



**HAL**  
open science

# Incorporation du bismuth dans GaAs - Compréhension et maîtrise par couplage de mesures en temps réel de courbure et diffraction électronique

Clara Cornille

► **To cite this version:**

Clara Cornille. Incorporation du bismuth dans GaAs - Compréhension et maîtrise par couplage de mesures en temps réel de courbure et diffraction électronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2019. Français. NNT: . tel-02907961

**HAL Id: tel-02907961**

**<https://laas.hal.science/tel-02907961>**

Submitted on 28 Jul 2020

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

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



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Clara CORNILLE**

Le 17 décembre 2019

**Incorporation du bismuth dans GaAs - Compréhension et maîtrise  
par couplage de mesures en temps réel de courbure et diffraction  
électronique**

---

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :  
du système au nanosystème**

Spécialité : **Photonique et Systèmes Optoélectronique**

Unité de recherche :

**LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes**

Thèse dirigée par

**Chantal FONTAINE et Filadelfo CRISTIANO**

Jury

**M. Philippe VENNEGUES**, Rapporteur

**M. Xavier WALLART**, Rapporteur

**M. Jean-Baptiste RODRIGUEZ**, Examinateur

**Mme Hélène CARRERE**, Examinatrice

**Mme Isabelle BERBEZIER**, Examinatrice

**M. Alain LE CORRE**, Examinateur

**Mme Chantal FONTAINE**, Directrice de thèse

**M. Filadelfo CRISTIANO**, Co-directeur de thèse



# **Incorporation du bismuth dans GaAs – Compréhension et maîtrise par couplage de mesures en temps réel de courbure et diffraction électronique**

**Présentée et soutenue par Clara CORNILLE**

**Délivré par l'Université Toulouse 3 – Paul Sabatier**

---

**Ecole Doctorale : GEET – Génie Electrique Electronique et  
Télécommunications : du système au nanosystème**

**Spécialité : Photonique et Systèmes Optoélectronique**

**Unité de recherche : LAAS – Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des  
Systèmes**

**Thèse dirigée par Chantal FONTAINE et Filadelfo CRITIANO**

---

## **Jury**

**M. Philippe VENNEGUES**, Ingénieur de recherche CNRS, CHREA, Rapporteur

**M. Xavier WALLART**, Directeur de recherche CNRS, IEMN, Rapporteur

**M. Jean-Baptiste RODRIGUEZ**, Chargé de recherche CNRS, IES, Examineur

**M. Alain LE CORRE**, Professeur, Institut FOTON-INSA de Rennes, Examineur

**Mme Hélène CARRERE**, Maître de conférences, LPCNO-INSA de Toulouse, Examinatrice

**Mme Isabelle BERBEZIER**, Directrice de recherche CNRS, IM2NP, Présidente du jury

**Mme Chantal FONTAINE**, Directrice de recherche CNRS, LAAS, Directrice de thèse

**M. Filadelfo CRISTIANO**, Directeur de recherche CNRS, LAAS, Co-directeur de thèse



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Vénègues, et Xavier Wallart, rapporteurs de mes travaux de thèse, ainsi que Jean-Baptiste Rodriguez, Hélène Carrere, et Alain Le Corre pour avoir évalué mes travaux de thèse et enfin Isabelle Berbezier pour avoir présidé ma soutenance. Je les remercie également pour les améliorations qu'ils ont pu apporter à mon manuscrit.

Un immense merci à ma directrice de thèse Chantal Fontaine, avec qui j'ai pu explorer le monde de l'épitaxie par jets moléculaires, ainsi que de nombreuses autres techniques de caractérisation des matériaux. Je lui suis également très reconnaissante d'avoir éveillé ma curiosité scientifique, de m'avoir encadrée et soutenue tout au long de ces trois années. Enfin, je la remercie pour sa patience et ses vastes connaissances qu'elle a pu me transmettre, ainsi que pour l'attention et les corrections qu'elle a pu apporter à mon manuscrit.

Je tiens également à remercier chaleureusement mon co-directeur de thèse, Fuccio Cristiano, avec qui j'ai pu découvrir le vaste domaine de la microscopie électronique à transmission.

Alexandre Arnoult, ingénieur de recherche en épitaxie, pour son aide précieuse tout au long de ces trois années, ainsi pour tous ses conseils scientifiques très pertinents qui m'ont permis d'obtenir la rigueur scientifique.

Merci également à Quentin Gravelier, pour m'avoir aidé pendant ces trois années, pour nos discussions devant le bâti d'épitaxie (en musique). Je souhaite aussi remercier Benjamin Reig, pour toute son aide, ainsi que Laurent Mazon et l'ensemble de l'équipe TEAM.

Je voudrais également remercier l'équipe PHOTO pour m'avoir accueillie en son sein pendant mes travaux de thèse, ainsi que pour leurs conseils. Et en particulier Inès Massiot, chargée de recherche au CNRS, qui a été ma grande « sœur de recherche » pendant ces trois années, pour toutes nos discussions et tous les bons moments partagés. Fufu et la calle sèche se souviendront de nous. Également, tous les doctorants et les post doctorants de l'équipe, Léopold, Sylvain P, Ludovic, Sylvain A, Clément, Kevin, Ivan, Oleksander, Antoine, Maxime pour les discussions, les conseils et les soirées passées.

Je souhaite également exprimer ma gratitude aux chercheurs avec lesquels j'ai collaborés, en particulier Adnen Mlayah (LAAS/CEMES) qui m'a éveillée à la spectroscopie Raman, Hélène Carrère (LPCNO-INSA), pour son aide spectroscopie de photoluminescence, Michel Giran et Walter Escoffier (LNCMI) pour des mesures de Shubnikov de Haas, ainsi que Basilio Garcia Carretero (Université Autonome de Madrid), pour ses mesures de RBS. Mes remerciements également à Armel Descamps-Mandine pour m'avoir formé à la microscopie électronique à transmission au centre de Microcaractérisation Raimond Castaing. Merci également à toutes les personnes du LAAS avec lesquelles j'ai pu interagir au cours de ces trois ans.

J'en profite par la même occasion pour remercier toutes les personnes qui ont été à mes côtés, en commençant par Nicolas, qui a été présent du début à la fin, Andréa, pour toutes nos soirées de boulot au labo qui nous ont rapprochées, Marion, Luca, Adrien, Ségolène, Anaïs, Benjamin, Adrien, Baptiste, Jérémy, Baptiste, Jérôme, Ali, Asma, Christophe, Lyne, Dima, Douglas, Guillaume, Julien, Nabil, Sai et tous les autres pour ces trois superbes années à vos côtés, pour m'avoir supportée et avoir supporté mes blagues (un vrai défi !). Merci pour votre patience et surtout, merci pour tous ces souvenirs. Ce fut trois superbes années en votre compagnie.

J'en profite aussi pour lancer un énorme merci à l'équipe de Volley-Ball loisirs de Ramonville, et en particulier José, Osman, Damien, Daniel, Alvin, Tiziana, Benoit, Charline, Manue, Estelle, Heia, Jean, Jérôme (qui m'a supporté deux fois plus), Josselin, José, Laetitia, Mara, Mathilde (dit Mathou), Océane, Pierrick, Ruddy, Allison, Thomas, Youssef, et tous les autres, merci pour votre bonne humeur, nos supers matchs et, surtout, l'ambiance sans égale de l'équipe.

Enfin, je voudrais terminer en remerciant mes parents et mon frère Pierre, pour leur soutien au cours de ces trois années. Et je ne pourrais oublier de mentionner Camille (plus de 10ans de superbe amitié, et ce malgré les différentes distances, Waouh merci pour tout ce courage), Sibylle (même si tu es un peu loin), Nathalie (nos très longues conversations toujours aussi géniales), Marie-Noëlle (spéciale dédicace à ma future partenaire de road trip) et tous mes amis Marseillais pour avoir été là, et juste d'être vous (vous êtes géniaux).

Pour terminer (vraiment cette fois) je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai croisées au long de ces trois années, et que dans ma maladresse je n'ai pas citées ici.

A vous tous, merci, vous m'avez permis de me construire, de grandir, tant scientifiquement que personnellement, et de devenir la personne que je suis aujourd'hui. Je vous dois à tous beaucoup et je ne le dis sûrement pas assez mais MERCI POUR TOUT. Je vous souhaite le meilleur pour la suite, et j'ai hâte de vous recroiser aux détours de nouvelles aventures.







# Table des matières

Table des matières .....	1
Introduction Générale .....	3
Partie A – Introduction aux alliages GaAsBi .....	7
A-1 Présentation et intérêt applicatif des alliages GaAsBi .....	9
A-1-1 Propriétés structurales .....	9
A-1-2 – Structure de bande des alliages GaAsBi .....	11
A-2 Propriétés structurales d’une couche contrainte .....	16
A-2-1 Déformation d’une couche désaccordée .....	16
A-2-2 Relaxation des contraintes .....	19
A-3 Reconstruction de surface .....	22
A-4 Mécanismes de croissance .....	26
A-4-1 Mécanismes de surface .....	26
A-5 Conclusion .....	31
Partie B – Croissance et Caractérisation .....	33
B-1 Epitaxie par jets moléculaires .....	35
B-1-1 Principe .....	35
B-1-2 Bâti d’épitaxie .....	36
B-1-3 Déroulement type d’une épitaxie .....	41
B-2 Caractérisations in situ de l’épitaxie .....	49
B-2-1 Mesure de la température du substrat .....	49
B-2-2 Diffusion optique .....	50
B-2-3 Diffraction d’électrons en incidence rasante .....	51
B-2-4 Contrôle in situ par mesure de courbure .....	53
B-2-5 Conclusion .....	59
B-3 Technique de caractérisation ex-situ .....	59
B-3-1 – Diffraction des rayons X .....	59
B-3-2 Microscopie électronique en Transmission .....	62
B-3-3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford .....	66
Partie C – Influence des conditions de croissance des alliages GaAsBi sur la reconstruction de surface et l’incorporation du bismuth – Contrôle par couplage des techniques in-situ .....	69
C-1 Introduction .....	71
C-1-1 Procédure expérimentale .....	71
C-2 Influence du rapport atomique As/Ga .....	75
C-2-1 Etat de l’art .....	76
C-2-2 Résultats expérimentaux .....	80

C-3 Influence de la température du substrat .....	85
C-3-1 Etat de l'art .....	86
C-3-2 Résultats expérimentaux.....	89
C-4 Influence de l'intensité du flux de bismuth .....	95
C-4-1 Etat de l'art .....	96
C-4-2 Résultats expérimentaux.....	101
C-5 Influence de la vitesse de croissance .....	108
C-5-1 Etat de l'art .....	108
C-5-2 Résultats expérimentaux.....	110
C-6 Conclusion .....	120
D – Validation, bilan et perspectives de l'épitaxie des alliages GaAsBi contrôlée en temps réel .....	121
D-1 Validation de la démarche expérimentale .....	123
D-1-1 Optimisation de la croissance .....	137
D-2 Bilan des résultats expérimentaux .....	144
D-2-1 Le transitoire de départ .....	145
D-2-2 Les reconstructions en croissance .....	149
Conclusion Générale .....	153
Liste des acronymes .....	159
Bibliographie.....	161

## **Introduction Générale**





Au cours de ces dernières décennies, l'optoélectronique a suivi une évolution dynamique, devant s'adapter constamment aux besoins nouveaux de son marché. Les semi-conducteurs se trouvent au cœur de cette problématique. De nouveaux matériaux, présentant des propriétés électroniques leur permettant d'étendre les gammes spectrales existantes, avec des performances exigeantes sur les composants, sont toujours proposés. Dans ce cadre, la filière GaAs présente des alliages semiconducteurs III-V à gap direct qui permettent de couvrir le très proche infra-rouge est très active. Etendre sa pénétration dans l'infra-rouge est toujours un verrou qui ouvrirait de nombreuses applications.

Le bismuth, est un élément non radioactif et non toxique qui fut découvert par Claude François Jeoffroy en 1753. C'est le dernier élément de la colonne V du tableau périodique, qui possède donc des propriétés physico-chimiques différentes de celles des autres atomes du groupe V. L'alliage binaire GaBi n'a jamais été synthétisé et serait d'après les calculs semi-métallique. Mais le fait qu'il soit un élément V a intéressé la communauté de l'optoélectronique qui a pressenti que son insertion dans les semiconducteurs III-V existants conduirait, si elle était faisable, à des alliages aux propriétés singulières. Les premières publications de démonstration de l'épitaxie d'un de ces alliages, GaAsBi, date environ des années 2000. Leurs conditions d'élaboration sur substrat GaAs sont très particulières, du fait que ce sont des « alliages à fort désaccord de maille » (HMA en anglais pour highly mismatched alloys).

Très vite, il a été montré que ces nouveaux alliages GaAsBi et dérivés présentent des propriétés électroniques singulières, de fort potentiel applicatif. Ils ouvrent une très large ingénierie de structure de bande, en modifiant principalement la bande de valence de la matrice. L'énergie de son maximum augmente avec l'incorporation de bismuth dans la couche poussant le gap dans l'infra-rouge et entraînant une augmentation du couplage spin-orbite, ce qui devrait permettre de diminuer, voire annuler, les pertes non radiatives par effet Auger.

Leurs propriétés adressent donc un panel très large d'applications pour la filière GaAs telles que l'optoélectronique avec les lasers à 1,3 $\mu$ m, le photovoltaïque, qui serait preneuse d'absorbeurs à 1eV efficaces, et la spintronique.

Cependant, l'élaboration de ces alliages III-V représente un défi. Le bismuth présentant des propriétés physico-chimiques très différentes de celles du GaAs, son incorporation est délicate. Les alliages formés, GaAsBi, font en effet partie des composés III-V à fort désaccord de maille (11% maximum environ), et l'incorporation du bismuth s'avère très sensible aux conditions utilisées pour son épitaxie.

Leur élaboration peut se faire en MOVPE (Epitaxie en Phase Vapeur aux Organométalliques) ou en épitaxie par jets moléculaires, et des alliages de bonne qualité de luminescence ont été démontrés avec les deux techniques. Dans le cadre de ces travaux, leur croissance a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires.

Dans ce contexte très ouvert, mes travaux de thèse s'inscrivent dans la compréhension de la croissance et des mécanismes de croissance qui régissent l'épitaxie de ces alliages III-V singuliers.

Nous présenterons dans une première partie les alliages GaAsBi, avec leurs nombreux avantages et leurs propriétés uniques. Après avoir décrit leur structure cristalline, nous discuterons tout d'abord la singularité de leur structure de bande et les possibilités qu'offre la présence de bismuth dans le GaAs en termes d'ingénierie de bande. La difficulté que

représente leur croissance sera également abordée. Les conditions à respecter pour maintenir une croissance pseudomorphique sans relaxation plastique de la contrainte au sein des couches malgré l'augmentation de la concentration de bismuth sera discuté. L'ajout de bismuth pendant la croissance de GaAs est connu pour induire différentes reconstructions de surface qui présentent chacune des caractéristiques bien particulières, notamment la (2x1), qui n'a pour l'instant été observée sur aucun autre alliage III-V. L'ajout de bismuth montre également la présence d'une ségrégation en surface, rendant son incorporation dans le GaAs difficile et favorable à la formation de gouttes au sein des alliages épitaxiés.

Dans une deuxième partie, les techniques que nous avons utilisées au cours de cette thèse seront détaillées. La technique d'épitaxie par jets moléculaires sera tout d'abord présentée. De nombreux progrès ont été faits depuis son départ à la fin des années 60, en termes d'équipements, de compréhension et de maîtrise des épitaxies. Au sein du laboratoire, nous disposons d'un bâti de dernière génération, qui est couplé à plusieurs méthodes de caractérisation in situ. Les épitaxies sont réalisées en suivant en temps réel sa température (thermométrie), l'état et l'ordre de la surface du matériau en croissance (diffusion optique et diffraction électronique (RHEED)), et aussi son état de contrainte grâce à une mesure optique de courbure in-situ innovante MIC, créée au laboratoire. Les techniques ex situ de diffraction de rayons X, de microscopie à force atomique et de microscopie électronique en transmission ont également été sollicitées pour conforter les résultats originaux obtenus grâce aux techniques de suivi in-situ en étudiant les propriétés structurales des couches minces élaborées.

