent aux couches précédemment caractérisées en PL à température ambiante.

Pour ces spectres, la densité de puissance d'excitation a été fixée à 40 W.cm^{-2} .

- On observe aussi deux bandes à 1,36 et 1,33 eV, présentes sur le spectre du buffer et sur les spectres des couches de B(In)GaAs, mais absentes du spectre du substrat. Ces deux bandes sont clairement issues du buffer de GaAs. Elles ne se décalent pas en énergie en fonction de la puissance d'excitation.

Nous ne les avons pas précisément identifiées, mais elles pourraient être liées à une pollution du buffer par du bore. Un pic à 1,33 eV a en effet été identifié par Brierley *et al.* sur le spectre de PL à 5 K de couches de GaAs, faiblement co-dopées par le bore et le silicium, et a été relié à la formation de complexes $B_{As}-Si_{Ga}$ [Brierley - 93]. Cette hypothèse est envisageable dans notre cas. En effet, le

silicium est l'impureté résiduelle la plus commune incorporée lors des croissances par EPVOM. En outre, un dopage par le bore de la couche tampon de GaAs est vraisemblable si on prend en compte un effet mémoire du bore dans notre réacteur d'épitaxie, lié à sa très faible tension de vapeur.

- Une bande relativement large est également observée vers 1,44 eV sur le spectre de PL du buffer ainsi que sur les spectres des deux couches de BGaAs. Nous avons noté que cette bande se décalait vers les hautes énergies (à raison de 20 meV par décade) lorsqu'on augmentait la densité de puissance d'excitation. La nature de cette transition, liée à GaAs, n'a pas été éclaircie.

- Sur les spectres des couches de BGaAs/GaAs, on n'observe pas d'émission provenant du bord de bande de BGaAs. En revanche, les spectres des couches de BInGaAs/GaAs révèlent une émission issue de la couche de quaternaire (repérée par une flèche). Cette transition se décale vers les basses énergies avec l'augmentation de la composition en indium des couches, *i.e.* suit l'évolution attendue du gap de BInGaAs. Pour la couche incorporant le plus d'indium (R3-733a), l'émission de BInGaAs semble constituée de la superposition de plusieurs transitions, entre 1,15 et 1,3 eV. Des variations de la composition en indium dans cette couche pourraient être à l'origine de ce phénomène.

- Enfin, sur les spectres des couches de B(In)GaAs, on retrouve une bande profonde correspondant à celle observée à température ambiante, attribuée à des défauts liés à l'incorporation du bore.

Nous n'avons pas approfondi davantage l'étude en PL des couches « épaisses » de B(In)GaAs/GaAs. En particulier, nous n'avons pas cherché à identifier, par des caractérisations complémentaires, la nature de l'émission issue de BInGaAs mise en évidence à 12 K. La faible intensité de PL de ces couches et la multiplicité des transitions observées à basse température ont constitué un frein à une telle étude. En outre, nous avons plutôt choisi de focaliser nos efforts sur l'analyse des propriétés optiques des puits quantiques de BInGaAs/GaAs, pour lesquels on pouvait s'attendre à obtenir une émission de PL plus intense.

2. Etude optique des puits quantiques de BInGaAs/GaAs

a) Photoluminescence à 300 K

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres d'élaboration (flux de diborane et température de croissance) sur les caractéristiques de PL à température ambiante des puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

▪ Influence du flux de diborane

Nous avons élaboré une série de puits quantiques de BInGaAs/GaAs en faisant varier le flux de diborane et en maintenant constants les flux de TMI, de TEG et d'arsine. Pour chaque croissance, deux substrats ont été introduits, l'un placé en position (a) et l'autre en position (b) sur le plan incliné. Les puits et la cap de GaAs ont été épitaxiés à 580°C. Les flux de diborane explorés variaient entre 0,02 et 0,075 sccm, ce qui correspond à un $X_v(B)$ compris entre 18 et 46 %. La composition en bore correspondante, estimée à partir de couches « épaisses » de BGaAs de référence, varie entre 0,7 et 2,25 % selon le flux de diborane et la position du substrat.

La Figure 71 représente l'influence du flux de diborane sur l'émission de PL à 300 K des puits quantiques de BInGaAs/GaAs élaborés en position (a). La Figure 72 illustre cette même influence pour les puits quantiques élaborés en position (b). Pour chaque puits quantique, nous avons précisé sur ces figures la teneur en bore estimée (x) ainsi que le désaccord de maille perpendiculaire $(\Delta a/a)_\perp$ déterminé pour une couche « épaisse » de BInGaAs de référence.

↳ D'après les études conduites sur des couches « épaisses » de BInGaAs, l'augmentation du flux de diborane entraîne non seulement une augmentation de la teneur en bore des puits quantiques, mais aussi une réduction de leur teneur en indium.

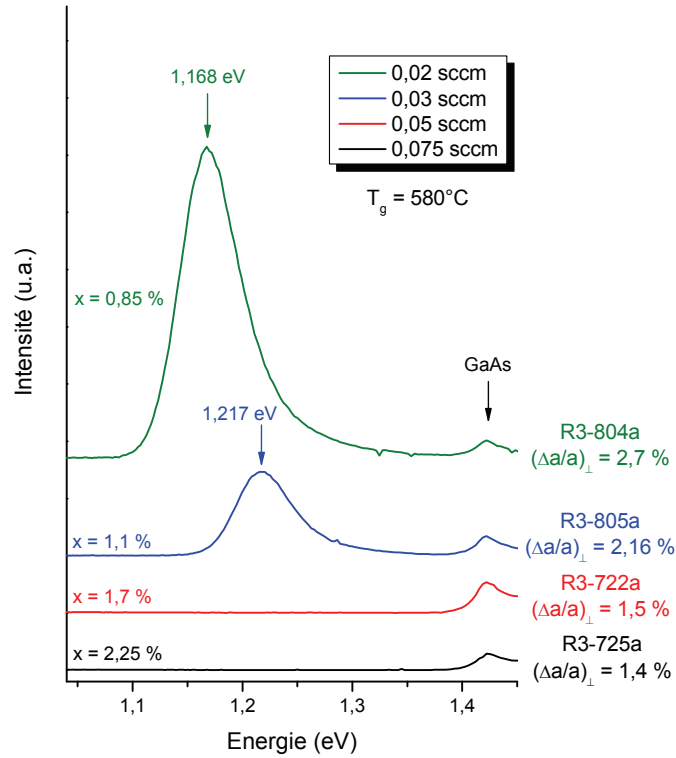


Figure 71 : Influence du flux de diborane sur les caractéristiques de l'émission de PL à 300 K de puits quantiques de BInGaAs/GaAs élaborés à 580°C - Echantillons en position (a)

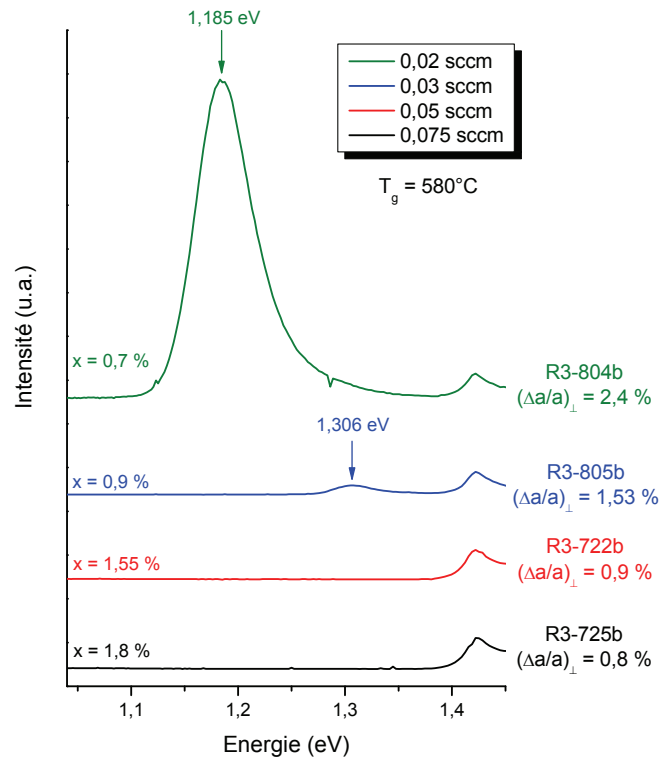


Figure 72 : Influence du flux de diborane sur les caractéristiques de l'émission de PL à 300 K de puits quantiques de BInGaAs/GaAs élaborés à 580°C - Echantillons en position (b)

Quelle que soit la position des échantillons sur le plan incliné, les tendances observées sont similaires.

- La transition fondamentale (E_1H_1) issue du puits quantique de BInGaAs, repérée par une flèche sur les figures, n'est observée que pour les plus faibles flux de diborane (0,02 et 0,03 sccm).

- On note également que l'augmentation du flux de diborane induit un décalage de l'émission du puits quantique vers les hautes énergies (blueshift). Pour les échantillons (a), l'énergie de la transition E_1H_1 passe ainsi de 1,168 eV pour un flux de diborane de 0,02 sccm à 1,217 eV pour un flux de diborane de 0,03 sccm.

Ce blueshift s'explique principalement par la diminution de la teneur en indium des puits quand le flux de diborane augmente. L'énergie d'émission peut également être influencée, dans une moindre mesure, par une variation de l'épaisseur des puits. Avec l'augmentation du flux de diborane, l'appauvrissement de la phase gazeuse en espèces actives de l'indium (voir le paragraphe 1.4.a) devrait se traduire par une réduction de la vitesse de croissance, donc de l'épaisseur du puits. Il en résulterait une augmentation de l'énergie de quantification des porteurs donc de l'énergie d'émission. Autrement dit, le blueshift observé peut être dû à l'effet cumulé de la réduction de la teneur en indium du puits (effet majoritaire) et de la réduction de son épaisseur.

- L'augmentation du flux de diborane entraîne aussi une diminution très prononcée de l'intensité de PL des puits quantiques.

L'incorporation croissante de bore est vraisemblablement la cause principale de cette chute du rendement d'émission, en induisant une augmentation de la concentration en défauts non-radiatifs dans les puits. Pour les puits élaborés avec les flux de diborane les plus élevés, un autre phénomène contribue probablement à l'extinction de la luminescence. En effet, en raison de la teneur en indium réduite de ces puits, les discontinuités de bandes entre le puits et les barrières de GaAs sont limitées. Le confinement des électrons dans le puits devient alors moins efficace, *i.e.* qu'il pourrait se produire une fuite thermique des électrons vers les barrières de GaAs.