Une troisième partie sera consacrée aux différentes études expérimentales que nous avons menées sur la croissance et la caractérisation de ces alliages in-situ, grâce notamment au suivi de courbure original. Les résultats nouveaux obtenus grâce au couplage de cette technique et de la diffraction électronique RHEED seront présentés. Nous avons étudié exhaustivement la dépendance de l'incorporation du bismuth en fonction de la reconstruction, ceci en faisant varier tous les paramètres de croissance, et nous détaillerons ces études et les informations qu'elles apportent.

Enfin, la quatrième partie confrontera les résultats obtenus sur les fractions molaires de bismuth dans les alliages épitaxiés aux valeurs estimées par les techniques de caractérisation ex situ, diffraction de rayons X, spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, et microscopie électronique en transmission. Ces résultats complémentaires nous permettront d'établir les caractéristiques morphologiques et structurales propres à la croissance de GaAsBi.

Ces études nous permettront d'obtenir une vue compréhensive sur l'incorporation du bismuth dans une matrice GaAs et nous ferons le bilan de nos études, avant de conclure sur nos travaux et d'en envisager les perspectives.

## **Partie A – Introduction aux alliages GaAsBi**







Nous allons présenter les alliages GaAsBi. Tout d'abord, nous discuterons leur structure cristalline, leur paramètre de maille et les propriétés originales de leur structure de bande qui conditionnent les applications qui leur sont accessibles et l'intérêt de les épitaxier sur GaAs. La famille des alliages de bismures dilués III-V est large, et leur épitaxie sur d'autres substrats, InP et GaSb, ouvre aussi l'accès à de nouvelles possibilités et applications que nous évoquerons. Nous discuterons ensuite l'arrangement du cristal en surface, qui nous le verrons jouera un rôle lors de l'épitaxie de GaAsBi sur GaAs. Enfin, les mécanismes mis en jeu lors de leur croissance épitaxiale seront présentés.

## **A-1 Présentation et intérêt applicatif des alliages GaAsBi**

### **A-1-1 Propriétés structurales**

#### Structure cristalline

Le GaAs possède généralement une structure blende ( $\alpha$ -ZnS). Toutefois, une structure wurtzite ( $\beta$ -ZnS) de GaAs peut être formée à très haute température, ou lors de la fabrication de nanofils en épitaxie. Pour ce qui concerne les semiconducteurs que nous utilisons (substrat) ou ceux que nous élaborerons (couches minces), ils seront toujours de structure blende. Cette structure est composée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés de  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , un occupé par les atomes de type III et l'autre par les atomes de type V.

Le paramètre de maille du GaAs est égal à 5,65325 Å [1]

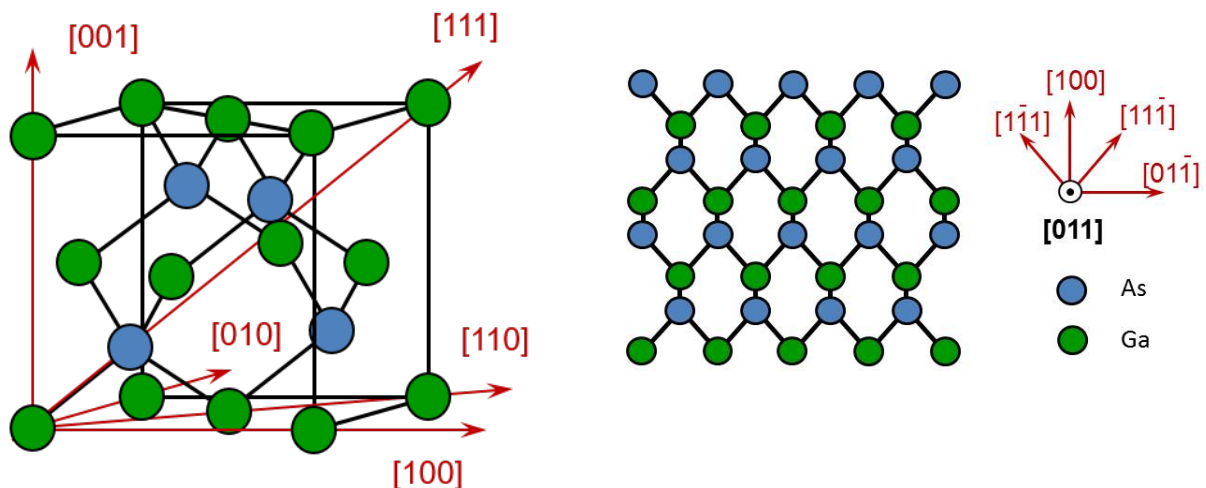


Figure A-1 : Structure blende du GaAs et sa projection sur le plan (011)

Avec une structure blende, il est possible d'associer plusieurs binaires III-V en répartissant leurs atomes III et V respectivement dans les sous-réseaux III et V du cristal blende afin de former des alliages ternaires ou quaternaires. Ces alliages auront la même structure cristalline, mais un paramètre de maille différent.

## Paramètre de maille

Le paramètre de maille d'un alliage ternaire  $AB_{1-x}C_x$  peut être déterminé à partir des paramètres de maille des deux binaires AB et AC dont il est issu. La loi de variation utilisée est généralement la loi de Végard :

$$a_{ABC} = x a_C + (1 - x) a_A + x(1 - x) b \quad (\text{A.1})$$

Cependant dans le cas des matériaux III-V, il est quelquefois nécessaire de considérer un terme de plus, qui correspond à une variation non linéaire du paramètre de maille avec la composition de l'alliage [2]. Ce terme est appelé écart à la linéarité, ou « bowing parameter ». Pour les matériaux dont l'électronégativité des éléments est très différente, comme c'est le cas pour le bismuth, l'arsenic et le gallium, l'écart à la linéarité va aussi varier avec la concentration de bismuth dans la couche. Des études théoriques permettent de calculer sa variation en fonction de la composition de l'alliage [3]. Ainsi, le GaBi est un binaire qui n'a jamais été synthétisé mais dont le paramètre de maille a été calculé ou déduit de mesures expérimentales. Les valeurs sont très dispersées, entre 6,23 Å et 6,33 Å selon les équipes de recherche [4]–[6], certainement parce que les couches ont été épitaxiées sur des substrats différents (GaAs, InP ou GaSb) et que leur composition en bismuth est différente. Dans notre cas, nous avons toujours utilisé le paramètre de maille qui a été déduit des premières mesures de diffraction de rayons X d'alliages GaAsBi/GaAs, de compositions voisines de celles que nous avons utilisées [5]. Ce paramètre de maille vaut 6,33 Å.

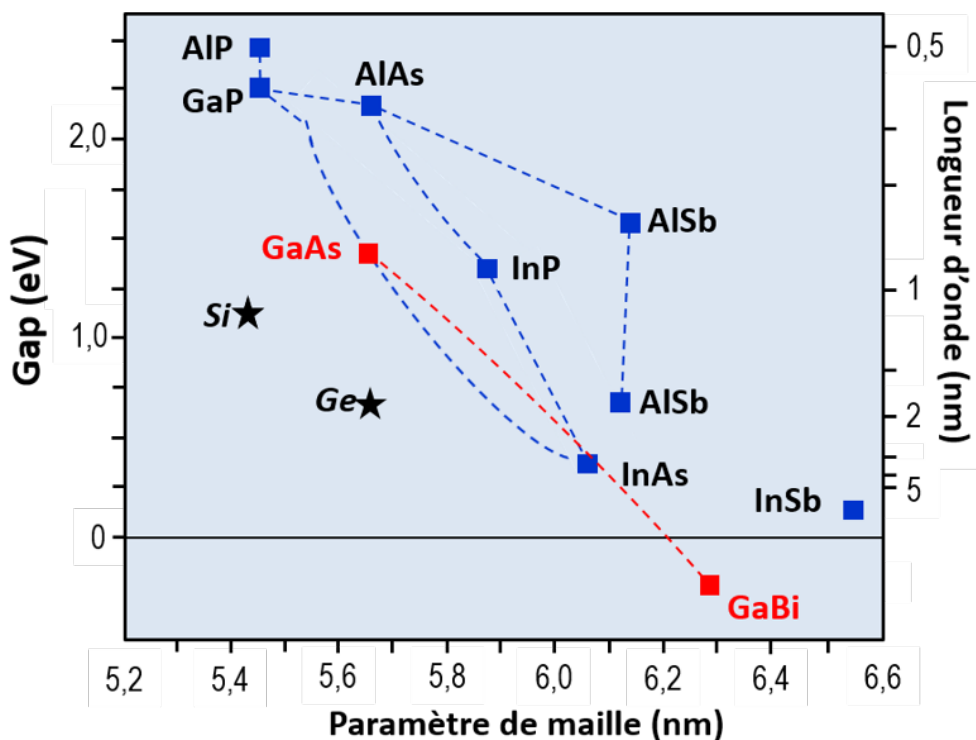


Figure A-2 : Paramètres de maille et énergies de gap des différents alliages semiconducteurs III-V obtenus à partir des binaires représentés

La Figure A-2 indique comment se positionne le GaBi par rapport aux autres binaires, en termes de paramètre de maille, mais également d'énergie de bande interdite (gap). Ce binaire possède en effet un gap négatif (estimé entre -2,91 et -1,45 eV) [5], [7]. C'est un matériau semi-métallique.

## A-1-2 – Structure de bande des alliages GaAsBi

### Effet de la composition du bismuth

La possibilité de former des alliages  $AB_{1-x}C_x$  offre une ingénierie de gap très riche ; il est ainsi possible de couvrir continûment une large gamme spectrale par modulation de leur composition (x) (cf Figure A-2). L'obtention de nouveaux gaps ouvre l'accès à de nouvelles propriétés et diversifie les applications quand on associe ces alliages dans des hétérostructures sous forme de couches minces, puits quantiques et d'objets à basse dimensionnalité.

Dans cette perspective, l'incorporation de bismuth dans le GaAs offre de nouvelles possibilités d'ingénierie de gap. L'augmentation de la concentration de bismuth au sein de l'alliage permet une diminution du gap de GaAsBi de 83 meV / %Bi [5]. Ainsi, on accède efficacement à la gamme spectrale du proche infra-rouge.

Cette variation provient des propriétés singulières de la bande de valence du GaAsBi. La présence de bismuth dans GaAs introduit un nouveau niveau, qui est résonnant avec la bande de valence du GaAs. Son comportement est proche de celui de l'azote qui a le même type de contribution, mais sur la bande de conduction du GaAs [8]. Les calculs de structure de bande se font par une méthode phénoménologique, utilisant un modèle d'anti-croisement de bande de valence (VBAC) [9] ou des calculs de liaisons fortes couplés à des modèles  $k \cdot p$  plus complexes qui sont plus précis [10].

Ainsi, il a été montré que le niveau d'énergie attribué au Bi se situant 80 meV au-dessous du maximum de la bande de valence (états résonnants) [8], le maximum de la bande de valence se trouve à une énergie plus élevée que celle de GaAs par effets d'anti-croisement de bande (BAC). La diminution énergétique de la bande de valence, de 83 meV par %Bi. Un abaissement plus faible du minimum de la bande de conduction de 28 meV par %Bi se produit également par effet d'alliage désordonné.

De plus, d'après [11], le gap du GaAsBi varie trois fois moins avec la température que celui du GaAs [7] bien que ce résultat n'ait pas été retrouvé systématiquement [8]. Cette stabilité en ferait un matériau très prometteur pour les composants visant les applications pour les télécommunications.

Il a été aussi montré qu'en augmentant la concentration de bismuth dans l'alliage, la séparation entre la bande spin-orbite et la sous-bande de valence supérieure ( $\Delta SO$ ) augmentait drastiquement, de l'ordre de 80 meV/%Bi pour les très faibles concentrations de bismuth du fait de l'énergie plus élevée du maximum de la bande de valence [9]. A partir d'une certaine concentration de bismuth (10%), l'écart  $\Delta SO$  entre ces bandes devient théoriquement même supérieur à l'énergie du gap. Augmenter la séparation de ces bandes permet de

diminuer l'effet Auger, et même de l'annuler pour les fractions molaires supérieures à 10%. Cet effet parasite est connu pour dégrader les performances des diodes-laser et c'est donc une propriété intéressante pour cette application.

La Figure A-3 présente l'évolution du gap d'un alliage de GaAsBi ainsi que la variation de l'écart entre la bande spin-orbite et la bande de valence ( $\Delta_{SO}$ ) calculée en fonction de la concentration de bismuth, avec des données expérimentales de plusieurs groupes de recherche [10].

Ces propriétés montrent l'intérêt de ces alliages. Toutefois, il reste encore des améliorations à apporter en termes d'épitaxie pour améliorer leurs propriétés optiques. Des états de valence qui ont un caractère localisé sont généralement présents, identifiés en photoluminescence par une variation de l'énergie d'émission du GaAsBi avec la température en « s-inversé » ; ces états sont associés à la présence du bismuth qui se manifeste par un désordre d'alliage et/ou la formation d'agrégats de quelques atomes [12] [13], du même type que ceux présents dans les alliages GaAsN [8]. Ces défauts sont localisés à proximité de la bande de valence, et ne devraient pas affecter les électrons de conduction comme c'est le cas pour les alliages GaAsN [14]. L'ajout d'azote dans la maille de GaAs affectant principalement la bande de conduction, les défauts se localisent près de la bande de conduction, ce qui va modifier la mobilité des électrons de conduction. Le GaAsBi présente donc un avantage considérable dans ce cas, permettant de ne pas affecter la mobilité des électrons de conduction.

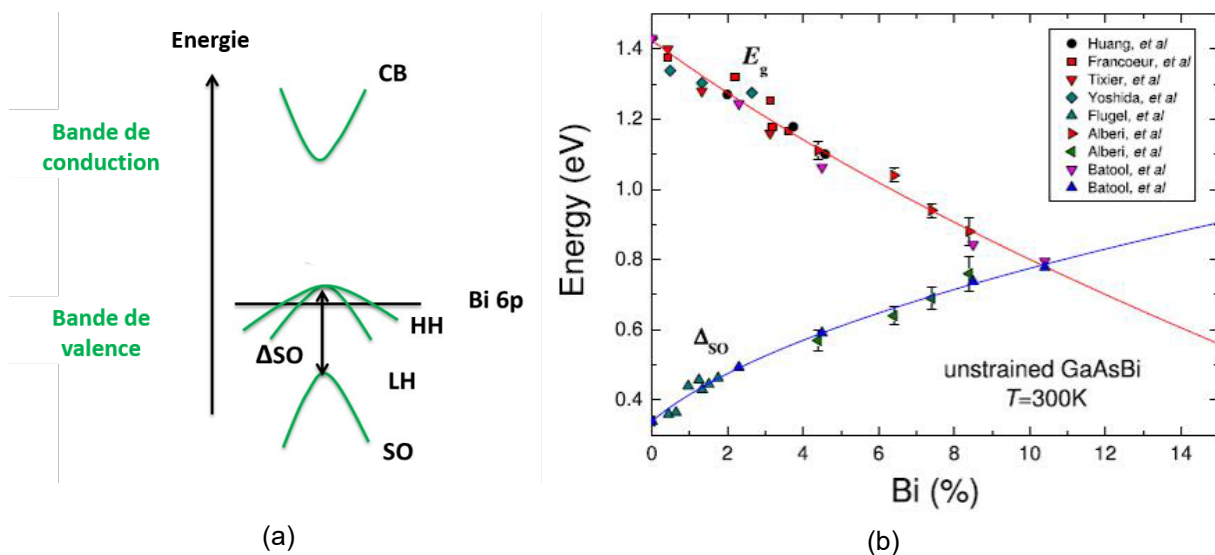


Figure A-3 : GaAsBi massif : structure de bande du GaAsBi avec indication du niveau du bismuth (a) ; modification de l'énergie de gap et de l'écart entre la bande spin-orbite (SO) et la bande de valence des trous lourds (HH) en fonction de la fraction molaire du bismuth (b)[10]

### Effet de la contrainte

Nous venons de traiter la structure de bandes des alliages GaAsBi massifs. Les couches de GaAsBi épitaxiées sur GaAs subiront une modification supplémentaire de leur

structure de bandes du fait de la présence de la contrainte biaxiale due au désaccord de leur paramètre de maille. En effet, la structure de bande d'un alliage III-V contraint évolue comme le montre la Figure A-4. La couche de GaAsBi subissant une contrainte compressive, l'énergie du gap sera donc augmentée du fait de la présence de cette contrainte biaxiale et viendra compenser légèrement la diminution apportée par les effets d'alliage et du bismuth.