On notera cependant que l'intensité de PL du puits R3-804a (0,85 % de bore) est assez élevée. L'émission du puits est en effet beaucoup plus intense que l'émission liée à GaAs. Ceci constitue un résultat encourageant quant aux perspectives d'optimisation de ces puits quantiques.

- On observe également que la largeur à mi-hauteur du pic d'émission de ces puits quantiques est assez élevée et tend à augmenter avec la réduction de l'énergie d'émission, *i.e.* avec une teneur en indium croissante. Elle est comprise, pour cette série de puits quantiques, entre 50 meV (R3-805b) et 65 meV (R3-804a). Nous discuterons l'origine de cet élargissement dans la dernière partie de ce paragraphe.

- Enfin, on remarque que les puits quantiques épitaxiés en position (a) émettent à plus basse énergie que ceux épitaxiés en position (b) lors de la même croissance. Cela s'explique par le fait que les échantillons en position (b) incorporent moins d'indium, comme nous l'avons discuté au paragraphe 1.3.b.

▪ Influence de la température de croissance

Nous avons épitaxié une série d'échantillons en maintenant constants tous les flux de précurseurs et en faisant varier la température de croissance (T_g) des puits dans la gamme 520 - 580°C. Pour l'élaboration de ces puits quantiques, la valeur de $X_v(B)$ était fixée à 19 %. La teneur en bore, estimée pour ces puits, augmente de 1 à 2,9 % lorsque T_g diminue de 580 à 520°C. Leur épaisseur est estimée entre 2,5 et 5 nm (1 min de croissance).

La Figure 73 illustre l'influence de T_g sur les caractéristiques de PL à 300 K de ces puits quantiques. Les échantillons analysés étaient placés en position (a) sur le plan incliné. Pour une meilleure lisibilité, les intensités de PL des puits quantiques élaborés à 520 et 580°C ont été multipliées par un facteur 10.

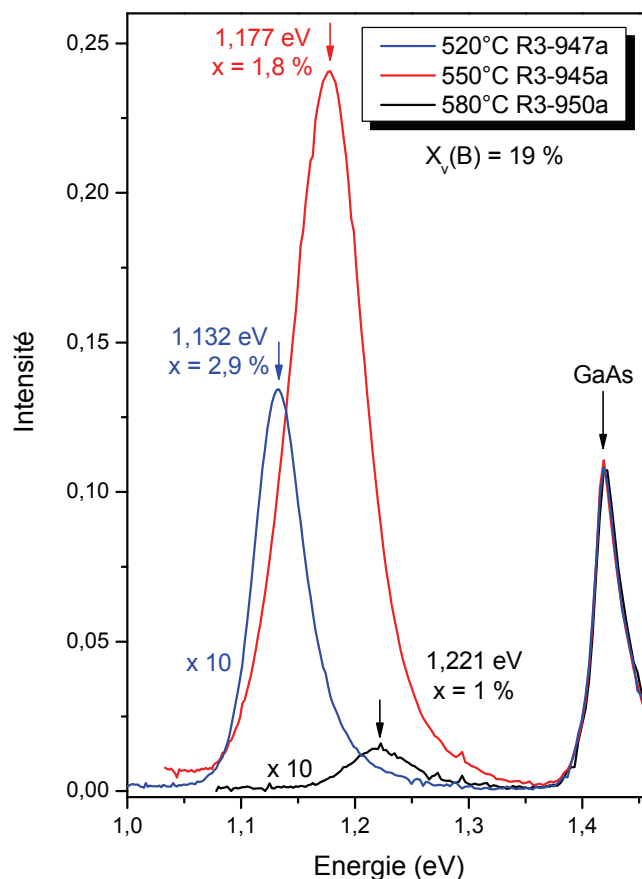


Figure 73 : Influence de la température de croissance sur les caractéristiques de PL à 300 K de puits quantiques de $B_xIn_yGa_{1-x-y}As/GaAs$ élaborés avec un $X_v(B)$ de 19 % - Echantillons (a)

- On observe que l'énergie d'émission des puits quantiques de BInGaAs/GaAs diminue significativement avec leur température d'élaboration. Elle passe ainsi de 1,221 eV, pour le puits élaborés à 580 °C, à 1,132 eV pour le puits élaborés à 520 °C.

Nous avons montré au paragraphe I.4.b que l'abaissement de la température de croissance entraînait non seulement une augmentation de la teneur en bore des couches de BInGaAs mais aussi une augmentation de leur teneur en indium. C'est donc l'augmentation de la teneur en indium des puits quantiques qui est responsable de ce décalage de l'émission de PL vers les basses énergies.

On notera qu'une variation de l'épaisseur des puits avec la température est possible. En effet, à basse température (520 °C), la croissance pourrait s'effectuer dans le régime cinétique. Cela se traduirait par une diminution de la vitesse de croissance donc de l'épaisseur des puits. L'augmentation de l'énergie d'émission qui en résulterait pourrait compenser partiellement l'effet de l'augmentation de la teneur en indium des puits à basse température.

- La comparaison des intensités de PL des différents puits est délicate car la variation de leur température de croissance s'accompagne d'une variation de leur composition. Il n'est donc pas possible ici de découpler l'influence intrinsèque de la température d'élaboration des puits et l'influence de leur teneur en bore. En outre, on notera que l'émission de PL du puits quantique élaboré à 580°C est anormalement peu intense comparativement à d'autres puits épitaxiés dans des conditions similaires et d'énergie d'émission voisine. Pour ces derniers, l'intensité de PL obtenue était comparable à celle du puits R3-945a épitaxié à 550°C.

On peut néanmoins remarquer que l'émission de PL du puits élaboré à 520°C est peu intense, tendance qui s'est vérifiée pour l'ensemble des puits épitaxiés à cette température. La plus forte teneur en bore des puits élaborés à basse température contribue à cette dégradation du rendement d'émission. Par ailleurs, la formation de défauts non-radiatifs dans les puits pourrait être favorisée à basse température. On est, en effet, très éloigné des températures d'épitaxie optimales pour le matériau InGaAs. Cependant, nos résultats ne permettent pas de conclure quant à la validité de cette dernière hypothèse.

↳ Même si l'émission de PL des puits quantiques épitaxiés à 520°C est peu intense, l'observation d'une émission à température ambiante pour des puits incorporant 3 % de bore est un résultat encourageant quant aux potentialités du système BInGaAs/GaAs. Il faut, en effet, rappeler que la croissance de ces puits quantiques n'a pas été optimisée.

▪ Optimisation de la longueur d'onde d'émission des puits quantiques

L'étude des caractéristiques de l'émission de PL à 300 K des puits quantiques de BInGaAs/GaAs en fonction du flux de diborane et de la température de croissance a permis de dégager des conditions d'élaboration favorables à l'augmentation de leur longueur d'onde d'émission (*i.e.* à la réduction de leur énergie d'émission). Ainsi, de basses températures de croissance et des flux de diborane limités permettent d'obtenir des longueurs d'onde d'émission relativement élevées.

La Figure 74 représente le spectre de PL à 300 K obtenu pour le puits quantique R3-952a. Cet échantillon a été élaboré à 520 °C avec un $X_v(B)$ de 19 %. Le puits présente une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm (2 min de dépôt) et une composition en bore proche de 3 %. La longueur d'onde d'émission de ce puits avoisine 1,15 μm à 300 K, ce qui correspond à la longueur d'onde la plus élevée atteinte pour les puits quantiques de BInGaAs/GaAs élaborés au cours de cette étude.

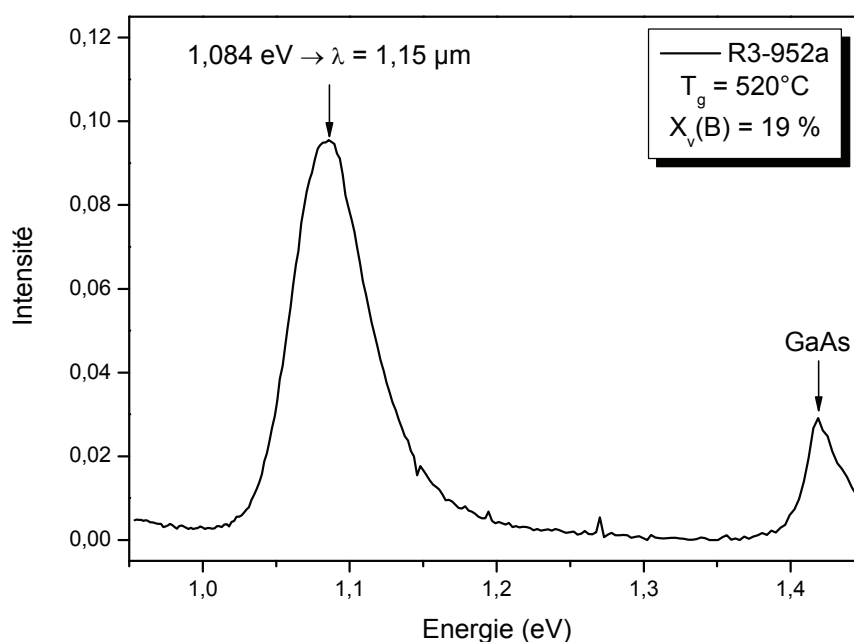


Figure 74 : Spectre de PL à 300 K pour un puits quantique de BInGaAs/GaAs élaboré à 520 °C et avec un $X_v(B)$ de 19 %. La teneur en bore du puits est estimée à 2,9 %.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'émission de ce puits quantique est de 62 meV, ce qui est élevé comparativement aux valeurs rapportées dans la littérature pour des puits quantiques d'InGaAs/GaAs très contraints. En effet, pour de tels puits, la FWHM est typiquement comprise entre 25 et 35 meV [Chang - 05, Niu - 05]. Plus généralement, la largeur à mi-hauteur du pic d'émission à 300 K s'est avérée élevée pour l'ensemble de nos puits quantiques, variant entre 50 et 80 meV. Une dégradation de la qualité cristalline du puits peut être à l'origine d'un élargissement du pic de PL. Cependant, l'hypothèse que nous privilégions est que cet élargissement serait lié à des variations de la composition et de l'épaisseur des puits de BInGaAs.

En effet, nous avons vu que les teneurs en bore et en indium des couches de BInGaAs dépendaient de leur position le long du plan incliné. Il en résulte, au sein d'un même échantillon, une variation de la composition des puits. Expérimentalement, ce phénomène est confirmé par l'observation d'un décalage systématique de l'énergie du pic de PL à 300 K le long des échantillons, décalage qui peut atteindre 30 meV pour certains puits. Des variations de la teneur en indium des puits, à l'échelle locale, tendent à augmenter la largeur à mi-hauteur du pic de PL, en modulant l'énergie de la transition E_1H_1 .

Par ailleurs, des fluctuations de l'épaisseur des puits ont été mises en évidence par MET (voir le paragraphe II.4.) lorsque la croissance du puits s'effectue par step-bunching, *i.e.* pour des températures d'épitaxie $T_g \geq 550^\circ\text{C}$. La hauteur prononcée des marches multiples créées par le step-bunching explique ce phénomène. Il en résulte une fluctuation de l'énergie de quantification des porteurs, donc de l'énergie de la transition E_1H_1 , ce qui tend à élargir le pic de PL. On notera que le step-bunching induit, en outre, des fluctuations de contrainte le long des puits. Ainsi, il a été montré que, sur une surface « bunched », la contrainte était plus élevée au voisinage des marches multiples que sur les terrasses [Martini - 01]. Ces fluctuations de contrainte tendent également à moduler l'énergie de la transition E_1H_1 . Pour des puits quantiques d'InGaAs/GaAs, l'effet d'élargissement de l'émission de PL dû au step-bunching a clairement été mis en évidence [Martini - 01, Hiramoto - 94].

Pour les puits quantiques élaborés à 520°C , la croissance ne s'effectue plus par step-bunching, mais par germination 2D (voir le paragraphe I.5.a). Cependant, les RMS mesurées sur des couches « fines » de référence élaborées à 520°C sont proches du nanomètre, *i.e.* légèrement supérieures aux RMS mesurées sur des surfaces bunched. Dans les puits quantiques, il en résulte une rugosité de l'interface supérieure et donc également des fluctuations d'épaisseur.

↳ **En conclusion de cette partie**, nous avons mis en évidence l'émission de PL à température ambiante de puits quantiques de BInGaAs/GaAs incorporant jusqu'à 3 % de bore et ce, même pour des températures de dépôt du puits aussi basses que 520°C . La longueur d'émission maximale de $1,15 \mu\text{m}$ obtenue au cours de cette étude est un résultat encourageant. L'augmentation simultanée de la

teneur en indium et en bore des puits devrait permettre d'atteindre la gamme des 1,3 μm .

Cependant, un travail d'optimisation fine des conditions de croissance de ces puits quantiques sera nécessaire pour améliorer leur rendement d'émission et réduire la largeur à mi-hauteur de leur pic d'émission. En particulier, la qualité de l'interface supérieure entre le puits et la barrière de GaAs devra être optimisée.

b) Photoluminescence à 12 K et en température

▪ Photoluminescence à 12 K

La plupart des puits quantiques élaborés ont été caractérisés en photoluminescence à 12 K.

Pour une série de puits quantiques épitaxiés à 580°C, la Figure 75 compare les spectres de PL obtenus à 300 K (Figure 75a) et à 12 K (Figure 75b).

Les spectres de PL à 300 K de ces puits ont déjà été décrits dans le paragraphe a) (« Influence du flux de diborane »). Les spectres de PL à 12 K ont été réalisés avec une densité de puissance d'excitation fixée à 40 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour chaque puits, les spectres à 12 K ont été acquis dans la même zone que les spectres à 300 K (au centre de l'échantillon), pour s'affranchir des variations de composition observées le long des échantillons. Les teneurs en bore de ces puits sont estimées à 0,85 % (R3-804a), 0,7 % (R3-804b) et 1,1 % (R3-805a). Leur teneur en indium (y) varie comme suit : $y(\text{R3-804a}) > y(\text{R3-804b}) > y(\text{R3-805a})$. Sur les spectres de PL à 300 K (Figure 75a), la réduction de la teneur en indium des puits se traduit par un blueshift de la transition E_1H_1 .

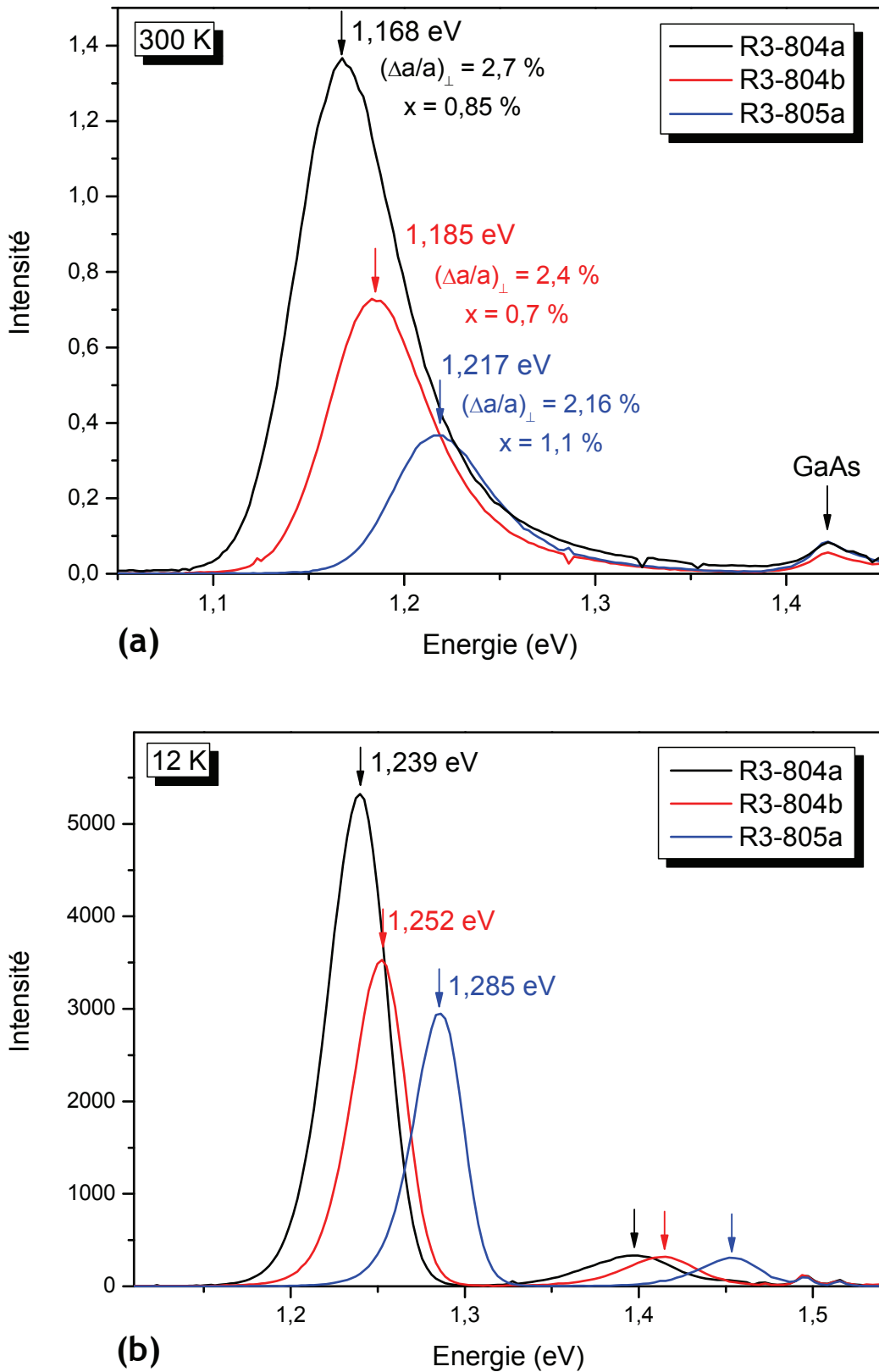


Figure 75 : Comparaison des spectres de PL réalisés à 300 K (a) et à 12 K (b) pour des puits quantiques de $B_xIn_yGa_{1-x-y}As/GaAs$ élaborés à 580 °C

Par ailleurs, la Figure 76 présente les spectres de PL à 12 K obtenus pour une série de puits élaborés à différentes températures ($520^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 580^{\circ}\text{C}$), avec un $X_v(\text{B})$ fixé à 19 %. Les spectres de PL à 300 K de ces puits ont été présentés sur la Figure 73. On rappellera que la teneur en indium des puits augmente avec la diminution de T_g .

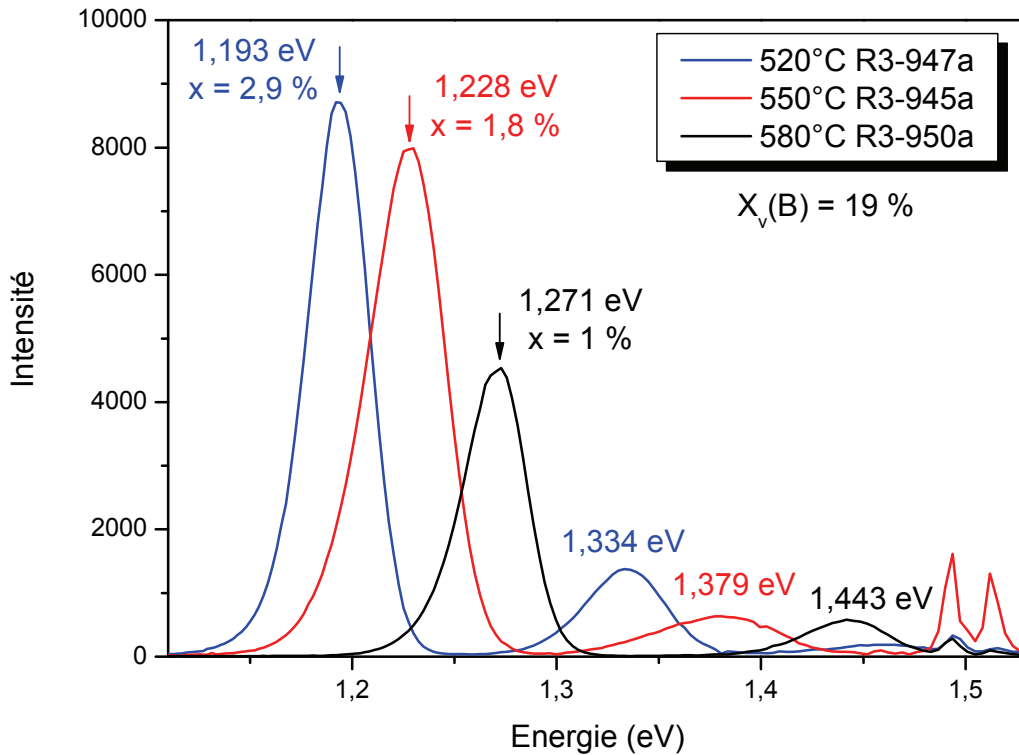


Figure 76 : Spectres de PL à 12 K pour des puits quantiques de $\text{B}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}/\text{GaAs}$ élaborés à différentes températures, avec un $X_v(\text{B})$ de 19 %. La densité de puissance d'excitation était fixée à $40 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les spectres de PL à 300 K de ces puits ont été présentés sur la Figure 73

Sur l'ensemble des spectres de PL à 12 K, outre les émissions à 1,497 et 1,516 eV issues de GaAs, on observe systématiquement deux émissions spécifiques aux puits quantiques de BInGaAs/GaAs : une émission qui domine le spectre (émission principale) et une émission secondaire, moins intense, à plus haute énergie.