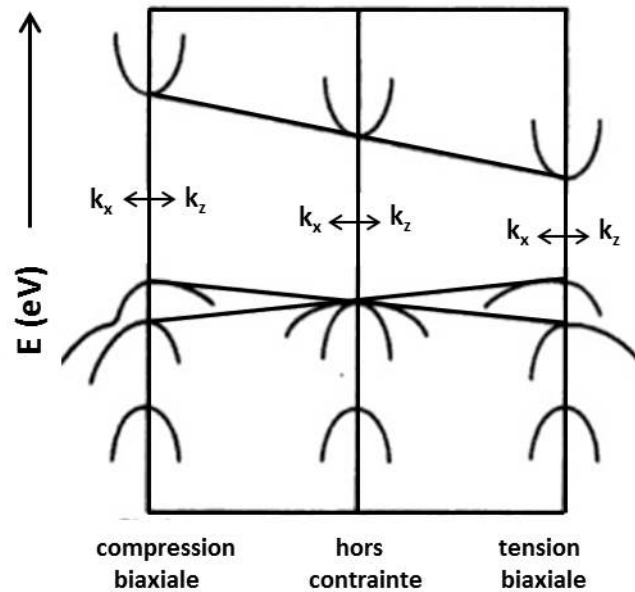


Figure A-4 : Modification de la structure de bande d'un matériau massif contraint pseudomorphiquement [1]

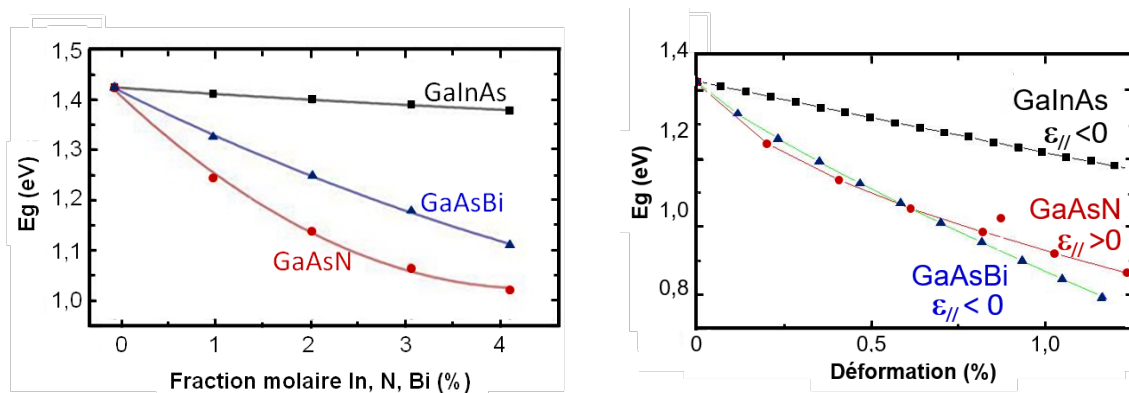


Figure A-5 : Comparaison de la variation du gap ( $E_g$ ) des couches GaAsBi/GaAs avec celles calculées pour des couches GaAsN/GaAs et GaInAs/GaAs quand (a) leur composition et (b) leur déformation ( $\epsilon_{||}$ ) variant (calcul LPCNO).

La Figure A-5 présente, pour les faibles fractions molaires qui nous intéressent (<10%), l'énergie de bande interdite (gap) que nous pouvons attendre avec des couches GaAsBi quand leur fraction molaire de bismuth varie, par rapport au cas de couches GaAsN/GaAs et GaInAs/GaAs où les fractions molaires de N et In varient. Le gap de GaInAs diminue très lentement (15meV/%In), le plus rapide étant celui de GaAsN (150meV/%N) qui cependant est difficile à fabriquer pour des fractions molaires d'azote supérieures à 1,5%. Le gap de GaAsBi varie significativement et les couches de GaAsBi/GaAs peuvent atteindre des fractions molaires de Bi dans GaAsBi de plusieurs pourcents. On observe d'autre part dans la figure A-5 que les alliages GaAsN et GaAsBi qui atteignent une énergie de gap de 1,0eV auront la même déformation (b), mais que leur contrainte sera opposée, respectivement extensive et compressive. L'alliage de GaAsN, qui contient ≈4% d'azote, est difficile voire impossible à

élaborer alors que l'alliage GaAsBi contenant 6,5% de bismuth peut être épitaxié. L'incorporation simultanée des deux éléments dans GaAs est fort intéressante car elle permet d'atteindre les longueurs d'onde IR très efficacement, en compensant la contrainte élastique subie par la couche.

### Applications

Ces alliages III-V émergents présentent des propriétés nouvelles et inhabituelles, qui les rendent extrêmement attrayants pour les applications optoélectroniques. La grande réduction de gap accessible ainsi que l'augmentation de l'écart entre les bandes de valence et spin-orbite avec la concentration de bismuth en font des candidats prometteurs pour les cellules solaires, les lasers, les transistors ou encore la spintronique.

Au sein des cellules solaires multi-jonction par exemple, une couche de GaAsBi possédant un gap à 1eV peut remplir le rôle de l'absorbeur dans l'infrarouge, ce qui augmenterait encore le rendement de ces cellules [21]. Pour la spintronique, l'impact du bismuth sur l'interaction spin-orbite a été mis en évidence en mesurant le facteur de Landé des électrons dans des couches massives fabriquées au LAAS. Ces résultats sont prometteurs pour utiliser ces matériaux pour manipuler les spins électroniques [15]. Des résultats jusqu'ici modestes ont été obtenus sur l'émission laser dans des géométries de guides standards. Toutefois, l'effet laser a été démontré par X. Liu et al [16] dans des lasers à microdisques à puits quantiques de GaAsBi (5.8%Bi) accordables émettant à des longueurs d'onde élevées, 1276nm et 1407nm, ce qui est très encourageant.

La Figure A-6 présente des résultats de photoluminescence à température ambiante sur des couches de GaAsBi/GaAs épitaxiées au LAAS, montrant comment augmente la longueur d'onde d'émission du matériau avec la concentration de bismuth contenue dans la couche [17].

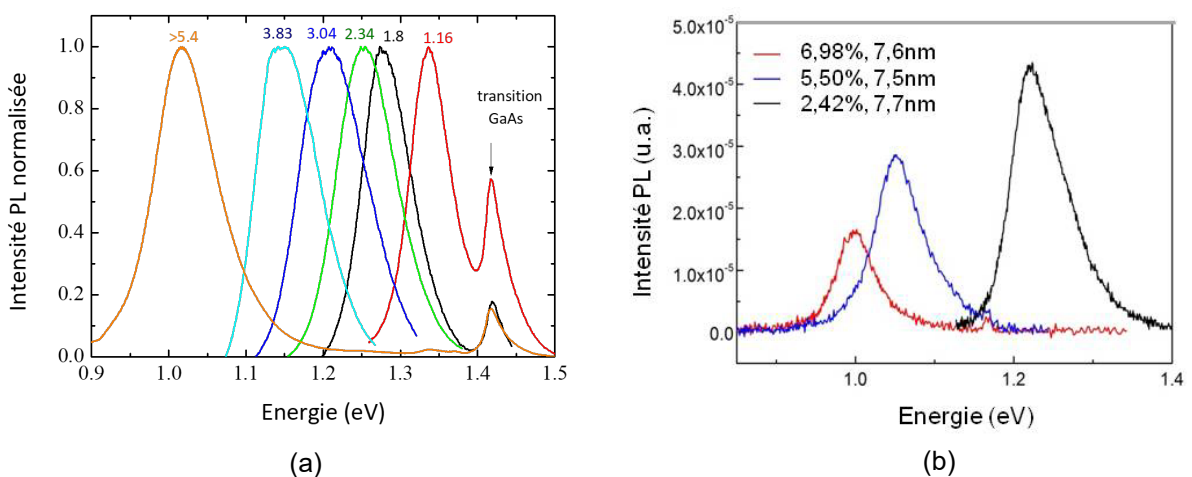


Figure A-6 : Spectres de photoluminescence à 300K ( $\lambda_{exc}=532nm$ ) obtenus sur des couches minces de GaAsBi épitaxiées au LAAS (intensité normalisée) (a) et des puits quantiques simples GaAsBi/GaAs (b) [17] (coll. LPCNO)

Ces spectres sont normalisés, mais la diminution d'intensité du pic d'émission de l'alliage était moins forte que celle mesurée pour GaAsN. Des puits quantiques de GaAsBi/GaAs émettant à  $1,23\mu\text{m}$  ( $x_{\text{Bi}} \sim 7\%$ ) ont une luminescence d'un tiers plus faible qu'une structure à puits quantique  $\text{GaIn}_{0,2}\text{AsN}_{0,015}/\text{GaAs}$  (échantillons du LAAS).

Ainsi, en faisant varier la concentration de bismuth, il est possible d'atteindre avec des couches et structures à puits quantiques GaAsBi/GaAs le proche infrarouge, et ainsi d'utiliser ce matériau dans de nombreux domaines d'applications. De plus, il est possible de combiner Bi et N, ce qui serait fortement intéressant car l'accord de maille devient possible pour des fractions molaires faibles de ces éléments [18], [19].

Même si les propriétés de ces alliages sont très prometteuses, la compréhension de leur élaboration reste encore à affiner. En effet, il est encore difficile d'épitaxier des alliages de bismures dilués, avec des propriétés structurales et électroniques contrôlées et reproductibles, principalement du fait que l'incorporation du bismuth est y complexe. Le but de ma thèse est donc de contribuer à la compréhension des mécanismes qui régissent leur épitaxie, de manière à maîtriser leurs propriétés et ainsi, les performances de composants pour lesquels leur intégration serait très bénéfique.

### *Travaux sur d'autres filières d'alliages III-V-Bi*

Les bismures dilués regroupent une communauté mondiale très active autour de l'incorporation du bismuth dans les matériaux III-V. Des recherches très actives ont été menées sur d'autres hétéroépitaxies impliquant des alliages de type bismuth dilués, tels que les ternaires  $\text{InAsBi}/\text{InAs}$  [20], [21],  $\text{InPBi}/\text{InP}$  [22], [23] ou encore  $\text{GaSbBi}/\text{GaSb}$  [24], [25] mais aussi les quaternaires  $\text{GaAsNBi}$  et  $\text{GaSbNBi}$  [26], [27]. Ces recherches ont été initiées après les démonstrations d'intérêt des alliages GaAsBi/GaAs, et beaucoup de ces travaux concernent encore le contrôle de l'épitaxie de ces alliages et l'étude de leurs propriétés structurales et électroniques.

Des résultats significatifs ont été obtenus, qui complètent la compréhension des problématiques posées. Les applications visées sont l'extension des gammes spectrales qui leur sont accessibles, comme par exemple les recherches menées sur les antimoniures GaSb qui ont permis d'atteindre un résultat prometteur sur des diodes laser émettant à  $2,7\mu\text{m}$  à l'ambiante par injection électrique pulsée [28]. Bien que les alliages GaAsBi/GaAs soient les alliages composés de binaires les plus désaccordés, l'épitaxie reste complexe aussi pour ces autres alliages, ce qui met l'accent sur la spécificité de la présence de l'atome bismuth qui possède des propriétés physico-chimiques très différentes des autres atomes constituants.



## A-2 Propriétés structurales d'une couche contrainte

### A-2-1 Déformation d'une couche désaccordée

Nous avons montré dans le paragraphe A-1 (b) que le paramètre de maille d'un alliage GaAsBi est différent de celui du GaAs. Les binaires GaAs ( $a = 5,65325\text{\AA}$ ) et GaBi ( $a = 6,33\text{\AA}$ ) présentent en effet un très fort désaccord de maille, 12%. De plus, l'atome bismuth possède un gros rayon de Bohr par rapport aux deux autres éléments, Ga et As, et sa présence générera des contraintes locales importantes dans l'alliage.

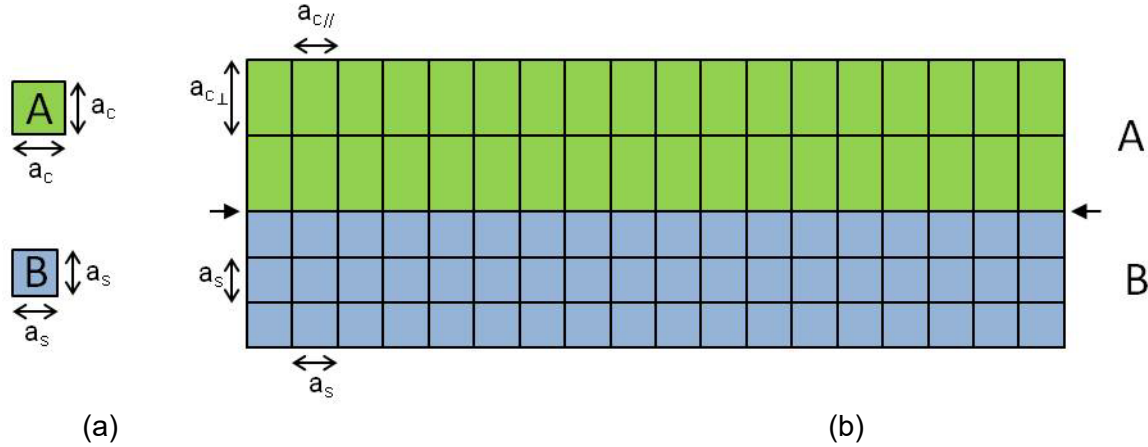


Figure A-7 : Paramètres de maille de la couche A et du substrat B hors contrainte (a) ; hétéroépitaxie A/B contrainte avec la couche B déformée tétraгонаlement (b)

Comme les autres semiconducteurs III-V, lors de son hétéroépitaxie sur GaAs, une couche GaAsBi va se déformer pseudomorphiquement. La Figure A-7 présente schématiquement la déformation pseudomorphique, pour une couche (en vert) possédant un paramètre de maille plus grand que celui du substrat (en bleu). Cette croissance se fait sous contrainte biaxiale compressive. L'énergie de contrainte accumulée dans la couche est proportionnelle à son épaisseur.

La déformation dans le plan d'interface peut être calculée :

$$a_{GaAs}^{constraint} = a_{//GaAsBi} = a_{GaAsBi} \cdot (1 + \epsilon_{//}) \quad (A-2)$$

$$\epsilon_{//} = \frac{a_{GaAs} - a_{GaAsBi}}{a_{GaAsBi}} \approx \frac{a_{GaAs} - a_{GaBi} x_{Bi}}{a_{GaAs}} \quad (A-3)$$

avec  $\epsilon_{//}$  la déformation de la couche épitaxiée dans le plan d'interface,  $a_{GaAsBi}$ ,  $a_{GaAs}$  et  $a_{GaBi}$  les paramètres de maille des semiconducteurs GaAsBi, GaAs et GaBi (hors contrainte) respectivement, et  $x_{Bi}$  la concentration de bismuth dans la couche.

La Figure A-8 présente, pour les faibles fractions molaires de bismuth qui nous intéressent (<7%), la déformation des couches GaAsBi relativement à celles de couches GaAsN/GaAs et GaInAs/GaAs lorsque leur composition varie. Pour les mêmes fractions molaires, le GaInAs est peu contraint, mais il faudra une fraction molaire d'indium beaucoup plus importante que de Bi dans GaAsBi pour atteindre une énergie de gap donnée (cf Figure

A-5). La contrainte de GaAsBi et GaInAs est compressive et plus faible que celle des alliages GaAsN qui subissent une contrainte extensive.