Caractéristiques de l'émission principale à 12 K

- La variation de la teneur en indium des puits induit un décalage en énergie de leur émission principale à 12 K, similaire au décalage observé en PL à 300 K (voir la Figure 75a et la Figure 75b).

- Pour les différents puits quantiques, cette émission principale émerge 50 à 70 meV au-dessus de l'émission de PL à 300 K. Cet écart est assez nettement inférieur à la variation attendue de l'énergie de bande interdite de BInGaAs dans cette gamme de températures. A titre de comparaison, le décalage en énergie de l'émission de PL de puits quantiques d'InGaAs/GaAs entre 10 et 300 K est typiquement de 80-90 meV [Pinault - 01].

- Par ailleurs, le pic de PL principal présente une forme dissymétrique caractérisée par une décroissance abrupte de l'intensité à haute énergie et une décroissance progressive à basse énergie. Sur l'ensemble des puits quantiques analysés, sa largeur à mi-hauteur varie entre 26 et 43 meV.

- On notera également que l'émission des puits à 12 K est beaucoup plus intense que leur émission à 300 K. En outre, les intensités de PL à 12 K apparaissent plus homogènes, d'un puits à l'autre, que les intensités de PL à 300 K. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour la série de puits épitaxiés à différentes températures (comparer la Figure 76 et la Figure 73). Cela suggère que la luminescence des puits à basse température est moins sensible à leur teneur en bore, *i.e.* aux défauts non-radiatifs associés à l'incorporation du bore.

↳ **Les caractéristiques de l'émission de PL principale montrent qu'elle ne correspond pas à une transition E_1H_1 excitonique classique**, contrairement à l'émission typiquement observée, à basse température, pour des puits quantiques d'InGaAs/GaAs. **L'écart réduit entre les énergies d'émission à 12 K et à 300 K montre que la luminescence à 12 K met en jeu des états situés quelques dizaines de meV sous E_1H_1 .**

↳ Par ailleurs, la forme dissymétrique de cette émission rappelle celle du pic de PL à basse température obtenu pour des couches épaisses de (In)GaAsN ou des puits quantiques de (In)GaAsN/GaAs [Buyanova - 99, Grenouillet - 02]. Pour ces nitrures, l'émission de PL à basse température a été attribuée à la recombinaison d'excitons localisés, piégés par des fluctuations locales de l'énergie des bords de bandes. De telles fluctuations génèrent, en effet, des puits de potentiel. Les excitons y sont piégés car leur énergie thermique est insuffisante pour leur permettre de franchir la barrière de potentiel correspondante. La forme de la partie « basse énergie » du pic traduit alors la distribution en énergie des états

localisés associés à ces puits de potentiel. La localisation des excitons à basse température dans les puits quantiques d'InGaAsN/GaAs se traduit aussi par une émission de PL beaucoup plus intense qu'à température ambiante [Grenouillet - 00], à l'image de ce que nous avons observé pour nos puits.

Ces différentes observations suggèrent donc que l'émission principale à 12 K de nos puits quantiques pourrait être liée à de tels états localisés, situés sous E_1H_1 .

Emission secondaire

Elle est observée à plus haute énergie que l'émission principale issue du puits de BInGaAs. Ainsi, l'écart entre les énergies des deux transitions atteint 140 à 170 meV suivant le puits quantique analysé. Comme l'émission principale, l'émission secondaire se décale en énergie lorsque la teneur en indium des puits varie.

Sa position en énergie par rapport à la transition principale suggère qu'elle provient d'une région dans laquelle la teneur en indium est fortement réduite par rapport à sa valeur moyenne au sein du puits quantique.

Pour le puits quantique R3-804a, nous avons vu que des analyses MET avaient mis en évidence la formation, entre le puits et la cap de GaAs, d'une couche interfaciale beaucoup moins riche en indium que le puits. En toute logique, nous attribuons l'émission secondaire observée pour ce puits (voir la Figure 75b) à une luminescence issue de cette couche interfaciale. Le fait que cette émission secondaire soit observée pour l'ensemble des échantillons analysés suggère donc que la formation de cette couche interfaciale est une caractéristique commune de nos puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

▪ Etude à 12 K en fonction de la puissance d'excitation

Afin d'analyser plus en profondeur la nature de l'émission principale de nos puits quantiques à basse température, nous avons réalisé des études de PL à 12 K en fonction de la puissance d'excitation. L'objectif était de rechercher des indices complémentaires permettant de confirmer l'hypothèse d'une localisation spatiale des excitons.

La Figure 77 présente les résultats d'une étude conduite sur le puits quantique R3-804a. Nous avons balayé des densités de puissance d'excitation comprises entre $0,04$ et 40 W.cm^{-2} . On notera que des tendances similaires ont été observées pour les différents puits quantiques analysés, de teneurs en bore et en indium diverses. Dans nos commentaires, nous nous focaliserons sur l'émission principale du puits de BInGaAs.

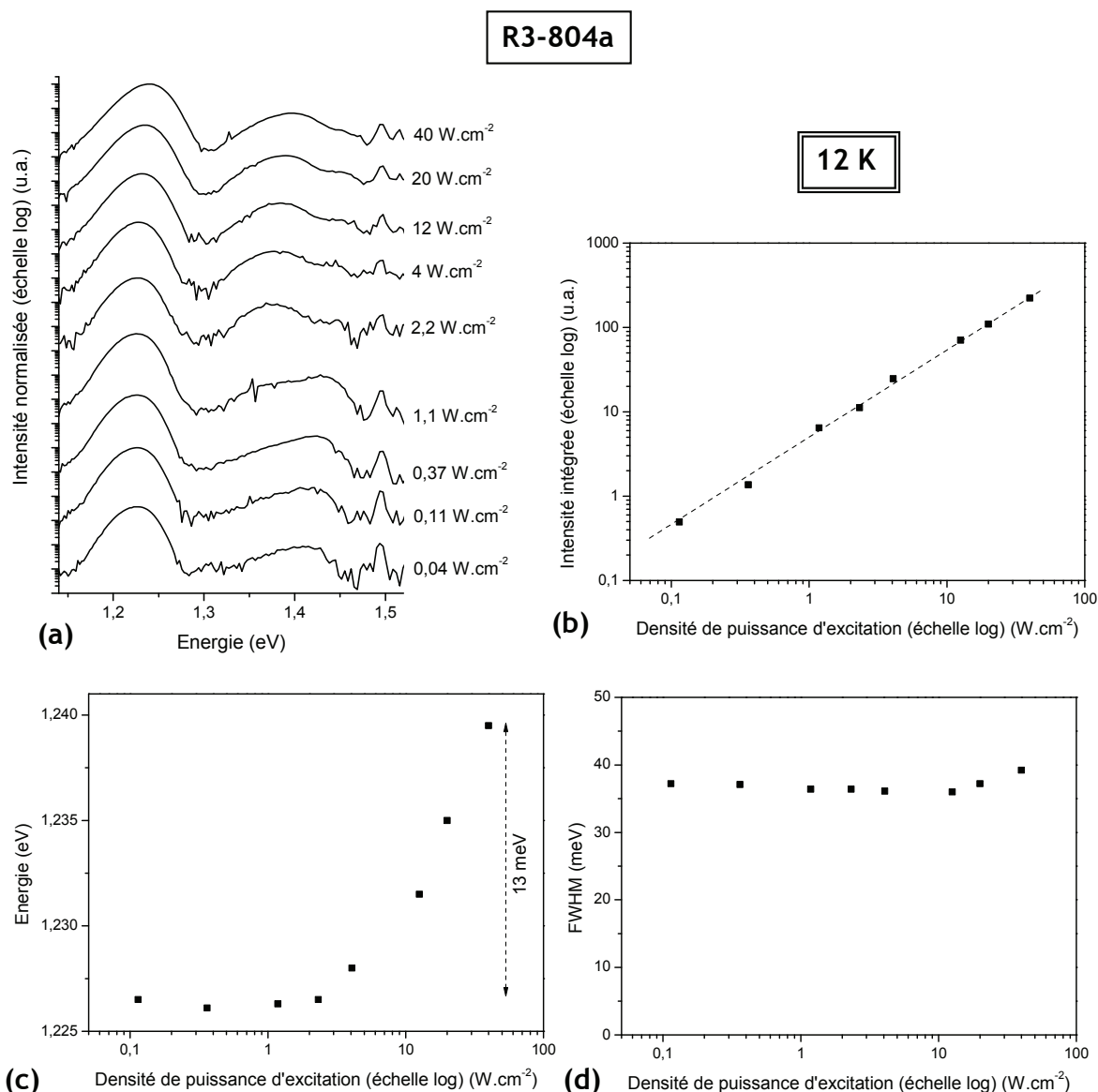


Figure 77 : Etude des caractéristiques de PL à 12 K du puits quantique R3-804a en fonction de la puissance d'excitation. Spectres de PL à 12 K (a) et évolutions en fonction de la densité de puissance d'excitation de l'intensité intégrée (b), de l'énergie (c) et de la FWHM (d) de l'émission principale. Ce puits a été élaboré à 580°C et contient $0,85\%$ de bore.

- La Figure 77a montre, en échelle semi-logarithmique, les spectres de PL obtenus aux différentes puissances d'excitation. On peut noter que la forme dissymétrique du pic principal, décrite précédemment, est observée quelle que soit la puissance d'excitation.

On remarque aussi que, aux faibles puissances d'excitation, l'émission secondaire attribuée à la couche interfaciale n'est plus résolue. Elle est masquée par l'émergence vers 1,42 - 1,45 eV d'une émission issue du buffer de GaAs, mise en évidence lors de l'étude de PL préliminaire (voir le paragraphe III.1.).