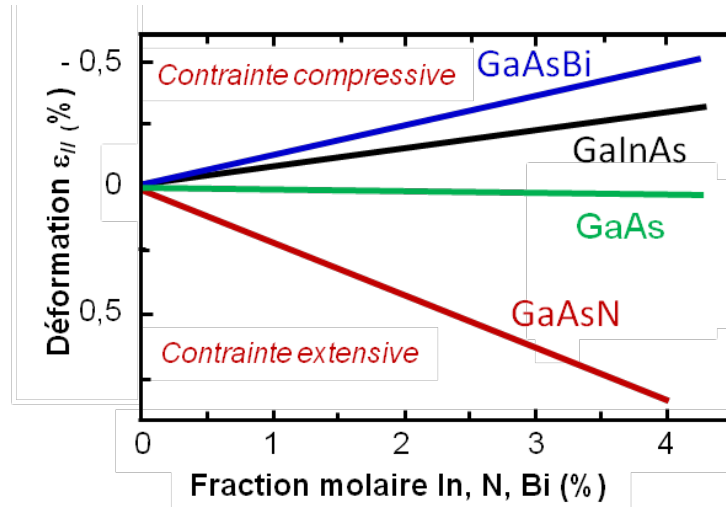


Figure A-8 : Comparaison de la déformation  $\varepsilon_{//}$  dans les couches GaAsBi/GaAs avec celle calculée pour des couches GaAsN/GaAs et GaInAs/GaAs en fonction de leur composition

Pour une couche (f) contrainte pseudomorphiquement, la loi de Hooke relie le tenseur de déformation  $\varepsilon_{kl}^f$  et le tenseur de contrainte  $\sigma_{ij}^f$  par la relation :

$$\sigma_{ij}^f = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^f \quad (\text{A-4})$$

A partir de cette loi, et quelques simplifications du fait de la symétrie des tenseurs et du cristal, on peut exprimer la contrainte biaxiale  $\sigma_{//}^f$  et la contrainte perpendiculaire au plan d'interface  $\sigma_{\perp}^f$  de la couche en fonction de la déformation dans le plan d'interface et de ses coefficients de rigidité  $C_{11}^f$  et  $C_{12}^f$  :

$$\sigma_{//}^f = C_{11}^f \varepsilon_{//}^f + C_{12}^f (\varepsilon_{//}^f + \varepsilon_{\perp}^f) \quad (\text{A-5})$$

$$\sigma_{\perp}^f = 2C_{12}^f \varepsilon_{//}^f + C_{11}^f \varepsilon_{\perp}^f \quad (\text{A-6})$$

Comme la contrainte perpendiculaire au plan d'interface ( $\sigma_{\perp}$ ) est nulle, la déformation perpendiculaire  $\varepsilon_{\perp}$  vaut :

$$\varepsilon_{\perp}^f = \frac{-2C_{12}^f}{C_{11}^f} \varepsilon_{//}^f \quad (\text{A-7})$$

Il s'ensuit que

$$\sigma_{//}^f = \frac{(C_{11}^f - C_{12}^f)(C_{11}^f - C_{12}^f)}{C_{11}^f} \varepsilon_{//}^f \quad (\text{A-8})$$

Par ailleurs, en mécanique des solides, on relie la contrainte biaxiale ( $\sigma_{//}^f$ ) subie par la couche à la déformation au module de compression uniforme (bulk modulus en anglais)  $M_f$ :

$$\sigma_{//}^f = M_f \varepsilon_{//}^f \quad (\text{A-9})$$

qui peut être défini comme :

$$M_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (\text{A-10})$$

avec  $E_f$  le module d'Young, et  $\nu_f$  le coefficient de Poisson de la couche, qui s'expriment aussi en fonction des coefficients d'élasticité [28] :

$$E_f = \frac{(C_{11}^f - C_{12}^f)(C_{11}^f + 2C_{12}^f)}{C_{11}^f + C_{12}^f} \quad (\text{A-11})$$

$$\nu_f = \frac{C_{12}^f}{C_{11}^f + C_{12}^f} \quad (\text{A-12})$$

$$M_f = \frac{(C_{11}^f - C_{12}^f)(C_{11}^f + 2C_{12}^f)}{C_{11}^f} \quad (\text{A-13})$$

La densité d'énergie élastique ( $W_f$ ) emmagasinée dans une couche contrainte d'épaisseur  $h_f$  vaut [29] :

$$W_f = h_f \sigma_{//}^f \cdot \varepsilon_{//}^f = M_f \cdot h_f \cdot \varepsilon_{//}^f{}^2 = h_f \cdot \varepsilon_{//}^f{}^2 \cdot \frac{(C_{11}^f - C_{12}^f)(C_{11}^f + 2C_{12}^f)}{C_{11}^f} \quad (\text{A-15})$$

Toutes ces valeurs,  $E_f$ ,  $\nu_f$  et  $M_f$  et aussi les coefficients  $C_{ij}$ , étant méconnues pour l'alliage du GaAsBi, nous avons utilisé les valeurs du GaAs pour les calculer à partir des coefficients  $C_{ij}$  [1]. Cette approximation pourra fausser les résultats des caractérisations qui utilisent ces grandeurs.

$E_f$	85,26 GPa
$\nu_f$	0,31
$M_f$	123,566 GPa
$a_{\text{GaAs}}$ [1]	5,65325 Å
$a_{\text{GaBi}}$ [4]	6,33 Å

Tableau A-1 : Valeurs des grandeurs de GaAs,  $E_f$ ,  $M_f$  et  $\nu_f$ , calculées à partir de leurs constantes de rigidité  $C_{ij}$  et des paramètres de maille des deux binaires GaAs et GaBi utilisées pour l'évaluation des contraintes et déformations du GaAsBi

Les couches déformées pseudomorphiquement ne contiennent pas de défauts étendus liés à leur déformation. Leur déformation sera élastique et réversible. Pendant le refroidissement, elles subissent une contrainte thermique dont la valeur vaudra :

$$\sigma_{ij}^{th} = \Delta\alpha_f \cdot \Delta T \quad (A-16)$$

où  $\Delta\alpha_f$  sera la différence des coefficients thermiques des deux matériaux portés à une différence de température égale à  $\Delta T$ .

Cette nouvelle contrainte pourra diminuer leur déformation pseudomorphique, si elle est opposée (extension) à la contrainte paramétrique  $\sigma$  (compression), ou l'augmenter si elle est de même nature (compression). Hélas, nous ne disposons pas des coefficients de dilatation thermique du binaire GaBi, et nous considérerons qu'il est identique à celui du GaAs, qui a une valeur de l'ordre de  $\alpha_{GaAs} = 5,73 \text{ e}^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ . De la même façon, nous ne connaissons pas la sensibilité des coefficients  $C_{ij}$  à la température et nous prendrons toujours leur valeur à la température ambiante. Ces approximations pourront fausser la comparaison des mesures effectuées à température de croissance et à température ambiante.

## A-2-2 Relaxation des contraintes

Il existe plusieurs mécanismes qui permettent de relâcher les contraintes d'une couche en cours d'épitaxie. Cette relaxation peut se faire par déformation de la surface, par voie chimique (mise en ordre) ou plastiquement par création de dislocations. En fait, relâcher les contraintes signifie abaisser l'énergie élastique de contrainte emmagasinée dans la couche déformée pseudomorphiquement (cf relation A-15).

### Relaxation par déformation de surface

La relaxation par la surface se produit par la déformation de la surface qui ondule. Ce mécanisme a été prédit théoriquement [30] et observé lorsque la contrainte appliquée est très importante, quand le désaccord de maille entre matériaux est supérieur à 2% [31]. En effet, dans ce cas, cette relaxation intervient pour de très faibles épaisseurs épitaxiées et la relaxation apportée par la déformation de la surface contribuera notablement à réduire l'énergie de contrainte supportée par la couche. Ce mécanisme est exploité pour élaborer les boîtes quantiques Stranski-Krastanov, telles que par exemple les boîtes InAs/GaAs (désaccord  $\approx 7\%$ ). Dans le cas qui nous concerne, le désaccord de maille sera beaucoup plus faible ( $>1,1\%$ ) compte-tenu de la faible fraction molaire en bismuth des alliages GaAsBi qui nous intéressent ( $<10\%$ ) et ne devrait pas se produire.

### Relaxation chimique

La relaxation par mise en ordre se fait par formation d'un alliage ordonné, qui n'est donc plus aléatoire. Cette mise en ordre permet de diminuer l'énergie volumique totale de la couche. Elle peut aller jusqu'à une décomposition spinodale de l'alliage, rencontrée par exemple dans les alliages AlInAs/InP dans lesquels la fraction molaire des deux éléments III est à peu près équivalente [32].

Dans le cas des couches de GaAsBi épitaxiées sur GaAs, une mise en ordre de type CuPt a été observée, avec enrichissement en bismuth suivant des plans {111} [33] et aussi une décomposition spinodale [34]. Ces phénomènes ont été rencontrés principalement dans des couches épitaxiées à basse température (<300°C mesuré au thermocouple), alors que la surface était reconstruite (2x1). L'asymétrie de cette reconstruction a été avancée comme force motrice de leur mise en œuvre. Dans notre cas, nous avons étudié quelques échantillons par microscopie en transmission et quelques études avaient été faites auparavant. Dans aucun des échantillons épitaxiés au LAAS, nous n'avons observé cet arrangement. Toutes les couches que nous avons épitaxiées l'ont été à des températures supérieures à 270°C (mesurées au BandiT kSA ; 400°C au thermocouple) ; dans le passé, elles étaient épitaxiées entre 350°C et 380°C (BandiT kSA). Peut-être est-ce la raison qui explique leur absence.

### Relaxation plastique

Nous considérons maintenant le cas d'une couche déformée élastiquement du fait d'une contrainte biaxiale faible, c'est-à-dire due à un désaccord de maille couche-substrat inférieur à 2%. La couche va croître quelques dizaines à centaines de nanomètres en supportant cette déformation. Quand l'énergie élastique emmagasinée dans la couche déformée va dépasser une valeur critique, la relaxation plastique par formation de dislocations d'accommodation à l'interface couche-substrat se produira.

Dans les semiconducteurs de structure blende, ces dislocations sont en général des dislocations à 60°, de vecteur de Burgers orienté <110> (60° est l'angle entre leur vecteur de Burgers et leur ligne) ; de ce fait elles ne contribuent que partiellement à l'accommodation paramétrique. Les dislocations les plus efficaces sont les dislocations-coin ou Lomer, dont le vecteur de Burgers est dans le plan d'interface, perpendiculaire à leur ligne. En plus, contrairement aux précédentes, qui sont mobiles et peuvent être la source d'autres dislocations, les dislocations-coin sont sessiles et seront figées dans l'interface une fois formées. Toutefois, ces dernières dislocations ne pourront être formées que par interaction de deux dislocations à 60°, ou si elles sont générées directement lors de la nucléation de la couche comme dans le cas de couches de GaAsSb/GaAs [35].

La notion d'épaisseur critique a été introduite par Frank et Van Der Merwe [36] qui sont les premiers auteurs à avoir développé un calcul d'équilibre énergétique. Depuis, plusieurs autres modèles ont été développés. Le modèle de Matthews et Blakeslee [37] reste le plus utilisé pour les hétérostructures semiconductrices. Son calcul prend en compte deux forces que subit la dislocation présente dans un matériau contraint : sa propre force de tension de ligne, et la force due à la contrainte générée par la déformation paramétrique de la couche.

Quand la seconde force l'emporte, la dislocation pourra se propager par glissement dans un plan {111} dans la couche jusqu'à l'interface où elle formera un segment qui accommodera le désaccord.

La valeur d'épaisseur critique dite de Matthews est donnée par la relation :

$$h_c = \frac{b}{8\pi f} \frac{1 - \nu_f \cos^2 \alpha}{(1 + \nu_f) \cos \beta} \ln \left( \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (\text{A-17})$$

où

$b$  est le module du vecteur de Burgers

$f$  est le désaccord paramétrique

$\nu_f$  est le coefficient de Poisson de la couche

$\beta$  est l'angle entre la direction de glissement et la direction (dans le plan de l'interface) perpendiculaire à l'intersection du plan de glissement avec le plan de l'interface

$\alpha$  est l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers

Dans ce calcul, les dislocations d'accommodation proviennent de dislocations émergentes du substrat. C'est une des raisons qui explique que l'épaisseur critique mesurée expérimentalement soit généralement plus grande, voire beaucoup plus grande que cette valeur théorique.

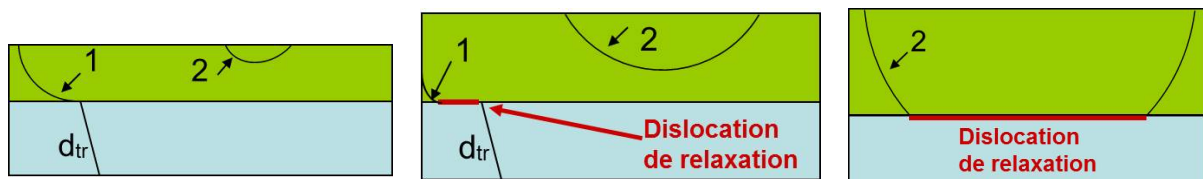


Figure A-9 : Formation d'une dislocation de désaccord : transformation d'une dislocation émergente (dislocation 1) et glissement jusqu'à l'interface d'une dislocation formée à la surface (dislocation 2)

En effet, les dislocations émergentes à la surface du substrat (Figure A-9) sont aujourd'hui en faible densité dans les substrats (50-100/cm<sup>2</sup> pour les substrats de GaAs). Or, après que ces premières dislocations d'accommodation se sont formées et contribuent au désaccord, d'autres sources de dislocations sont activées : des dislocations nucléées par le champ de contrainte local d'un défaut (agrégats, désordre d'alliage local, ...) [38], des dislocations formées à partir de boucles de dislocations générées à la surface qui migreront vers l'interface couche-substrat qui ont été très tôt proposées comme une source efficace (Figure A-9), et enfin des dislocations formées par multiplication des précédentes, par interaction entre elles et activation de sources Frank-Read.

Ce sont les dernières qui relâcheront plus efficacement la contrainte, car leur densité peut être très élevée ; B. W. Dodson and J.Y. Tsao [39] montrent que ce mécanisme est le plus favorable pour les faibles désaccords. Il nécessite toutefois de fortes épaisseurs pour se mettre en œuvre [40]. B. W. Dodson and J. Y. Tsao ont aussi calculé l'énergie critique associée et l'ont trouvée plus proche des valeurs expérimentales. De plus, leur modèle cinétique prend en compte l'effet de la température sur la vitesse des dislocations.

Le déplacement des dislocations est en effet un mécanisme activé thermiquement. A basse température, il est possible de conserver la contrainte élastique initiale pour des

épaisseurs de couche beaucoup plus grandes ; cependant, ces couches seront métastables. Ces observations rejoignent les données anciennes sur la tenue mécanique des matériaux en dessous de la limite élastique qui pour, le GaAs, était évaluée à 450°C. Le rôle des défauts ponctuels est aussi évoqué pour expliquer la tenue en contrainte de ces couches contraintes, qui pourront relaxer si elles sont recuites.

L'effet de la température sera aussi important lorsque l'on refroidit les structures après épitaxie. Le refroidissement comme nous l'avons vu au paragraphe précédent peut lui-même générer une contrainte si les coefficients d'expansion thermique ne sont pas les mêmes pour la couche et son substrat. La relaxation plastique des contraintes ne pourra pas se faire aux faibles températures et une contrainte résiduelle subsistera.

Cette contrainte résiduelle proviendra en partie de la contrainte paramétrique qui généralement ne sera que partiellement relaxée [41]. Même si la contrainte dans la couche est compressive pendant sa croissance, elle peut se transformer en une contrainte extensive du fait de l'ajout de la contrainte d'origine thermique au refroidissement. Si cette contrainte extensive est très forte, la couche présentera des craquelures. C'est le cas rencontré pour les couches épaisses de GaAs/Si [42]. Les épaisseurs critiques attendues pour une couche contrainte dépendent donc fortement des conditions de sa relaxation et des propriétés structurales et mécaniques du matériau contraint et de son substrat. Elles peuvent être aussi modifiées par la présence d'impuretés, intentionnelles (dopantes) ou non [43], et surtout par la température [39]. Enfin, les épaisseurs critiques dépendront toujours au premier ordre de la contrainte subie par la couche, qui est proportionnelle à son désaccord de maille.

Pour le GaAsBi, compte-tenu du fait que son désaccord est faible avec le GaAs, vu la faible fraction molaire de bismuth incorporée (<10%) et la faible température de substrat utilisée, l'épaisseur critique qui marque le départ de la relaxation plastique devrait être élevée. Cependant, comme le bismuth est un atome proche de l'antimoine dans le tableau périodique (grand rayon de Bohr), si l'on considère que ces propriétés atomiques sont proches, il se peut que des mécanismes de relaxation précoces interviennent. C'est ce que tendent à montrer les études menées par mesure de courbure par France et al. [44]. Ces premiers effets de la relaxation ne sont pas dramatiques. Ils conduisent à un taux de relaxation de l'ordre du pourcent, qui n'affectera pas la croissance, ni les mesures de caractérisations in-situ. Les couches peuvent supporter les taux de dislocations de l'ordre de  $10^5/\text{cm}^2$  sans que cela affecte leurs propriétés optiques [45]. Ce qu'il faut éviter à tout prix, c'est la relaxation qui intervient à la deuxième étape, par la création de dislocations à partir de l'interface, de la surface, ou de défauts. Il faudra prêter attention à ne pas dépasser des épaisseurs à l'épaisseur critique de Matthews qui varie avec la composition chimique de l'alliage de la couche si on veut être sûrs de faire croître des couches de GaAsBi en déformation pseudomorphique.

### **A-3 Reconstruction de surface**

Afin de minimiser l'énergie libre de la surface [46], l'arrangement cristallin est modifié en surface, avec une périodicité différente de celle du volume. Des reconstructions de surface sont observées

Dans le cas des matériaux III-V et notamment dans le GaAs, les reconstructions de surface ont été très étudiées.

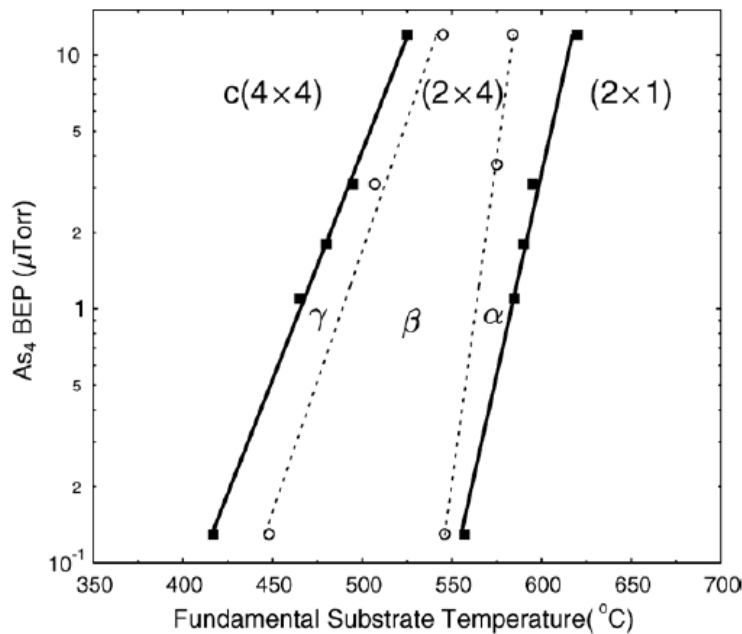


Figure A-10 : Diagramme de phase des reconstructions du GaAs riches en As, en fonction de la température et du flux d'arsenic  $As_4$  [46]

La Figure A-10 présente les domaines d'existence des différentes reconstructions de surface du GaAs quand varient la température du substrat, mesuré par BandiT, et le flux incident d'arsenic [46]. Dans le cas du GaAsBi, comme nous le verrons plus tard, la température de croissance est un paramètre primordial. Afin d'épitaxier une couche de GaAsBi, il est important de se placer à une température inférieure à 400°C. Donc, avant chaque début de croissance, une reconstruction  $c(4 \times 4)$  est observable à la surface du GaAs sur laquelle nous faisons croître la couche de GaAsBi. Nous avons vérifié par RHEED au début de chaque croissance de couche que cette reconstruction est présente.

Cette reconstruction est une reconstruction très riche en arsenic. Il en existe deux configurations, mais seule la première est observée quand une surface de GaAs reconstruite  $(2 \times 4)$  après épitaxie est refroidie sous un flux d' $As_4$  [47]. Elle se forme à partir d'une température critique qui dépend de l'intensité du flux d'arsenic (dans notre cas, 515°C, pour un flux d' $As_4$  tel que le rapport atomique As/Ga soit égal à 2 à la surface). Ce changement de reconstruction est réversible. Si on élève la température au-delà de sa valeur critique, la reconstruction  $(2 \times 4)$  réapparaît. Toutefois, si on ne franchit pas la température critique, une fois formée, cette reconstruction  $c(4 \times 4) - \alpha$  est très stable, même hors flux d'arsenic. Comme le montre la Figure A-11 cette configuration ( $\alpha$ ) est constituée de dimères Ga-As. L'autre reconstruction est encore plus riche en arsenic, puisqu'elle est constituée de dimères d'arsenic, mais d'après ces auteurs [46], elle ne sera pas observée dans des conditions standards d'épitaxie. C'est donc la reconstruction en configuration  $\alpha$  qui est présente à la surface de GaAs avant de lancer l'épitaxie du GaAsBi.



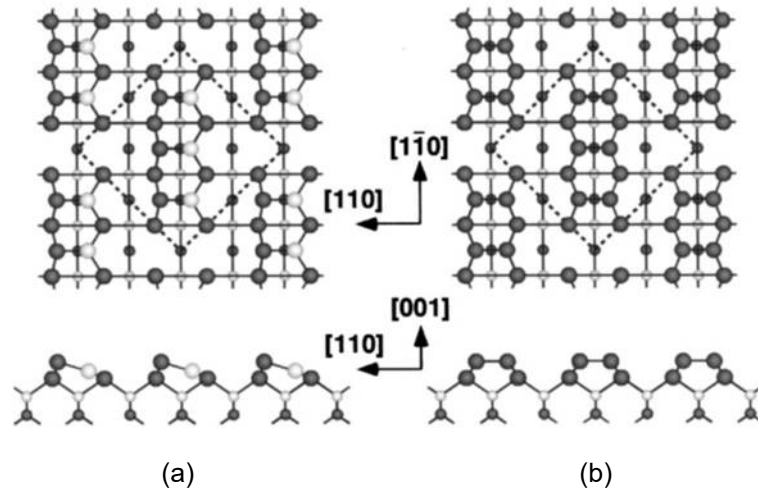


Figure A-11 : Reconstructions  $c(4 \times 4)$  du GaAs, en fonction de la température et du flux d'arsenic : structures type  $\alpha$  (dimères Ga-As) (a) et  $\beta$  (dimères As-As) (b) [46]

Dans le cas de la croissance de GaAsBi, plusieurs reconstructions de croissance ont été rapportées. Les plus communes sont les reconstructions  $(1 \times 3)$  et  $(2 \times 1)$ .

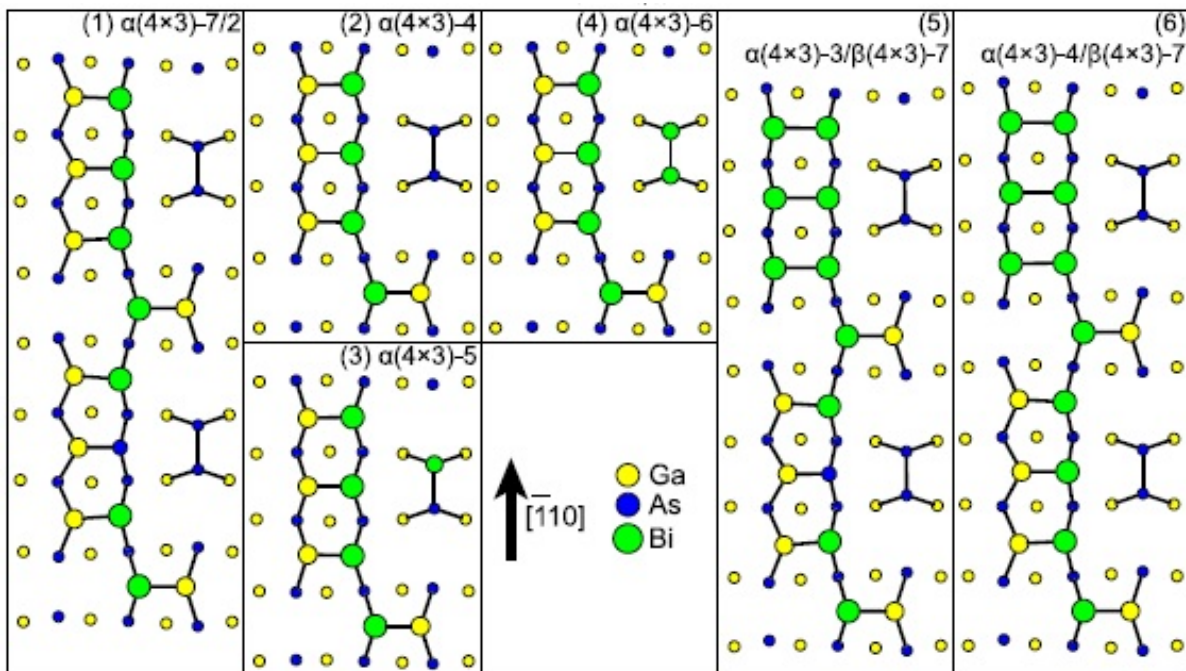


Figure A-12 : Diagrammes des différentes reconstructions de surface  $(4 \times 3)$  possibles pour le GaAsBi calculées par DFT [48]

La Figure A-12 est issue d'une publication de Duzik et al [48], et présente les différentes reconstructions de surface  $(4 \times 3)$  possibles lors de la croissance de GaAsBi, calculées par DFT. Dans ces travaux de modélisation, la reconstruction  $(1 \times 3)$  n'est pas formée. En effet, cette reconstruction n'obéit pas aux règles du modèle ECM (electron counting model), qui postule que la neutralité des charges doit être respectée pour une reconstruction stable [49]. Cependant, elle peut être observée par RHEED du fait du décalage selon l'axe  $[-110]$  des motifs atomiques des reconstructions  $(4 \times 3)$ . Lorsque la reconstruction  $(1 \times 3)$  sera visible par RHEED lors des résultats de GaAsBi que nous présenterons, il s'agira donc toujours d'une combinaison de plusieurs reconstructions  $(4 \times 3)$ .

Le nombre de variantes de la reconstruction (4x3) augmente avec la population de bismuth en surface. La plus riche en bismuth dans ces calculs possède environ 0,5 monocouche de bismuth, comme indiqué sur la Figure A-12. Bastiman et al. [50] ont également étudié cette reconstruction pour la surface GaAsBi/GaAs et l'ont trouvée beaucoup plus ordonnée, avec un taux d'occupation plus élevé, de 2/3.

L'autre reconstruction de surface observée pendant la croissance de GaAsBi est la reconstruction (2x1). Une seule configuration de cette reconstruction remplit les règles de sélection structurales. Elle ne satisfait pas entièrement le modèle ECM car elle comporte un déficit en électrons [48], ce qui fait d'elle une reconstruction métallique [51]. Toutefois, cette condition peut être remplie si on affecte à la sous-couche une occupation par Ga, As ou Bi, rendant la surface semi-conductrice. Dans cette reconstruction, les dimères bismuth sont liés avec le gallium du sous-réseau volumique, et sont donc orientés [1-10].

Cette reconstruction forme des motifs très organisés, asymétriques et continus (Figure A-13). Les dimères de bismuth sont alignés et forment des chaînes selon la direction [110]. Cet arrangement de surface peut conduire à une mise en ordre du bismuth dans le volume. Cette mise en ordre, de type CuPt-B, a été observée dans des couches de GaAsBi. Elle peut se maintenir sur plusieurs dizaines de nanomètres lors de la croissance.

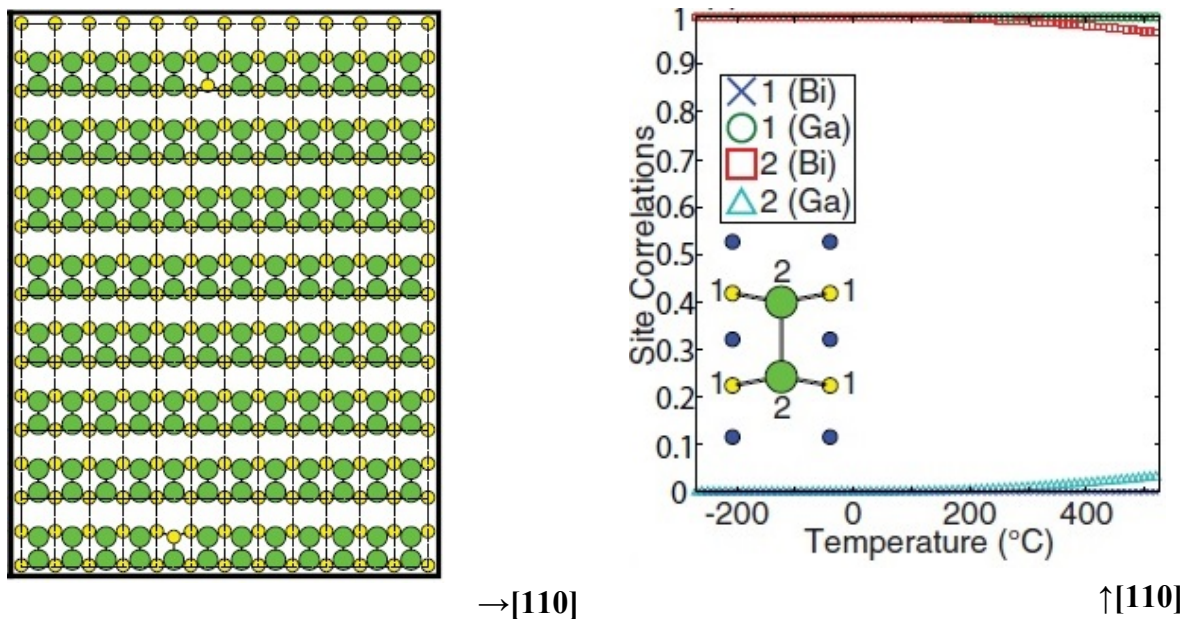


Figure A-13 : Diagramme de la reconstruction de surface (2x1) calculée par DFT [48] (arsenic - bleu, bismuth - vert et gallium - jaune)

F. Bastiman et al. [50] ont aussi étudié ces deux reconstructions, et mis en évidence une reconstruction mixte (1x3)-(2x1), intermédiaire. De plus, selon ces auteurs, la reconstruction (2x1), observée seulement dans le cas du GaAsBi, permet la suppression des marches en considérant des reconstructions de surface, ce qui explique la très basse rugosité des couches de GaAsBi.

Nous verrons dans la partie B que ces reconstructions sont également présentes en croissance, comme l'ont montré Masnadi et al [52].

## A-4 Mécanismes de croissance

### A-4-1 Mécanismes de surface

Plusieurs mécanismes de surface entrent en jeu lors de l'épitaxie dont la compétition détermine le taux d'incorporation des différents éléments. Dans le cas de GaAsBi qui est épitaxié à de faibles températures, les articles publiés ont toujours considéré que le taux d'incorporation du gallium n'était pas affecté par la présence de bismuth dans la mesure où le rapport d'espèces V/III était supérieur à l'unité. De même pour l'arsenic pour lequel le taux d'incorporation a toujours été considéré le même que dans GaAs : unité ou nul selon que des atomes de gallium sont pré-incorporés superficiellement ou non. La fraction molaire de bismuth dans les couches GaAsBi a quant à elle été trouvée fortement dépendante des conditions d'épitaxie donc aux mécanismes qui conduisent à son incorporation. Ces mécanismes, schématisés sur la Figure A-14, sont tous activés thermiquement, et obéissent à la loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation particulière.