- L'intensité intégrée du pic principal varie linéairement en fonction de la densité de puissance d'excitation (Figure 77b). Par ailleurs, la Figure 77c montre que, au-delà d'un certain seuil, l'augmentation de la puissance d'excitation induit un léger blueshift de ce pic. Le décalage est de 13 meV pour des densités de puissance variant de 2 à 40 W.cm⁻², soit environ 10 meV/décade.

- Enfin, on observe que la largeur à mi-hauteur du pic ne varie pas significativement avec la puissance d'excitation.

↳ **Le blueshift du pic principal observé avec l'augmentation de la puissance d'excitation est un indice supplémentaire qui tend à valider l'hypothèse d'une localisation des excitons à basse température.** En effet, pour les nitrures (In)GaAsN/GaAs, un phénomène similaire a été mis en évidence et a été relié au remplissage progressif - des plus profonds aux moins profonds - des états localisés formés par les fluctuations de l'énergie des bords de bandes [Grenouillet - 02].

Pour confirmer notre hypothèse, une dernière étape a été d'essayer de mettre en évidence le processus de délocalisation des excitons avec l'augmentation de la température de l'échantillon. Pour cela, nous avons réalisé des études en fonction de la température.

▪ Etudes de photoluminescence en fonction de la température

Des études de PL en température, entre 12 et 300 K, ont été réalisées sur différents puits quantiques élaborés à 580°C. Dans ce paragraphe, nous nous focaliserons plus particulièrement sur l'étude conduite sur le puits quantique R3-805a, de teneur en bore estimée à 1,1 %. Les résultats de cette étude, réalisée avec une densité de puissance d'excitation fixée à 40 W.cm⁻², sont présentés sur la Figure 78. Des tendances analogues ont été observées pour les autres puits quantiques analysés. A titre indicatif, la Figure 79 montre les résultats de l'étude en température menée sur le puits quantique R3-804a, avec une densité de puissance d'excitation fixée à 4 W.cm⁻². Dans nos commentaires, nous nous intéresserons uniquement au pic de PL principal.

- La Figure 78a présente les spectres de PL obtenus en fonction de la température de mesure. Pour plus de lisibilité, seule une partie des spectres expérimentaux a été représentée.

Sur cette figure, on note une évolution de la forme du pic principal avec l'augmentation de la température. A basse température ($T < 70$ K ; **domaine I**), on retrouve la forme dissymétrique caractérisée par une décroissance lente de l'intensité à basse énergie, décrite précédemment sur les spectres de PL à 12 K. A haute température ($T > 100$ K ; **domaine III**), la dissymétrie du pic s'inverse. Dans la gamme de températures intermédiaire (**domaine II**), le pic de PL présente une forme quasi-symétrique.

- La Figure 78b montre l'évolution de l'énergie de l'émission principale du puits quantique en fonction de la température. On retrouve, sur cette figure, l'écart réduit entre les énergies d'émission à 12 K (1,283 eV) et à 300 K (1,218 eV) que nous avons discuté précédemment. Cet écart est ici de 65 meV (60 meV pour le puits quantique R3-804a). Ce faible écart est associé à une évolution inhabituelle de l'énergie d'émission avec la température. On remarque en effet que l'énergie d'émission décroît régulièrement entre 12 et 55 K (domaine I), puis qu'elle se stabilise quasiment dans le domaine II. Enfin, à plus haute température (domaine III), l'énergie d'émission décroît à nouveau de façon régulière.

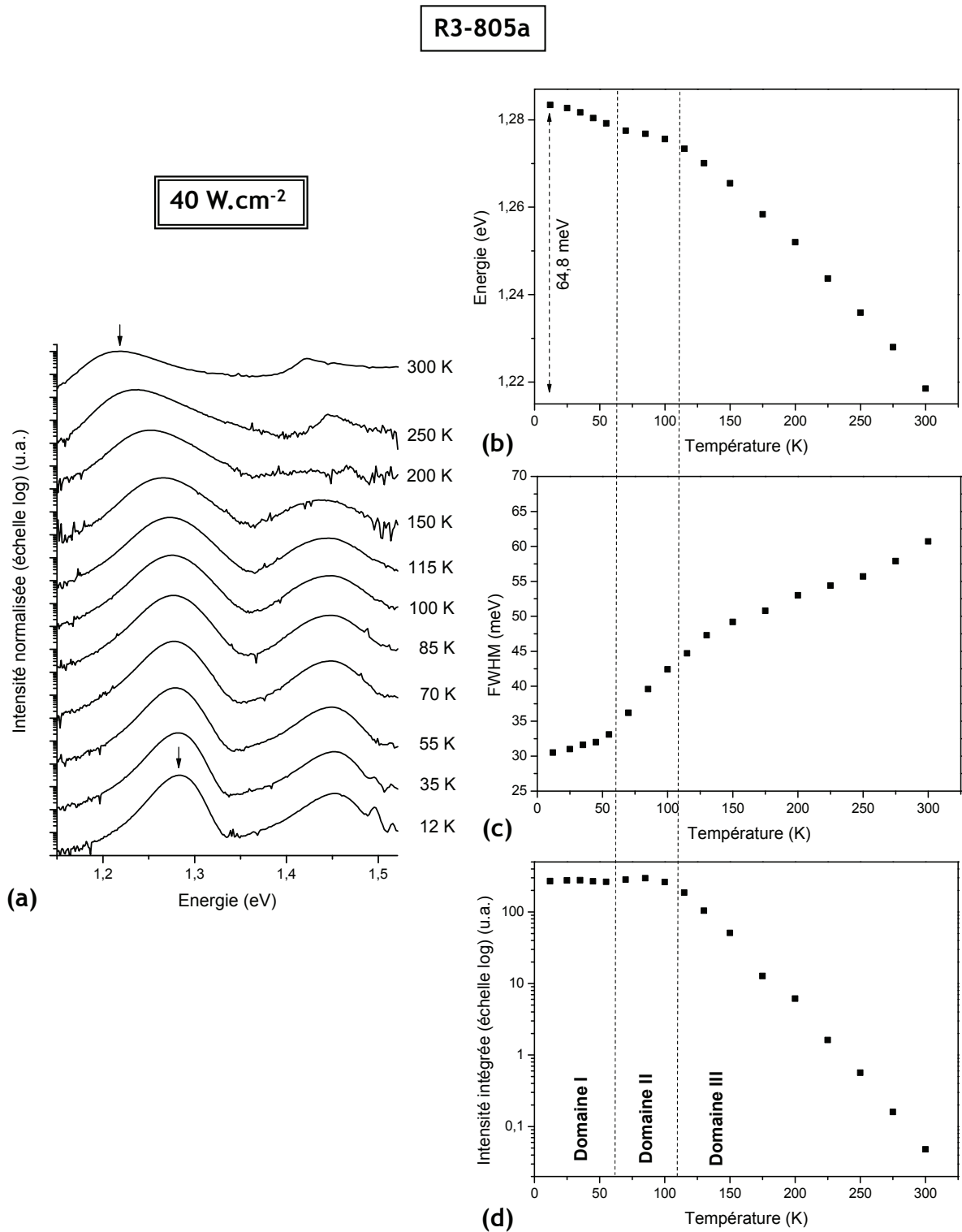


Figure 78 : Etude de PL en température réalisée sur le puits quantique R3-805a, pour une densité de puissance d'excitation fixée à 40 W.cm^{-2} . Spectres de PL obtenus (a) et évolutions en fonction de la température de l'énergie du pic de PL principal (b), de sa FWHM (c) et de son intensité intégrée (d). Ce puits a été élaboré à 580°C et contient 1,1 % de bore.

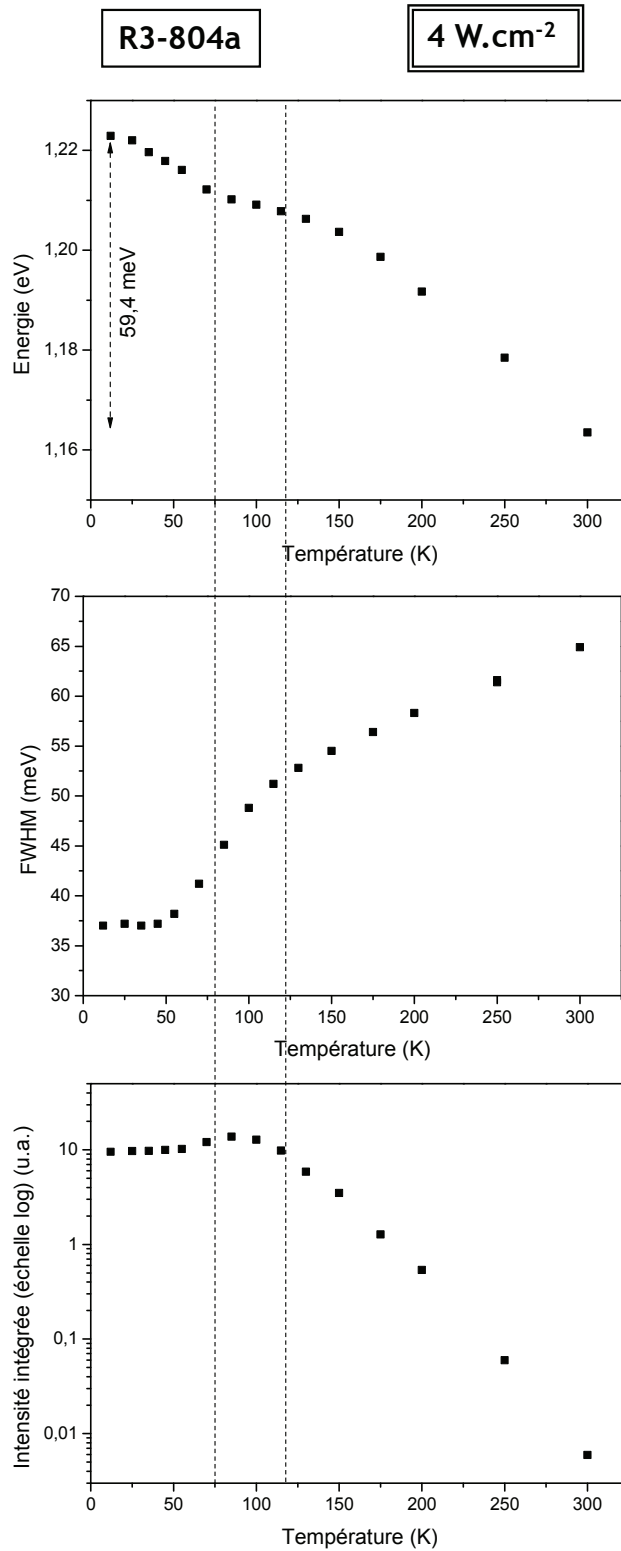


Figure 79 : Etude de PL en température réalisée sur le puits quantique R3-804a, pour une densité de puissance d'excitation fixée à 4 W.cm⁻². Evolutions en fonction de la température de l'énergie du pic de PL principal (a), de sa FWHM (b) et de son intensité intégrée (c). Ce puits a été élaboré à 580 °C et contient 0,85 % de bore.

- Par ailleurs, l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de PL principal est décrite sur la Figure 78c. La FWHM augmente très faiblement avec la température dans le domaine I. En revanche, une augmentation brutale est mise en évidence dans le domaine II. Enfin, à haute température (domaine III), la FWHM continue à augmenter, mais plus lentement.

- Enfin, la Figure 78d représente l'évolution de l'intensité intégrée de l'émission principale en fonction de la température. Cette évolution apparaît complexe. L'intensité intégrée est quasiment stable dans le domaine I, puis elle augmente légèrement dans le domaine II, avant de diminuer très fortement dans le domaine III. Ainsi, l'intensité intégrée chute de presque 4 ordres de grandeur entre les basses températures ($T \leq 100$ K) et 300 K. Nous avons vu précédemment que le fort écart entre les intensités de PL à 12 K et à 300 K était une caractéristique générale de nos puits.

↳ Sur la base de ces études en température et de la discussion développée dans les paragraphes précédents, nous attribuons l'émission de PL à basse température (domaine I) à la recombinaison d'excitons localisés, piégés dans des puits de potentiel.

↳ Avec l'augmentation de la température, les excitons acquièrent une énergie thermique de plus en plus élevée qui leur permet progressivement de se dépiéger. Ce processus commence par les excitons piégés sur les états localisés les moins profonds. Cette délocalisation des excitons entraîne l'émergence progressive d'une émission associée à la transition E_1H_1 « classique », à plus haute énergie que l'émission issue des excitons localisés. Dans le domaine II, nous pensons que l'émission de PL principale provient de la superposition des deux types de transition : la recombinaison des excitons localisés et la transition E_1H_1 . Le fort élargissement du pic de PL et sa forme quasi-symétrique, mis en évidence dans le domaine II, peuvent s'expliquer par cette double contribution (non résolue).

↳ A haute température (domaine III), la délocalisation des excitons est complète. L'émission de PL correspond alors à la transition E_1H_1 « classique ».

Deux observations expérimentales restent encore à interpréter :

- Dans le domaine de température intermédiaire (domaine II), nous avons constaté que l'énergie du pic de PL demeure quasi-constante. Or, un comportement différent a été rapporté pour les puits quantiques de (In)GaAsN/GaAs [Grenouillet - 02, Shirakata - 03] et pour d'autres matériaux, comme Ga_{0,5}In_{0,5}P [Driessen - 93] ou Al_{0,48}In_{0,52}As [Olsthoorn - 93], dans lesquels une localisation des excitons s'est manifestée à basse température. Pour ces alliages, une augmentation de l'énergie d'émission avec la température a systématiquement été observée aux températures intermédiaires, reliée à l'émergence de l'émission issue des états délocalisés. Il en résultait une forme caractéristique de la courbe $E_{PL} = f(T)$, dite en S-inversé. L'absence d'un tel phénomène pour nos puits de BInGaAs/GaAs reste à éclaircir.

- La forme complexe de la courbe d'évolution de l'intensité intégrée du pic de PL avec la température n'est pas encore comprise. Elle est très différente de celle obtenue pour des puits quantiques de (In)GaAsN/GaAs [Grenouillet - 00]. En effet, pour ces derniers, une diminution continue de l'intensité de PL a été observée avec l'augmentation de la température. En outre, la chute d'intensité était particulièrement prononcée dans le domaine des basses températures alors que, pour nos puits, l'intensité y est au contraire quasiment constante.

↳ Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques de la Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie), **des études sont en cours pour essayer de modéliser l'allure des courbes $E_{PL} = f(T)$ et $I_{PL} = f(T)$.**

▪ **Origine de la localisation des excitons à basse température**

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que la luminescence à basse température des puits quantiques de BInGaAs/GaAs pouvait être attribuée à la recombinaison d'excitons localisés, piégés localement dans des puits de potentiel. **Quelle pourrait être l'origine de tels puits de potentiels ?**

- A l'image des alliages (In)GaAsN pour lesquels la formation de ces puits de potentiel a été reliée à des fluctuations locales de la composition en azote [Buyanova - 99, Mair - 00, Grenouillet - 02], on pourrait les attribuer à des fluctuations locales de la teneur en indium des puits de BInGaAs. Les excitons seraient ainsi piégés dans des régions localement plus riches en indium. Ces régions pourraient se situer au cœur du puits ou à l'interface avec la « couche interfaciale ».

Pour des puits quantiques d'InGaAs/GaAs très contraints, Yu *et al.* ont mis en évidence une émission de PL à 12 K attribuée à une recombinaison d'excitons localisés [Yu - 95]. Ils ont relié cette localisation à la présence d'îlots légèrement enrichis en indium, situés à l'interface supérieure avec la cap de GaAs. La formation de ces îlots a été décrite comme une conséquence de la ségrégation de l'indium en surface du puits. Un phénomène analogue pourrait être envisagé dans nos puits de BInGaAs/GaAs.

- Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'existence de fluctuations significatives de l'épaisseur de nos puits quantiques. Nous avons vu que ces fluctuations pouvaient être responsables de l'élargissement de l'émission de PL à 300 K des puits en induisant une fluctuation de l'énergie de la transition E_1H_1 . Ces fluctuations d'épaisseur pourraient être également à l'origine de la localisation des excitons à basse température. Les excitons seraient ainsi piégés dans des régions où l'énergie de quantification des porteurs est localement plus faible, *i.e.* dans des régions où l'épaisseur du puits est plus élevée.

c) Perspectives envisagées pour l'étude et l'optimisation des propriétés optiques des puits quantiques

Une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques (Monastir) est en cours. Dans ce cadre, des études complémentaires de PL en température sont programmées sur des puits quantiques élaborés à basse température ($T_g = 520 - 550^\circ\text{C}$). Par ailleurs, comme nous l'avons déjà évoqué, des modélisations sont conduites afin d'interpréter l'allure des courbes $E_{PL} = f(T)$ et $I_{PL} = f(T)$, obtenues lors des études en température. Des études de PL résolue en temps sont également prévues, afin de réaliser une

analyse plus fine des processus de recombinaison, à basse température, des excitons localisés. Enfin, des analyses en double diffraction des rayons X à haute résolution (HR-DDX) vont être réalisées sur nos puits quantiques. Ces analyses devraient permettre de préciser leur teneur en indium ainsi que leur épaisseur.

Par ailleurs, une étude de l'influence de recuits thermiques rapides post-croissance (RTA) sur les caractéristiques de PL des puits quantiques a débuté. L'objectif de cette étude est, bien entendu, d'essayer d'améliorer le rendement d'émission de nos puits quantiques. Pour les nitrures (In)GaAsN, de tels recuits ont permis d'obtenir des gains spectaculaires d'intensité de PL [Auvray - 00]. L'efficacité potentielle de ces recuits est intimement liée à la nature des défauts non-radiatifs responsables de la médiocre luminescence des puits de BInGaAs.

Enfin, l'amélioration des caractéristiques de PL des puits passe par l'optimisation de la qualité de leur interface supérieure. Afin de limiter les fluctuations d'épaisseur des puits et donc la largeur de leur émission de PL à 300 K, il faudrait stabiliser un mode de croissance par step-flow. La désorientation de 1° des substrats de GaAs utilisés a favorisé une croissance du puits par step-bunching. Nous envisageons donc la croissance de puits quantiques de BInGaAs/GaAs sur des substrats de GaAs non désorientés.

Conclusions du chapitre 4

Nous avons épitaxié, à des températures comprises entre 500 et 640°C, des couches « épaisses » ($e \sim 150\text{-}300\text{ nm}$) de $B_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}$ en compression sur GaAs. Leur désaccord de maille perpendiculaire avec le substrat variait, suivant leur composition, entre 0,6 et 3,2 %. Leurs teneurs maximales en indium et en bore ont été estimées respectivement à environ 40 % et 4,5 %.

Contrôler la composition des couches du quaternaire BInGaAs s'est révélé bien plus complexe que pour le ternaire BGaAs. En effet, en accord avec la littérature, nos résultats suggèrent l'existence de réactions parasites prononcées entre le TMI et le diborane (ou entre leurs espèces dérivées) qui diminuent le rendement d'incorporation de l'indium. Ces réactions parasites s'accroissent avec l'augmentation de la pression partielle de diborane. Leur nature a été discutée : elles pourraient impliquer des boranes supérieurs formés, en phase gazeuse, à partir du diborane.

Néanmoins, nous avons démontré que l'utilisation de faibles températures de croissance permettait de favoriser à la fois l'incorporation de l'indium et celle du bore dans le quaternaire BInGaAs. Les basses températures sont, en outre, favorables à l'épitaxie de systèmes très contraints. Elles permettent, en effet, de repousser les épaisseurs critiques pour la relaxation plastique et pour la transition 2D-3D. C'est pourquoi nous les avons privilégiées pour l'EPVOM des puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

Afin de sélectionner des conditions de croissance favorables à l'élaboration de ces puits quantiques, nous avons également épitaxié des couches « fines » de BInGaAs, d'épaisseur comparable à celle de puits ($e \leq 10\text{ nm}$). Nous avons étudié l'évolution de leur morphologie de surface et de leur mode de croissance en fonction de leurs conditions de croissance et de leur épaisseur. Nous avons pu obtenir des couches « fines » très contraintes ($(\Delta a/a)_\perp \rightarrow 2,7\%$) ne présentant aucun signe de relaxation élastique (pas d'îlots 3D) et de rugosité RMS inférieure au nanomètre, *i.e.* compatibles avec la croissance de puits quantiques.