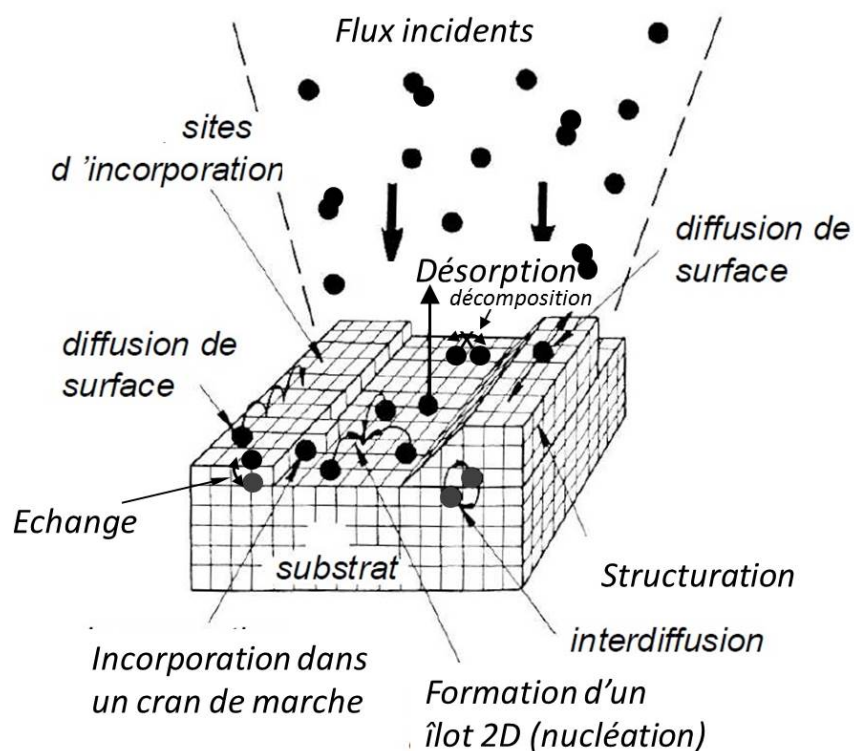


Figure A-14 : Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de l'épitaxie d'un matériau

Il s'agit de :

-l'adsorption : les espèces issues des flux incidents sont physisorbées et les liaisons mises en jeu sont faibles. Certaines espèces incidentes (moléculaires généralement) n'interagissent pas avec la surface, restent en phase gazeuse et ne participent pas aux mécanismes de surface. Dans ce cas le taux de collage de l'espèce est inférieur à 1. C'est le

cas des espèces  $As_4$ , que nous discuterons au paragraphe C-2-1. Le bismuth, dont le flux est formé d'espèces  $Bi_2$  et  $Bi_4$ , aurait un coefficient de collage unité [53].

- la diffusion de surface : La longueur de diffusion ( $L_d$ ) et le temps de résidence ( $\tau_r$ ) des espèces adsorbées dépendront de la température d'épitaxie. Pour les faibles températures considérées,  $L_d$  sera faible et  $\tau_r$  grand. Toutefois, le rôle de surfactant joué par le bismuth pourra augmenter leur valeur et favoriser les mécanismes de diffusion.

-la désorption : il existe une probabilité que les atomes adsorbés se désorbent. La désorption des atomes de bismuth a été décrite par E.C. Young et al [54]. L'énergie d'activation estimée pour la désorption d'une surface GaAs reconstruite (1x3) est égale à 1,34eV. Masnadi et al. [52] l'ont quant eux trouvée égale à 1,23 eV. En revanche, la désorption du gallium et de l'arsenic adsorbés à la surface du GaAs est insignifiante dans la gamme de température (250-400°C) et les durées considérées. Elle ne commence à intervenir d'une manière repérable au-dessus de la température d'évaporation congruente du matériau (630°C pour le GaAs). Même si la température d'évaporation de ces éléments dépend de la contrainte d'une surface à l'échelle globale pour un alliage [55] ou locale en présence d'impuretés [56], la désorption de ces éléments ne sera pas prise en compte dans nos expérimentations.

-l'absorption : c'est le mécanisme qui conduit l'atome à se chimisorber et à participer à la croissance de la couche. Les liaisons formées sont fortes et l'atome devrait être stable., je te propose : Toutefois, il a été montré pour les semiconducteurs III-V que des échanges entre atomes adsorbés et adsorbés se produisent.

-l'échange entre atomes : cet échange concerne un atome déjà incorporé et un atome adsorbé. Ce type d'échange a été souvent repéré dans les semiconducteurs III-V, que ce soit pour les éléments V (As/P, As/Sb) [57]–[59] ou pour les éléments III (In/Ga) [60]. Ces phénomènes sont souvent reliés à des mécanismes de ségrégation d'une espèce. Or la littérature sur le GaAsBi pointe que le bismuth donne lieu à ce type de mécanisme.

- la ségrégation d'une espèce en surface : Si une espèce a des propriétés atomiques différentes de celles des atomes du substrat, elle aura tendance à ségréger en surface. Sa présence va perturber le mécanisme d'incorporation et conduire à un retard d'incorporation, et en un enrichissement en l'espèce de la couche subséquente qui ne contient pas cet élément. Cet effet va conduire à une incorporation progressive de l'élément sur quelques monocouches en départ et fin de croissance, et donc à des interfaces graduelles. Cet effet a été très étudié dans le cas de l'indium pour GaInAs/GaAs [60], [61], et de l'antimoine dans GaAsSb [62]. Ce phénomène est actif pour le bismuth. La majorité des groupes travaillant sur les bismures envoie le flux de bismuth avant celui de l'élément III qui commence l'épitaxie. Cela permet d'enrichir la surface en bismuth avant la croissance, et ainsi d'éviter le retard d'incorporation qu'il provoque. Au LAAS, les deux flux sont envoyés simultanément. Dans la mesure où cet élément en surface est un surfactant, le départ de croissance en condition de ségrégation lisse les interfaces. De plus, dans la mesure où nous souhaitons étudier les différents mécanismes intervenant dans la croissance, il est important d'étudier les problèmes liés à ce phénomène.

Nous allons maintenant présenter les modèles qui ont été proposés dans la littérature pour rendre compte de la variation du taux d'incorporation du bismuth dans les couches de GaAsBi épitaxiées sur GaAs avec leurs conditions d'épitaxie. Deux modèles, développés par

la même équipe, ressortent en particulier. Le premier est le modèle établi par Lu en 2008 [16]. Le second a été proposé par Lewis un peu plus tard [17].

### Modèle de Lu

C'est le premier modèle qui fut proposé pour expliquer l'incorporation du bismuth pendant la croissance de l'alliage GaAsBi. Pour cela, trois processus envisageables pour la croissance sont proposés (Figure A-15).

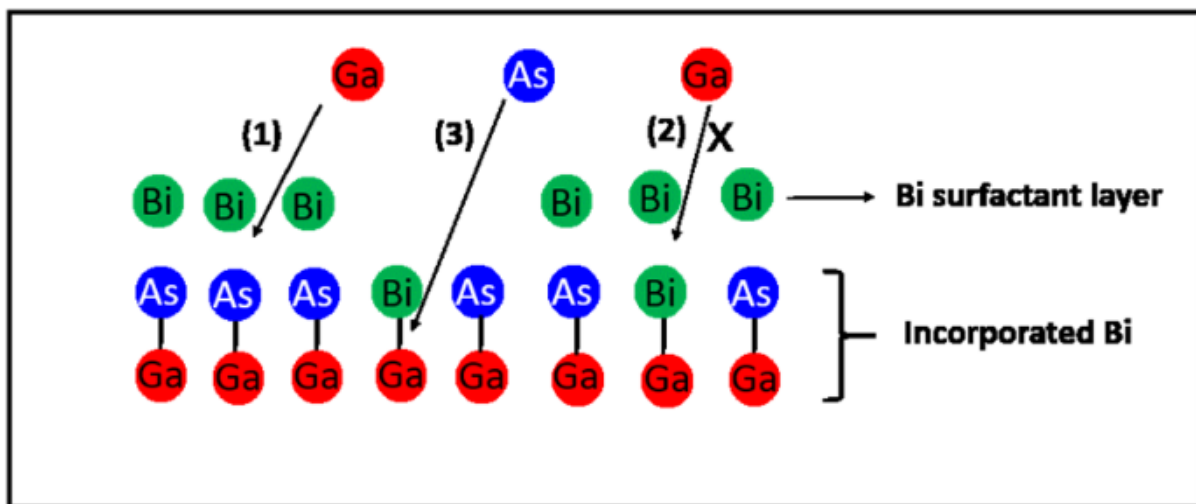


Figure A-15 : Modèle de croissance de GaAsBi de Lu et al. [63] illustré par S. Wang et al. [64]

Le premier processus d'incorporation du bismuth est d'insérer un atome de gallium entre la surface saturée d'arsenic, et la couche de mouillage de bismuth présente au-dessus, formant ainsi une liaison Bi-Ga-As. Les atomes de bismuth incorporés dans la couche viennent alors de la couche de mouillage, qui provient de l'accumulation de bismuth en surface, dû à sa capacité de ségrégation.

Le deuxième processus est l'insertion d'un atome de gallium entre deux atomes de bismuth : un est lié à l'atome de gallium, et le deuxième se trouve en surface. Cette deuxième étape est considérée comme interdite. Les liaisons Bi-Ga-Bi ne sont en effet pas favorables, la contrainte engendrée aux alentours de l'atome de bismuth serait alors trop forte.

Enfin, le troisième processus est l'évaporation du bismuth, qui montre qu'un atome de bismuth déjà incorporé peut être éjecté vers la surface, et remplacé par un atome d'arsenic. Ce mécanisme d'échange a déjà été avancé lors de l'épitaxie de nombreux alliages ternaires III-V (cf ci-dessus).

En combinant ces trois processus, les auteurs ont abouti à l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = \theta_{Bi} F_{Ga} (1 - x) - a F_{As} e^{-U_1/kT} x \quad (A-18)$$

où  $F_{Ga}$  est le flux de gallium,  $x$  la fraction molaire de bismuth, le premier terme en  $(1-x)$  rendrait compte de l'exclusion de la deuxième étape, et la partie exponentielle représenterait le troisième processus, l'évaporation du bismuth, qui est un processus activé thermiquement, avec  $U_1$  comme énergie d'activation thermique du remplacement d'un atome de bismuth déjà incorporé par un atome d'arsenic. Un paramètre d'ajustement «  $\alpha$  » a également été utilisé et  $\theta_{Bi}$  représente la couverture d'atomes de bismuth en surface.

### Modèle de Lewis

Le deuxième modèle a été établi par Lewis en 2014 pour expliquer la dépendance de la fraction molaire de bismuth en fonction du rapport As/Ga. Celui-ci considère un modèle totalement différent, et aussi basé sur trois étapes (Figure A-16).

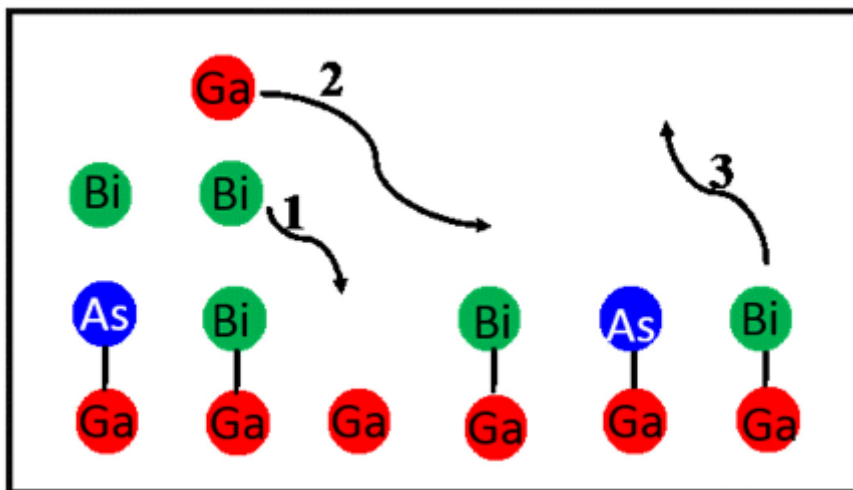


Figure A-16 : Modèle de croissance de GaAsBi de Lewis et al. [65] illustré par Wang et al. [64]

Ici, l'hypothèse de départ est que l'incorporation de bismuth dépend du pourcentage de surface recouvert par le gallium. La couverture de gallium à la surface de l'échantillon peut changer drastiquement avec un changement du rapport As/Ga de 0,5, le contrôle du flux en surface est donc un paramètre majeur dans ce modèle.

Ici, le premier processus représente l'incorporation de bismuth, qui intervient proportionnellement au pourcentage de couverture en surface des espèces gallium et bismuth.

Le second processus considère qu'un atome de bismuth incorporé peut se lier avec un atome de gallium adsorbé. Ce processus a été considéré comme négligeable devant les premiers et troisièmes processus.

En troisième processus, certains atomes de bismuth incorporés sont éjectés thermiquement vers la couche surfactante.

$$\frac{dx}{dt} \propto \theta_{Ga}\theta_{Bi} - a_1xF_{Ga} - a_1xe^{\frac{-U_1}{k_B T}} \quad (A-19)$$

Cette équation résume les trois processus du modèle de Lewis. On retrouve ici aussi une énergie d'activation, qui est définie comme très différente de celle présentée dans le modèle de Lu. Dans son modèle, Lu définit l'énergie d'activation pour rendre compte de la désorption du bismuth en surface. Ici, l'énergie d'activation est définie pour rendre compte du passage d'un atome de bismuth incorporé à un atome de bismuth surfactant. En faisant l'analogie avec le modèle de Lu, on peut dire que la proportion de couverture de bismuth à la surface obéit au modèle des isothermes de Langmuir.

Dans le modèle de Lewis, la couverture de gallium à la surface affecte également l'incorporation du bismuth. Sans bismuth, les atomes d'arsenic qui migrent sur la surface vont systématiquement se lier au gallium s'ils rencontrent une position occupée par un atome de gallium, « sauter » sur un nouveau site s'ils tombent sur un site occupé par l'arsenic ou s'évaporer. Les atomes de gallium ont les mêmes possibilités, plus une petite probabilité de former des gouttes. Le rapport de flux As/Ga joue alors un rôle très important dans ce modèle.

En présence de bismuth, les atomes d'arsenic et de gallium peuvent également aller dans les sites de bismuth incorporés. Lorsqu'un atome arrive sur un site occupé par un atome de bismuth, ce bismuth va agir comme un atome d'arsenic, ce qui veut dire que l'arsenic ne pourra pas prendre la place du bismuth à moins de donner lieu à un échange. De la même manière, le bismuth se comportera comme un atome de gallium lorsqu'il sera en site gallium (antisite).

Le modèle de Lewis se concentre alors sur une variation de rapport As/Ga bien précise, proche de la stœchiométrie. C'est une approche qui ne permet pas de prévoir l'incorporation de bismuth lorsque l'on s'éloigne de la stœchiométrie. Dans ce cas, il faudra considérer le modèle de Lu, qui fait intervenir l'insertion d'un atome de gallium entre la couche surfactante de bismuth et la surface d'arsenic.

Ces deux modèles, établis ces dernières années, ne prennent en compte que les mécanismes d'incorporation correspondant à un seul régime de croissance. Or, dans nos travaux, nous avons observé que deux régimes de croissance sont possibles, tous deux liés à des reconstructions de surface différentes. Ces deux reconstructions de surface, présentées précédemment, sont la (1x3) et la (2x1). Ce sont des reconstructions qui apparaissent ici en régime dynamique qui induisent de grandes différences dans les mécanismes d'incorporation du bismuth. Comprendre comment l'incorporation du bismuth qui fait intervenir plusieurs processus de surface est affectée par les conditions de croissance régissant chaque régime est un prérequis pour la compréhension de la croissance du GaAsBi.

## **A-5 Conclusion**

Nous venons de présenter les alliages GaAsBi/GaAs. Nous avons discuté leur intérêt applicatif qui provient de la différence des propriétés physico-chimiques des atomes constituants et de celles du bismuth, dont la présence conduit à une structure de bande de valence originale qui conduit à un retrécissement du gap  $E_g$  et une augmentation de l'écart  $\Delta SO$ . Ces propriétés sont prometteuses pour les applications dans le proche infra-rouge, en photovoltaïque, en optoélectronique et en spintronique. Nous avons détaillé comment s'opère la croissance pseudomorphique de ces couches minces désaccordées à leur substrat, et la relaxation des contraintes qui se produit si elles sont trop épaisses. Nous avons ensuite présenté les reconstructions de surface que nous rencontrerons lors de leur épitaxie, et enfin discuté les mécanismes de surface, notamment la désorption et l'absorption du bismuth, qui entrent en compétition pour aboutir à la croissance de l'alliage et en définissent la composition chimique. Nous avons enfin décrit les modèles qui ont été proposés pour expliquer la sensibilité de cette dernière aux conditions de croissance. Nous allons maintenant présenter et discuter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur l'influence des paramètres de croissance sur l'incorporation du bismuth, pour contribuer à comprendre comment se déroule l'épitaxie de ces alliages originaux. Mais auparavant nous allons décrire les techniques qui nous ont permis de mener ces études.





## **Partie B – Croissance et Caractérisation**





Nous allons décrire la technique d'épithaxie, l'épithaxie par jets moléculaires, utilisée au LAAS pour élaborer les structures et composants III-V. Nous avons étudié exhaustivement l'influence des paramètres auxquels elle donne accès sur la croissance de couches GaAsBi. Nous insisterons sur les spécificités du système ultra-vide sur lequel nous avons mené nos études. Ensuite, nous présenterons les techniques de caractérisation in-situ dont nous disposons dans notre système d'épithaxie. Nous détaillerons plus particulièrement la technique de mesure de courbure que nous avons exploitée tout au long de nos travaux, et sur laquelle nous nous sommes appuyés pour approfondir les connaissances sur l'épithaxie de ces alliages. Enfin, nous présenterons les techniques ex situ que nous avons mises à contribution pour l'étude des couches épithaxiées (partie D).

## **B-1 Epithaxie par jets moléculaires**

### **B-1-1 Principe**

L'épithaxie par jets moléculaires (EJM) est une des techniques principales d'élaboration de couches minces (épaisseurs allant du nanomètre à la dizaine de micromètres) et de structures de plus faible dimension à base de semiconducteurs simples (IV : Si, Ge) et composés (III-V, II-VI, ...) qui peuvent être dopés. Cette technique est largement utilisée au côté de la technique d'épithaxie en phase vapeur aux organo-metalliques avec laquelle elle partage le marché de la fabrication des composants semiconducteurs, nécessaires aux applications électroniques et optoélectroniques.

L'EJM consiste à condenser des flux d'éléments purs, issus de sources généralement liquides ou solides, quelquefois gazeuses, à la surface d'un substrat dans des conditions expérimentales telles qu'ils produisent à sa surface une couche monocristalline contenant ces éléments avec la composition visée.

Pour cela, cette technique exploite tout d'abord l'ultra-vide pour limiter dans le solide en croissance la concentration des impuretés provenant de la pression résiduelle dans l'enceinte car elle détermine le dopage non-intentionnel du semi-conducteur épithaxié. Des valeurs très faibles (quelques  $10^{14}/\text{cm}^3$  à  $10^{15}/\text{cm}^3$ ) sont donc requises.

L'obtention recherchée d'un cristal impose de chauffer le substrat à une température suffisante pour que l'arrangement atomique du matériau formé à sa surface se fasse. Par ailleurs, dans le cas de composés, il faut garantir la stœchiométrie du matériau formé, en ajustant la température du substrat, les flux des éléments et leur rapport. Dans le cas de GaAs par exemple, dans la gamme de température de substrat utilisée, le gallium se condensera, avec le risque de former des gouttelettes en surface qui sera prévenu en utilisant un flux d'Arsenic plus fort ; l'arsenic ne se condense en effet pas en absence de gallium. Ces conditions conduisent à l'élaboration de semiconducteurs III-V de qualité électronique, de composition stœchiométrique avec un taux de défauts ponctuels et étendus très faible.

Les couches peuvent être empilées en sélectionnant successivement les flux des éléments qu'elles contiennent, constitutifs et dopants. Comme la pression est très faible et la température modérée, la vitesse de croissance peut être faible (0,1 à 1micromètre par heure,

soit à peu près 0,1 à 1 monocouche par seconde pour le GaAs), ce qui permet à cette technique de garantir le contrôle des épaisseurs, même à l'échelle nanométrique.

## **B-1-2 Bâti d'épitaxie**

La salle blanche du LAAS dispose d'un bâti RIBER 412, système ultra-vide conçu pour l'épitaxie par jets moléculaires de matériaux et structures en semiconducteurs III-V de la filière GaAs, sur lequel j'ai mené les études sur la croissance des alliages GaAsBi. C'est un bâti semi-automatique, de dernière génération, adapté pour la recherche et le développement ; il est très performant.

### Géométrie globale

Ce système est composé de plusieurs modules (Figure B-1) :

- Un sas qui permet l'introduction des substrats et le retrait des structures épitaxiées. Une cassette contenant douze emplacements pour les porte-substrats y est disponible. Les substrats sont soutenus par gravité sur les porte-substrats en molybdène de 5 '' de diamètre : sur certains des porte-substrats (tels que ceux utilisés dans ces travaux) un seul substrat de diamètre 2, 3 ou 4'' est positionné, alors que sur d'autres trois substrats de diamètre 2'' peuvent l'être. Ce sas est la seule partie du système ultra-vide qui est remise à la pression atmosphérique, les autres modules sont constamment maintenus sous ultra-vide (hors maintenance). Ce module est équipé d'une pompe turbo-moléculaire, qui lui permet d'atteindre rapidement un vide correct, à partir duquel les porte-substrats peuvent être transférés dans les autres modules.
- Au centre, reliant les différents modules (dont le sas fait partie), un cluster/répartiteur, équipé d'un bras robotisé qui permet de déplacer un porte-substrats d'un module à l'autre. Il est pompé par une pompe ionique.
- Une chambre de dégazage, dans laquelle est dégazé le substrat sur son porte-substrat après son introduction dans le sas, et avant de procéder à l'épitaxie. Le four thermique disponible dans ce module permet d'atteindre une température maximale de l'ordre de 750°C. Ce module est pompé par une pompe turbo-moléculaire et est refroidi à l'eau.
- Un parc, contenant une cassette avec cinq emplacements pour des porte-substrats, qui peuvent y être stockés sous ultra-vide. Il n'est pas isolé du module cluster et ne dispose donc pas de pompage spécifique.
- Une chambre d'épitaxie que nous allons décrire au paragraphe suivant.

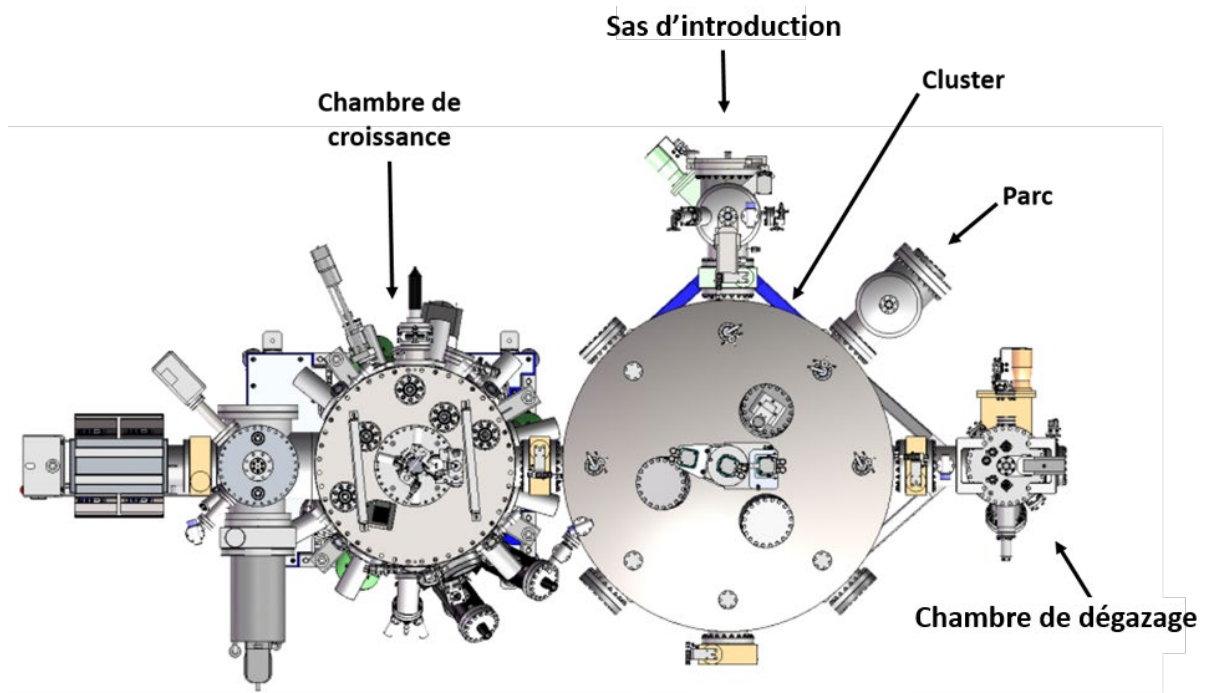


Figure B-1 : Système d'épitaxie MBE 412 du LAAS

Ce système moderne d'EJM, conçu pour la recherche et le développement, permet d'épitaxier des structures complexes par le nombre, le profil de composition des alliages de couches qui les composent, et/ou la modulation de leur dopage et ce, avec une grande uniformité spatiale et temporelle (pendant une épitaxie). Il rend aussi possible la réalisation de séries (batches) qui consistent en la réalisation successive de plusieurs épitaxies programmées par recette. La recette comprend les recettes de chaque épitaxie à mener successivement, qui intègrent le dégazage du porte-substrats et son déplacement intermédiaire entre les différents modules.

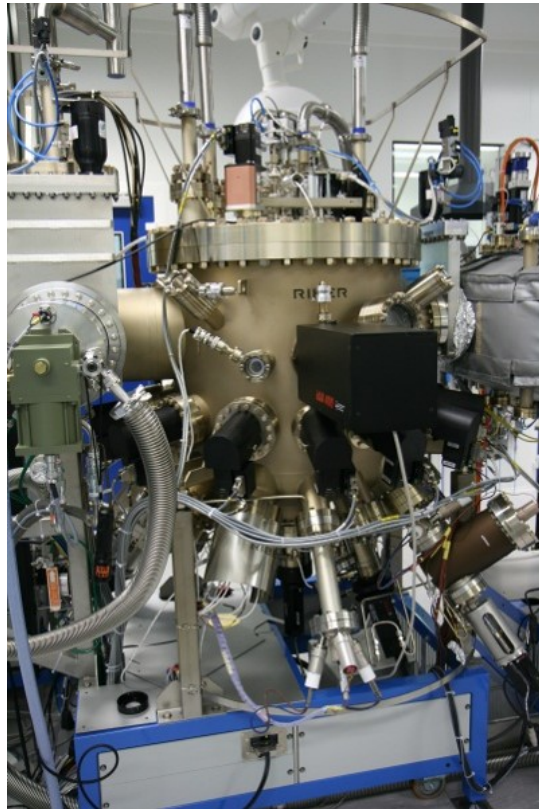
Chaque module, excepté le module-parc, est isolé des autres grâce à des vannes ultra-vide (vannes tiroir à actionnement électropneumatique). Les mouvements (ouverture / fermeture) de ces vannes, le positionnement des porte-substrats dans les différents modules et les déplacements des porte-substrats opérés par le bras robotisé du cluster sont contrôlés par l'automate qui s'assure que la différence du vide entre deux modules est faible lors de l'ouverture de la vanne qui les relie, que l'emplacement visé dans la recette pour un porte-substrats soit disponible, et que la vanne reliant deux modules soit ouverte lorsque le bras doit se déplacer entre les deux modules.

### Chambre d'épitaxie

Ce bâti est de configuration verticale. La chambre d'épitaxie (Figure B-2) est équipée :

a) d'un four chauffant (<750°C) devant lequel peut être positionné le porte-substrats horizontalement (tenu par gravitation), et dispose d'un cache, dénommé dans la suite « général » qui permet de protéger hors croissance la surface du substrat lors de la mesure des flux des éléments par la jauge Bayard-Alpert, ou de toute contamination éventuelle quand

les caches des cellules chauffées sont fermés. Le porte-substrats peut être mis en rotation (à une vitesse programmée (généralement 12 rpm).



*Figure B- 2 : Photo du bâti RIBER 412 sur lequel les croissances de GaAsBi ont été réalisées*

b) douze cellules, réparties au bas du bâti sur un cercle dont l'axe est perpendiculaire au four chauffant, nous permettent de disposer des différentes espèces constitutives et dopantes des alliages III-V étudiés au LAAS :

- éléments III : gallium x2, indium, aluminium x2,
- éléments V : arsenic x2, bismuth, antimoine et azote
- dopants : silicium (dopant N) et carbone (dopant P)

c) une jauge Bayard-Alpert rétractable, qui peut être positionnée dans l'axe du porte-substrats (au-dessous du cache général qui protège le substrat), pour la mesure des flux des éléments constitutifs (paragraphe B-1-3),

d) hublots pour la visée, l'illumination, et les mesures optiques in-situ : partie inférieure) : un vertical ( $0^\circ$ ), 2 à  $20^\circ$ , deux à  $70^\circ$  (symétriques 2 à 2), deux à l'horizontal (absorption atomique de flux – OFM) ; partie supérieure : quatre à  $50^\circ$  (observation porte-substrats et cellules) ;

e) un dispositif de diffraction STAIB d'électrons en incidence rasante de haute énergie (RHEED) constitué d'un canon à électrons (tension de 12kV) et d'un écran fluorescent, utilisé pour contrôler la planéité atomique (rugosité) et l'arrangement atomique (reconstruction) de la surface, avant et pendant l'épitaxie ;

f) équipements pour les contrôles optiques in situ :

-un équipement kSA BandiT nous permet de connaître en temps réel la température exacte du substrat à partir de la mesure de son gap par spectroscopie de seuil d'absorption (le rayonnement infra-rouge (IR) provenant du four chauffant ou de l'éclairage de la surface par une lampe blanche inclinée à un angle différent de la mesure (dans ce dernier cas, il s'agit aussi de transmittance, la lumière détectée étant diffusée par la face arrière non polie du substrat)) ;

-l'image de la surface de l'échantillon éclairée par une lumière blanche est suivie par diffusion optique grâce à une caméra, de manière à contrôler la rugosité et/ou les défauts (défauts ovales, gouttes, défauts de relaxation, ...) qui pourraient s'y développer ;

-de plus, une nouvelle méthode développée au LAAS par Alexandre Arnoult et Jonathan Colin, qui nous a permis de suivre en temps réel l'évolution de la courbure des plaques au cours du temps pendant l'épitaxie (substrat en rotation).

La partie B-2 sera dédiée à la présentation de ces techniques. Notons enfin qu'un contrôle par absorption atomique des flux (OFM) est en cours de développement par A. Arnoult, mais n'a pas été utilisé dans le cadre de ces travaux.

### Les cellules d'évaporation

L'obtention de flux homogènes et stables des espèces constituantes et dopantes d'un matériau à épitaxier est essentielle en EJM. Aussi, depuis l'invention de cette technique (1969), les cellules ont progressivement été optimisées pour y parvenir, en termes de géométrie et matériaux constituants. Les matériaux sources, éléments III, V (dans notre cas) et dopants, sont des éléments de grande pureté (6 à 7N), de manière à ne pas polluer les couches cristallines qui seront formées, et qu'ainsi le niveau d'impuretés non intentionnelles des semiconducteurs III-V épitaxiés soit limité à quelques  $10^{14}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Comme ces matériaux sont très différents par leurs propriétés chimiques et physiques, les cellules développées leur sont spécifiques.

#### *a) Les cellules d'effusion, pour les éléments III et le bismuth*

Le matériau à évaporer (gallium, aluminium, indium et aussi bismuth (élément V)) est placé dans un creuset en nitrure de bore, qui est chauffé par effet joule grâce à des filaments de tantale à la température pour laquelle l'évaporation du matériau fournira le flux d'espèces visé pour la croissance. Le flux sera disponible dès que le cache obturant l'entrée de la cellule sera ouvert, et interrompu en le fermant. Pour la gamme de vitesses de croissance utilisées en EJM, 0,1-1µm/h, la gamme des températures de chauffe sera différente selon l'élément III qui sera alors liquide dans le creuset (Point de fusion (PF) du Ga = 30°C, de l'In=160°C et de l'Al=660°C) [66].

En effet, à une température donnée, la pression de vapeur saturante à la surface du liquide varie selon les éléments ; à température égale, elle est plus faible pour les atomes de plus petit numéro atomique  $Z$  :  $P_{\text{satAl}} < P_{\text{satGa}} < P_{\text{satIn}}$ . Pour les éléments liquides, la température de cellule subit une rampe de 30°/min (montée et descente en température des cellules). Dans le cas des cellules (ici Al et aussi Bi) qui changent d'état (solide-liquide) dans la gamme de température opérée (transition autour de respectivement 660°C et 270°C), la rampe de chauffe sera faible (5°/min) tant que l'élément ne sera pas liquide afin de ne pas



risquer de casser les creusets. En condition normale, on gardera toutefois ces éléments à des températures supérieures à ces valeurs (700°C et 300°C).

La conception de ces cellules est très pointue de manière que les flux des espèces évaporées soient homogènes sur la surface de l'échantillon (principe de la cellule de Knudsen) et leur fabrication très soignée (matériaux, géométrie) pour éviter toute pollution et maintenir les flux constants sur la durée de l'épitaxie et reproductibles d'une épitaxie à l'autre. Cette optimisation est décrite par exemple dans [67]. Notons que dans notre cas, ces cellules sont des cellules à double filament. La base et l'entrée des cellules sont portées à des températures différentes pour prévenir toute formation de gouttes à l'entrée de la cellule qui modifieraient les flux dans le cas du gallium et de l'indium (+110°C pour l'entrée), ou le débordement de l'élément dans le cas de l'aluminium (entrée (« tip ») de la cellule chauffée à 100°C de moins que la base de la cellule).