Pour des températures de croissance $T_g \geq 550^\circ\text{C}$, le mode de croissance adopté par ces couches est le step-bunching. A plus basse température, une croissance par germination 2D a été observée. Ainsi, nous ne sommes pas parvenus

à stabiliser le step-flow, *i.e.* le mode de croissance idéal pour minimiser la rugosité de l'interface supérieure des puits quantiques. Ceci s'explique principalement par l'utilisation de substrats assez fortement désorientés (1°) qui favorisent plutôt le développement du step-bunching.

Nous avons conduit une **étude originale** de la croissance et des propriétés optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Ces puits ont été épitaxiés à basse température ($520 \leq T_g \leq 580^\circ\text{C}$), en utilisant les conditions d'élaboration optimisées lors de l'étude des couches « fines » de BInGaAs. Les teneurs en bore et en indium maximales de ces puits avoisinent respectivement 3 % et 40 %.

L'analyse par MET, en coupe transverse, d'un puits quantique élaboré à 580°C a mis en évidence la présence, entre le puits et la barrière supérieure de GaAs, d'une « couche interfaciale » moins riche en indium que le puits. L'origine de sa formation n'est pas encore éclaircie. Cette « couche interfaciale » induit l'émergence d'une émission additionnelle sur le spectre de photoluminescence (PL) à basse température du puits quantique. Cette émission a été observée pour tous les puits quantiques qui présentaient une photoluminescence mesurable. Cela suggère donc que la formation d'une telle « couche interfaciale » est une caractéristique commune aux puits quantiques élaborés.

Par ailleurs, cette étude MET a également mis en évidence des fluctuations prononcées de l'épaisseur du puits, liées au mode de croissance adopté (le step-bunching).

Pour les puits quantiques élaborés à faible flux de diborane, nous avons pu observer une émission de PL à température ambiante, et ce, même pour des puits épitaxiés à très basse température (520°C). Nous avons néanmoins constaté une forte réduction de l'intensité de PL des puits quantiques avec l'augmentation de leur teneur en bore, effet attribué à la formation de défauts non-radiatifs au sein du puits. En outre, l'émission de PL se caractérisait par une largeur à mi-hauteur relativement élevée, attribuée principalement à des variations de la teneur en indium des puits et/ou aux fluctuations de leur épaisseur révélées par l'étude MET. Les propriétés optiques de ces puits quantiques nécessitent donc d'être optimisées. Cela passera en particulier par une amélioration de la qualité de l'interface supérieure.

La longueur d'onde d'émission maximale obtenue au cours de cette étude est de 1,15 μm . Elle correspond à un puits quantique élaboré à 520°C, d'épaisseur estimée entre 5 et 10 nm, et incorporant environ 3 % de bore. Ceci constitue un résultat encourageant quant aux potentialités du système BInGaAs/GaAs pour des applications en optoélectronique.

Enfin, nous avons mis en lumière un changement de la nature de l'émission de PL des puits quantiques suivant la température de mesure, entre 12 et 300 K. Nos résultats suggèrent que, à basse température, la photoluminescence est dominée par la recombinaison d'excitons localisés, piégés dans des puits de potentiel. L'origine de cette localisation pourrait être l'existence de fluctuations locales de la teneur en indium et/ou de l'épaisseur des puits. Avec une température croissante, une évolution est observée vers une luminescence classique dominée par la transition E_1H_1 du puits quantique.

Une collaboration avec la Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie) est en cours afin d'analyser plus finement le phénomène de localisation des excitons à basse température.

Bibliographie du chapitre 4

[Aldridge - 96]

S. Aldridge, A.J. Downs et S. Parsons, *Chemical Communications*, (1996), 2055-2056.

[Auvray - 00]

L. Auvray, H. Dumont, J. Dazord, Y. Monteil, J. Bouix et C. Bru-Chevallier, *Journal of Crystal Growth* 221, (2000), 475-480.

[Brierley - 93]

S.K. Brierley, H.T. Hendricks, W.E. Hoke, P.J. Lemonias et D.G. Weir, *Applied Physics Letters* 63, (1993), 812-814.

[Bugge - 98]

F. Bugge, U. Zeimer, M. Sato, M. Weyers et G. Trankle, *Journal of Crystal Growth* 183, (1998), 511-518.

[Buyanova - 99]

I.A. Buyanova, W.M. Chen, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar, H.P. Xin et C.W. Tu, *Applied Physics Letters* 75, (1999), 501-503.

[Cagnon - 05]

J. Cagnon, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2005).

[Chang - 05]

Y.A. Chang, H.C. Kuo, Y.H. Chang et S.C. Wang, *Applied Physics Letters* 87, (2005), 061908-1 - 061908-3.

[Choujaa - 03]

H. Choujaa, EPVOM et caractérisation d'alliages ternaires InGaAs - BGaAs. Application : Télécommunications à 1,3-1,55 μm , Rapport de DEA de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, (2003).

[Driessen - 93]

F.A.J.M. Driessen, G.J. Bauhuis, S.M. Olsthoorn et L.J. Giling, *Physical Review B* 48, (1993), 7889-7896.

[Drozdov - 03]

Y.N. Drozdov, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, M.N. Drozdov, O.I. Khrykin et V.I. Shashkin, *Semiconductors* 37, (2003), 194-199.

[Geisz - 01a]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, S. Kurtz, J.M. Olson, A.B. Swartzlander, R.C. Reedy et A.G. Norman, *Journal of Crystal Growth* 225, (2001), 372-376.

[Geisz - 01b]

J.F. Geisz, D.J. Friedman, S. Kurtz, R.C. Reedy et G. Barber, *Journal of Electronic Materials* 30, (2001), 1387-1391.

[Greenwood - 75]

N.N. Greenwood, B.S. Thomas et D.W. Walte, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, (1975), 299-304.

[Grenouillet - 00]

L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million et A. Chenevas-Paule, *Applied Physics Letters* 76, (2000), 2241-2243.

[Grenouillet - 02]

L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Baller, P. Duvaut, G. Rolland et A. Million, *Journal of Applied Physics* 91, (2002), 5902-5908.

[Gupta - 00]

V.K. Gupta, M.W. Koch, N.J. Watkins, Y. Gao et G.W. Wicks, *Journal of Electronic Materials* 29, (2000), 1387-1391.

[Hiramoto - 94]

K. Hiramoto, T. Tsuchiya, M. Sagawa et K. Uomi, *Journal of Crystal Growth* 145, (1994), 133-139.

[Ishizaki - 96]

J.Y. Ishizaki, K. Ohkuri et T. Fukui, *Japanese Journal of Applied Physics* 35, (1996), 1280-1284.

[Jorio - 94]

A. Jorio, A. Wang, M. Parenteau, C. Carlone, N.L. Rowell et S.M. Khanna, *Physical Review B* 50, (1994), 1557-1567.

[Kappers - 98]

M.J. Kappers, M.L. Warddrip et R.F. Hicks, *Journal of Crystal Growth* 191, (1998), 332-340.

[Kasu - 92]

M. Kasu et T. Fukui, *Japanese Journal of Applied Physics* 31, (1992), L864-L866.

[Kasu - 95]

M. Kasu et N. Kobayashi, *Journal of Applied Physics* 78, (1995), 3026-3035.

[Leifer - 02]

K. Leifer, P.A. Buffat, J. Cagnon, E. Kapon, A. Rudra et P.A. Stadelmann, *Journal of Crystal Growth* 237-239, (2002), 1471-1475.

[Mair - 00]

R.A. Mair, J.Y. Lin, H.X. Jiang, E.D. Jones, A.A. Allerman et S.R. Kurtz, *Applied Physics Letters* 76, (2000), 188-190.

[Martini - 01]

S. Martini, A.A. Quivy, D. Ugarte, C. Lange, W. Richter et V.E. Tokranov, *Journal of Crystal Growth* 227-228, (2001), 46-50.

[Marty - 98]

O. Marty, Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, (1998).

[Moran - 01]

M. Moran, H. Meidia, T. Fleischmann, D.J. Norris, G.J. Rees, A.G. Cullis et M. Hopkinson, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34, (2001), 1943-1946.

[Niu - 05]

Z.C. Niu, H.Q. Ni, X.H. Xu, Y.Q. Xu, Z.H. He, Q. Han et R.H. Wu, *Journal of Crystal Growth* 278, (2005), 728-733.

[Olsthoorn - 93]

S.M. Olsthoorn, F.A.J.M. Driessen, A.P.A.M. Eijkelenboom et L.J. Giling, *Journal of Applied Physics* 73, (1993), 7798-7803.

[Palma - 96]

A. Palma, E. Semprini, A. Talamo et N. Tomassini, *Materials Science and Engineering B* 37, (1996), 135-138.

[Pathak - 06]

B. Pathak, S. Pandian, N. Hosmane et E.D. Jemmis, *Journal of the American Chemical Society* 128, (2006), 10915-10922.

[Patriarche - 04]

G. Patriarche, L. Largeau, J.C. Harmand et D. Gollub, *Applied Physics Letters* 84, (2004), 203-205.

[Pautet - 95]

C. Pautet, Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, (1995).

[Pikus - 60]

G.E. Pikus et G.L. Bir, *Soviet Physics. Solid State* 1, (1960), 1502.

[Pinault - 01]

M.A. Pinault et E. Tournié, *Applied Physics Letters* 78, (2001), 1562-1564.

[Shirakata - 03]

S. Shirakata, M. Kondow et T. Kitatani, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, (2003), 1533-1537.

[Tan - 05]

H.H. Tan, P. Lever et C. Jagadish, *Journal of Crystal Growth* 274, (2005), 85-89.

[Tersoff -95]

J. Tersoff; Y.H. Phang, Z. Zhang et M.G. Lagally, *Physical Review Letters* 75, (1995), 2730-2733.

[Yu - 95]

H. Yu, C. Roberts et R. Murray, *Applied Physics Letters* 66, (1995), 2253-2255.

Conclusion

Conclusion

Nous avons élaboré, par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques, le ternaire BGaAs/GaAs, le quaternaire BInGaAs/GaAs et des puits quantiques de BInGaAs/GaAs.

Les travaux recensés dans la littérature au sujet de l'élaboration et de la caractérisation des borures B(In)GaAs/GaAs sont très restreints. Une des originalités de notre étude a été le recours systématique à l'observation de la morphologie de surface des couches par microscopie à force atomique (AFM), afin d'appréhender leur mode de croissance et de le relier aux conditions d'épitaxie. L'élaboration et l'étude des propriétés optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs constituent un autre aspect original et exploratoire de notre travail. Enfin, comparativement à la littérature, nous avons conduit une réflexion plus approfondie sur la nature des réactions chimiques parasites mises en jeu, en phase gazeuse, lors de l'EPVOM de ces borures.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'EPVOM de couches de $B_xGa_{1-x}As$ sur substrats de GaAs, de compositions en bore $x \leq 6,8 \%$, en utilisant le système de précurseurs : diborane (B_2H_6), triéthylgallium (TEG) et arsine (AsH_3). Nous avons précisé l'influence des paramètres de croissance sur la solubilité et sur le rendement d'incorporation du bore dans les couches de BGaAs, ainsi que sur leur mode de croissance.

Nous avons montré que la solubilité du bore dans les couches épitaxiales était principalement contrôlée par le rapport V/III et la température de croissance. L'utilisation de rapports V/III trop faibles ne permet pas de stabiliser l'alliage BGaAs et entraîne une séparation de phases entre la phase $B_{12}As_2$ et une phase riche en gallium. La formation de liaisons B-B, favorisée aux faibles rapports V/III, explique vraisemblablement ce phénomène. L'augmentation de la température de croissance induit également une diminution de la solubilité du bore.

L'observation de la morphologie de surface par AFM, couplée à des analyses XPS, a permis de mettre en évidence l'existence de couches de BGaAs métastables vis-à-vis de la séparation de phases. Ces dernières présentent une forte dégradation morphologique induite par un très fort enrichissement de leur surface en bore. Ce phénomène est lié à l'accommodation en surface de l'excès de bore fourni par la phase gazeuse lorsque la solubilité limite du bore en volume est atteinte. D'une façon générale, nous avons montré qu'un enrichissement en bore se manifestait presque systématiquement à la surface des couches de BGaAs. Cette tendance pourrait être due à une ségrégation de surface du bore dans ce système.

Nous avons étudié l'influence du flux de diborane, du flux de TEG, de la température d'épitaxie et du rapport V/III sur la teneur en bore des couches de BGaAs.

- Le rapport V/III n'a que peu d'influence sur l'incorporation du bore.
- La variation du flux de diborane ne modifie pas le rendement d'incorporation du bore $R(B)$. Il en résulte une augmentation linéaire de la teneur en bore des couches en fonction de la composition en bore en phase gazeuse (tant que l'on se situe sous la limite de solubilité du bore en volume).
- En revanche, l'augmentation du flux de TEG a pour conséquence une augmentation linéaire de $R(B)$. Cette tendance pourrait être reliée à l'existence d'interactions en phase gazeuse entre le diborane et l'éthylène, qui est le principal sous-produit de décomposition du TEG.
- Deux régimes d'incorporation distincts ont été mis en évidence suivant la température de dépôt mais, d'une façon générale, l'incorporation du bore est favorisée à basse température.

Cette étude met en exergue que les réactions parasites en phase gazeuse entre les précurseurs (et leurs produits de décomposition) sont le principal facteur qui limite l'incorporation du bore.

Par ailleurs, l'étude par AFM du mode de croissance des couches de BGaAs/GaAs a montré que l'augmentation du flux de diborane favorisait le développement d'une croissance par step-bunching. Il existe également une corrélation entre l'apparition du step-bunching et un fort enrichissement de la surface en bore. Nous interprétons cette tendance par la modification de la mobilité de surface des adatoms de Ga et de leurs cinétiques d'incorporation aux fronts de marches, due à la présence de bore à la surface des couches. Le bore semble ainsi exercer une influence similaire à celle d'un surfactant.

En résumé, nous avons réalisé une étude approfondie de l'influence des paramètres d'épitaxie sur la solubilité et l'incorporation du bore dans le ternaire BGaAs/GaAs. Nous avons également mis en évidence le mode de croissance de ces couches et son lien avec l'enrichissement en bore de leur surface.

Notre travail s'est prolongé par l'EPVOM du quaternaire BInGaAs sur substrat de GaAs à partir du diborane, du triméthylindium (TMI), du TEG et de l'arsine. La maîtrise de la croissance de cet alliage est apparue beaucoup plus complexe que celle de BGaAs, notamment à cause de l'existence de fortes interactions en phase gazeuse entre les précurseurs du bore et de l'indium (ou entre leurs sous-produits).

Nous avons néanmoins pu déterminer des conditions d'élaboration favorables à l'incorporation simultanée du bore et de l'indium. Nous avons montré que l'utilisation de faibles flux de diborane permettait de réduire les réactions parasites en phase gazeuse entre le TMI et B_2H_6 . Nous avons également démontré que les basses températures d'épitaxie favorisaient non seulement l'incorporation du bore mais également celle de l'indium dans l'alliage BInGaAs.

Afin de sélectionner des conditions de croissance favorables à l'élaboration de ces puits quantiques, nous avons épitaxié des couches « fines » de BInGaAs ($e \leq 10$ nm), d'épaisseur comparable à celle de puits. Nous avons étudié, par AFM, l'évolution de leur morphologie de surface et de leur mode de croissance en fonction de leurs conditions d'élaboration (flux de précurseurs, température d'épitaxie) et de leur épaisseur. Nous avons ainsi pu dégager des conditions compatibles avec l'élaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs très contraints.

En revanche, sur toute la gamme de conditions de croissance testées, nous n'avons pas pu stabiliser le step-flow qui constitue le mode de croissance optimal pour minimiser la rugosité de l'interface supérieure dans les puits quantiques. La désorientation assez forte des substrats utilisés tend, en effet, à favoriser le step-bunching, excepté à basse température où une croissance par germination 2D est observée.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés optiques de puits quantiques de BInGaAs/GaAs. Les résultats obtenus constituent l'état de l'art pour ce matériau.

Pour des puits de BInGaAs/GaAs élaborés avec de faibles flux de diborane, nous avons pu obtenir une émission de photoluminescence à température ambiante. L'incorporation de bore, à l'image de celle de l'azote dans les alliages (In)GaAsN, dégrade cependant l'intensité de PL des couches. En outre, l'émission de PL se caractérise par une largeur à mi-hauteur relativement élevée, attribuée à des variations de la teneur en indium et/ou de l'épaisseur des puits.

L'élaboration de puits quantiques à basse température a permis d'atteindre des longueurs d'onde d'émission relativement élevées : 1,15 μm , pour un puits quantique élaboré à 520°C, d'épaisseur 5 à 10 nm, et incorporant environ 3 % de bore. Ce résultat encourageant permet d'envisager l'utilisation de puits quantiques de borures BInGaAs/GaAs pour atteindre l'émission à 1,3 μm sur substrats de GaAs.

Des études de photoluminescence à basse température et en température, réalisées entre 12 et 300 K, ont montré un changement de la nature de l'émission des puits quantiques de BInGaAs/GaAs. A basse température, elle aurait pour origine la recombinaison d'excitons localisés piégés localement par des puits de potentiel. Avec l'augmentation de la température, une transition s'opère vers une luminescence classique mettant en jeu la transition E_1H_1 .

La localisation à basse température pourrait être liée à l'existence de fluctuations locales de la teneur en indium et/ou aux fluctuations de l'épaisseur des puits mis en évidence par microscopie électronique en transmission. Des caractérisations complémentaires sont en cours de réalisation, en collaboration avec la Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie), afin de réaliser une analyse plus fine de ce phénomène.

En conclusion, nous avons maîtrisé l'élaboration de puits quantiques de BInGaAs/GaAs et mis en évidence leur luminescence à température ambiante. Nous avons également réalisé une étude préliminaire de leurs propriétés optiques et mis en exergue un phénomène de localisation des excitons à basse température. Ce travail exploratoire représente une avancée importante dans la perspective de la réalisation de diodes laser émettant à 1,3 μm .

Annexes

Annexes

Détermination expérimentale du désaccord de maille par DRX

La diffraction des rayons X en réflexion sur les plans (400) permet de déterminer le désaccord de maille perpendiculaire qui existe entre la couche épitaxiale et son substrat. En différenciant la formule de Bragg pour les plans (100), le désaccord de maille perpendiculaire peut s'exprimer par la relation :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = \frac{a_{c\perp} - a_s}{a_s} = -\Delta\theta \cdot \cotan \theta \quad (\text{Equation 1})$$

où $\Delta\theta$ est l'écart angulaire entre le pic de diffraction de la couche et celui du substrat, et θ est l'angle de Bragg pour le substrat ($33,026^\circ$ pour GaAs, avec la raie $K_{\alpha 1}$ du Cu).

Pour déterminer précisément la composition des couches, la connaissance de leur état de relaxation est primordiale :

- Dans le cas d'une couche totalement relaxée : $(\Delta a/a)_{\perp} = (\Delta a/a)_{//} = (\Delta a/a)$, où $(\Delta a/a)$ est le désaccord de maille à l'équilibre (en l'absence de contrainte).

La composition d'un alliage ternaire se déduit alors directement en combinant l'équation 1 et l'expression de $(\Delta a/a)$ en fonction de la composition du matériau considéré. On rappelle que :

▪ Pour une couche d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ épitaxiée sur GaAs : $\frac{\Delta a}{a} = 0,07166y$

▪ Pour une couche de $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ épitaxiée sur GaAs : $\frac{\Delta a}{a} = -0,155x$

- En revanche, pour une couche contrainte élastiquement, il faut tenir compte de la déformation tétragonale de la maille. Ainsi, pour une couche parfaitement contrainte (sous l'épaisseur critique), le désaccord de maille à l'équilibre se déduit du désaccord de maille perpendiculaire par la relation :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = \kappa \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \times \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} \quad (\text{Equation 2})$$

Pour les couches d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ (élaborées pour des valeurs de y comprises entre 0,1 et 0,4), nous avons pris une valeur de K égale à 0,515 ce qui correspond à une composition moyenne y de 0,25. Pour les couches de $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (élaborées pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,07), nous avons pris une valeur de K égale à 0,532 ce qui correspond à une composition moyenne x de 0,03. Enfin, pour les couches de $\text{B}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}/\text{GaAs}$, leur composition en bore étant inférieure à 4 %, nous avons pris la même valeur de K que pour les couches d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$, soit $K = 0,515$. Ceci induit une erreur négligeable sur la composition des couches (inférieure à 0,05 %).

- Pour une couche partiellement relaxée, cette méthode ne permet pas la détermination précise du désaccord de maille à l'équilibre ($\Delta a/a$), mais fournit uniquement un encadrement de sa valeur. Ainsi, pour un composé ternaire, on ne peut accéder qu'à un encadrement de sa composition, dont les bornes correspondent respectivement à l'hypothèse d'une contrainte élastique parfaite ou d'une relaxation totale de la couche épitaxiale.