### *b) Les cellules d'élément V*

L'obtention des flux d'éléments V est en général plus délicate. Les éléments V sont en effet des éléments très volatils. Leurs pressions de vapeur saturantes sont beaucoup plus élevées que pour les éléments III à une température équivalente. Lors de leur utilisation en EJM, ces matériaux sont soit gazeux (azote), soit solides (P, As, Sb) ou soit liquide (Bi). De tous les éléments V, seul le bismuth s'évaporerait à une température suffisamment haute pour être évaporé dans le même type de cellule d'effusion que celles utilisées pour les éléments III. Pour les autres éléments V, la problématique posée est différente pour chaque élément, et donc la conception de leurs cellules a été étudiée au cas par cas. Dans le bâti MBE 412, la cellule azote est de type plasma RF, les cellules arsenic et antimoine sont de type craqueur. Nous ne traiterons ici que le cas de l'arsenic, car c'est la seule cellule possédant un craqueur que nous avons utilisée dans ces travaux.

La conception d'une cellule d'arsenic, comme celle dont nous disposons dans le bâti RIBER 412, est plus complexe qu'une simple cellule d'effusion. Elle dispose tout d'abord d'un réservoir en titane, qui est chargé avec un lingot d'arsenic (2,2kg dans notre cas). La température du réservoir de la cellule détermine la pression de vapeur saturante à l'équilibre à la surface du solide As. L'arsenic lorsqu'il est chauffé se sublime et produit des molécules tétramères ( $As_4$ ), espèce qui constitue donc le gaz contenu dans le réservoir. La température à laquelle est porté ce dernier (dans notre cas 300-350°C) détermine la pression maximale exploitable d'arsenic pour former le flux.

On peut réaliser une fuite d'arsenic vers le bâti sous ultra-vide en ouvrant une vanne-pointeau située à l'interface avec le bâti sous ultra-vide, perpendiculairement au porte-substrats. Le flux d' $As_4$  ainsi formé est modulé par l'ouverture contrôlée du pointeau, et ainsi peut être varié d'un ordre de grandeur. Sa variation n'est pas linéaire avec l'ouverture du pointeau quand elle est faible ; la température du réservoir devra donc être ajustée pour que les flux nécessaires à une série d'épitaxies soient accessibles en ouvrant suffisamment la vanne, pour bénéficier d'un régime linéaire (cf paragraphe suivant).

Cette cellule est de type craqueur. Il est en effet possible de transformer l' $As_4$  en  $As_2$  par chauffage d'un module craqueur situé au-dessus de la cellule (à 850°C). Toutefois, les épitaxies de couches minces et nanostructures en semiconducteurs III-V, en particulier celles

en GaAsBi, sont toujours réalisées au LAAS à partir de l'As<sub>4</sub> non craqué (la température du craqueur est maintenue à 580°C).

### *c) Cellules des dopants*

La cellule utilisée pour le silicium (dopant N) est une cellule d'effusion de même type que celles des éléments III. La gamme de température nécessaire pour couvrir toute la gamme de dopage (< quelques 10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup>) est accessible à ce type de cellule (<1300°C).

Le dopage carbone (dopant P) est réalisé différemment. Le carbone est obtenu par décomposition du gaz CBr<sub>4</sub>. Nous disposons d'une ligne complète de gaz (canalisations, débitmètres, vannes), qui permet de contrôler finement le débit (et possibilité de purge sous N<sub>2</sub>), avec des canalisations chauffées pour prévenir tout dépôt. Une large gamme de dopage est ainsi réalisable (< quelques 10<sup>20</sup> atomes/cm<sup>3</sup>). Cette technique par ailleurs apporte un taux de contaminants non intentionnels très faible [68].

## **B-1-3 Déroulement type d'une épitaxie**

### Procédure

Dans le cadre des croissances que nous avons effectuées, et généralement au LAAS, aucune préparation chimique de la surface des substrats n'est appliquée avant leur introduction dans le système d'ultra-vide. En effet, nous utilisons des substrats GaAs (001) de type « epi-ready », que le fabricant a préalablement conditionnés pour leur utilisation à l'épitaxie. La surface de ces substrats est recouverte d'une couche mince d'oxyde stable et protectrice. Cette couche est éliminée avant épitaxie sous ultra-vide, conduisant à une surface du semiconducteur sans pollution. Plusieurs techniques de désoxydation sont envisageables pour le GaAs [69] [16]. Dans notre cas, l'oxyde est désorbé thermiquement sous flux d'arsenic. Les substrats que nous utilisons, de marque AXT, se désoxydent à une température de l'ordre de 590°C. Comme nous avons étudié l'évolution de la courbure des couches de GaAsBi pendant leur croissance, nous avons toujours utilisé des substrats GaAs entiers, de diamètre 2".

Une fois l'échantillon placé dans le sas d'introduction et ce dernier pompé (< 5.10<sup>-8</sup>T), le robot du cluster l'achemine vers la chambre de dégazage, où il est chauffé à 350°C pendant 3h minimum. Cette procédure permet d'évaporer toutes les impuretés adsorbées à la surface oxydée du substrat et sur son support (molybloc), et ainsi de minimiser cette source de contamination lors de la désoxydation de la surface à venir. C'est l'étape de dégazage.

Une fois cette étape réalisée, le porte-substrats est conduit par le robot dans la chambre de croissance. Les flux sont alors mesurés à l'aide de la jauge Bayard-Alpert, puis le cache général protégeant le substrat est ouvert, le porte-substrats est mis en rotation et chauffé pour désoxyder la surface du substrat de son oxyde naturel, sous flux d'arsenic.

Ce n'est qu'une fois ces étapes effectuées que la croissance commence réellement. Une couche tampon de 300nm de GaAs est épitaxiée à 580°C (effectifs) avec un rapport

atomique As/Ga égal à deux (la méthode de calcul du rapport de flux As/Ga sera détaillée plus tard). La température prise en compte est la température mesurée optiquement par la technique kSA BandiT. La température mesurée par le thermocouple est en effet différente, du fait de la distance de ce dernier à l'échantillon (+100°C environ avec la valeur de température lu au BandiT kSA). La vitesse de croissance sélectionnée est déjà celle qui sera utilisée pour le GaAsBi (0,3-1µm/h). En effet, la cellule du gallium est maintenue à la même température pour la durée de l'épitaxie. Si besoin, nous pouvons modifier la vitesse de croissance en cours d'épitaxie en utilisant simultanément ou successivement les deux cellules de gallium.

L'épitaxie de GaAsBi est réalisée à basse température (inférieure à 400°C effectif). Sous flux d'arsenic, la température du porte-substrats est donc descendue en rampe (30°/min), puis stabilisée (10minutes) à sa valeur visée, contrôlée par thermométrie kSA BandiT, et le rapport As/Ga ajusté, avant de commencer la croissance de la couche de l'alliage GaAsBi.

Les caches des cellules de Ga et Bi sont en principe toujours ouverts simultanément pour commencer l'épitaxie du GaAsBi, excepté pour deux croissances, pour lesquelles le cache de la cellule de bismuth a été ouvert préalablement, sous ou hors flux d'arsenic, pour identifier la différence apportée.

A la fin de la croissance du GaAsBi, dans le cas d'une épitaxie d'une couche de GaAsBi unique, soit la température est montée à 450°C pour en désorber le Bi excédentaire à la surface avant d'appliquer une rampe pour la ramener à 100°C, soit la température est directement descendue jusqu'à 100°C en appliquant un échelon, pour conserver la population de Bi en surface.

Nous étudierons beaucoup de multicouches  $n \times [\text{GaAsBi}/\text{GaAs}]$  pour lesquelles nous ferons varier un paramètre de croissance à chaque couche de GaAsBi pour étudier son influence. A la fin de la croissance de chaque (la) couche de GaAsBi, la croissance de 5 à 10nm de GaAs est réalisée à la température du GaAsBi, puis une rampe est établie pour atteindre 580°C (kSA BandiT), température à laquelle est épitaxiée une couche de GaAs de 100nm d'épaisseur avant de redescendre par rampe à la température visée pour la prochaine couche de GaAsBi ou à 100°C si l'épitaxie de la structure est terminée.

A la fin de l'épitaxie de la structure, si aucune épitaxie n'est prévue à sa suite, pendant que la température de l'échantillon est abaissée à 100°C, la température des cellules est diminuée par rampe jusqu'à leur température de repos (stand-by), et la cellule d'arsenic fermée (pointeau et cache) dès que la température effective est inférieure à 450°C. Ensuite, quand la température du substrat atteint 100°C, le cache général est fermé et, dès que la pression résiduelle d'arsenic dans l'enceinte est suffisamment basse ( $<5 \cdot 10^{-9}\text{T}$ ), le robot est utilisé pour transporter le porte-substrats vers le sas d'introduction pour sa sortie ou vers le module-parc pour son stockage.

Le logiciel CrystalXE de RIBER nous permet de programmer une recette contenant toutes ces étapes. Pour effectuer ces épitaxies, il est toutefois nécessaire de calibrer préalablement les flux des éléments utilisés, pour utiliser les conditions d'épitaxie visées : vitesse de croissance, rapport de flux (optimisation de l'épitaxie et composition des alliages). Nous allons maintenant décrire les étalonnages menés pour mesurer les flux des espèces III et V, et ensuite les techniques de caractérisation in situ que nous avons à notre disposition.

## Estimation des flux incidents

### a) Mesure des pressions équivalentes de flux

En épitaxie par jets moléculaires, la calibration des différents flux moléculaires/atomiques utilisés pour les espèces constituantes (éléments III et V) est primordiale. En effet, ces derniers déterminent la vitesse de croissance (éléments III), les conditions optimales de croissance ( $A_s$ ) et la composition des alliages (Bi, As dans notre cas).

Le flux incident d'une espèce sur une surface (mol. (ou atomes)/cm<sup>2</sup>/s) peut être estimé par l'expression [67] :

$$J = 1,118 \cdot 10^{22} \frac{PA}{d^2(MT)^{1/2}} \quad (\text{B-1})$$

où P est la pression à la surface (aire A (cm<sup>2</sup>)) de la cellule d'effusion (Torr), d (cm) est la distance entre sa surface et le substrat, et M est la masse molaire de l'élément (g/cm<sup>3</sup>) et T la température à laquelle est portée la cellule (°K).

Pour estimer les flux incidents des espèces à la surface du substrat, différentes techniques peuvent être utilisées. Les plus courantes sont la jauge de pression, la balance à quartz, la spectroscopie d'absorption atomique, et la spectroscopie de masse, ainsi que les oscillations RHEED. Mais pour les éléments III et V qui nous concernent, une jauge à ionisation, de type Bayard-Alpert, est généralement utilisée.

Dans le bâti MBE 412, nous disposons d'une jauge Bayard-Alpert. Cette jauge est rétractable : elle est parquée au bord d'enceinte du bâti, et peut être avancée dans la chambre de croissance au niveau (en-dessous) de la position où se situe l'échantillon, isolé par le cache général lorsque les mesures sont effectuées. La mesure qui est effectuée est celle de la pression équivalente de flux BEP, comme *beam equivalent pressure*, en Torr), qui est la mesure directe donnée par la jauge. Le flux de l'espèce (F) en dépend par la relation [70] :

$$F = \frac{Ck}{\eta} P \left( \frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad (\text{B-2})$$

où C est une constante de la jauge ( $8 \cdot 10^{20}$ ), k un facteur géométrique (environ 1 si la jauge est proche du substrat), P est la BEP mesurée à la jauge, M la masse molaire de l'élément et T la température de la cellule.

Dans cette relation intervient la sensibilité ( $\eta$ ) à l'ionisation de l'élément. En effet, les éléments ne possèdent pas la même efficacité d'ionisation. La sensibilité d'ionisation ( $\eta$ ) augmente linéairement avec le numéro atomique (Z) de l'atome (j) selon [66] :

$$\eta = \frac{0,6Z_j}{14} + 0,4 \quad (\text{B-3})$$

Pour Ga :  $\eta_{\text{Ga}}=1,73$ , pour As :  $\eta_{\text{As}}=1,81$  et pour Bi :  $\eta_{\text{Bi}}=3,96$

L'abaque présentée sur la figure B-3 indique comment varie la sensibilité à l'ionisation pour les éléments III et V disponibles dans le bâti RIBER 412 du LAAS à partir de la relation B-3.

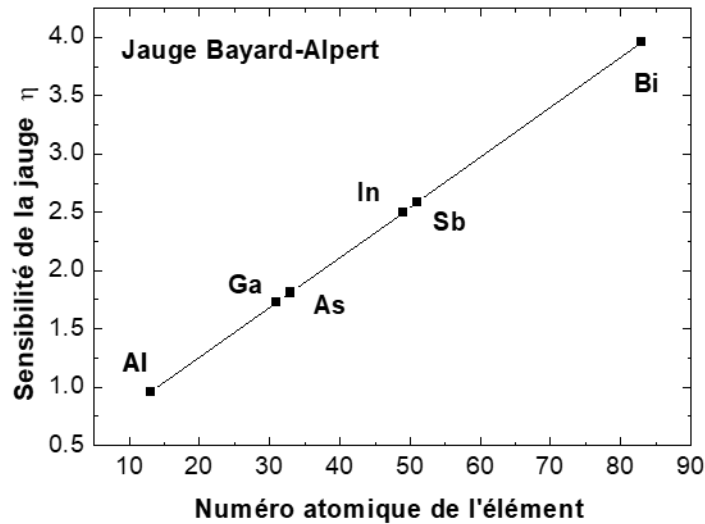


Figure B-3 : Abaque montrant la dépendance de la sensibilité d'une jauge de flux Bayard-Alpert au numéro atomique (Z) pour les éléments qui nous concernent

Le rapport de BEP peut être converti directement en rapport de flux atomique [67] :

$$\frac{J_x}{J_y} = \left( \frac{P_x n_y}{P_y n_x} \right)^{1/2} \quad (\text{B-4})$$

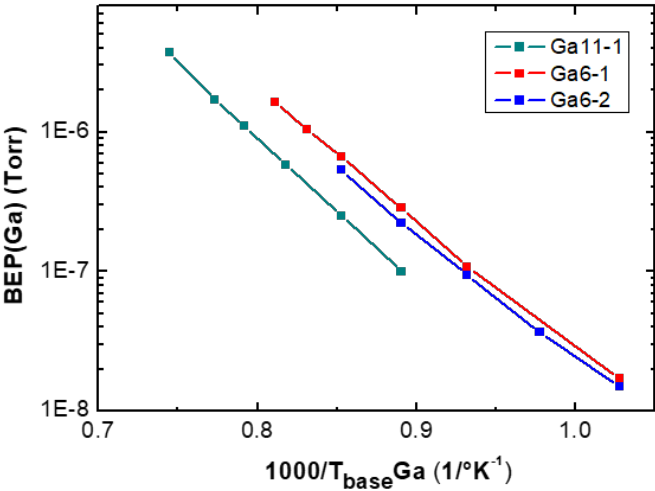
Par ailleurs, la valeur de BEP dépend de la géométrie de la chambre d'épitaxie (position de la jauge et de ses écrans par rapport aux cellules (axe et distance)). Dans le cadre de ma thèse, les BEP que j'ai le plus souvent mesurés ont été les BEP d'As, Ga, et aussi Bi, afin de calibrer les paramètres de croissance (rapport V/III et vitesse de croissance). Aux valeurs de BEP mesurées devait être soustrait le BEP mesuré initialement alors que les caches des cellules étaient fermés, ce BEP indiquant la pression résiduelle dans l'enceinte ultra-vide refroidie à l'azote, avec les cellules pré-chauffées (quelques  $10^{-9}$  T). La variation du BEP en fonction de la température pouvait alors être tracée pour la cellule considérée, et comparée aux autres séries de croissance pour vérifier la concordance.

Toutefois, comme les mesures de BEP souffrent d'une imprécision de l'ordre de 10%, j'ai souvent aussi utilisé des techniques de calibration « relative » qui m'assuraient que les consignes utilisées étaient celles visées (cf paragraphe B-3-1).

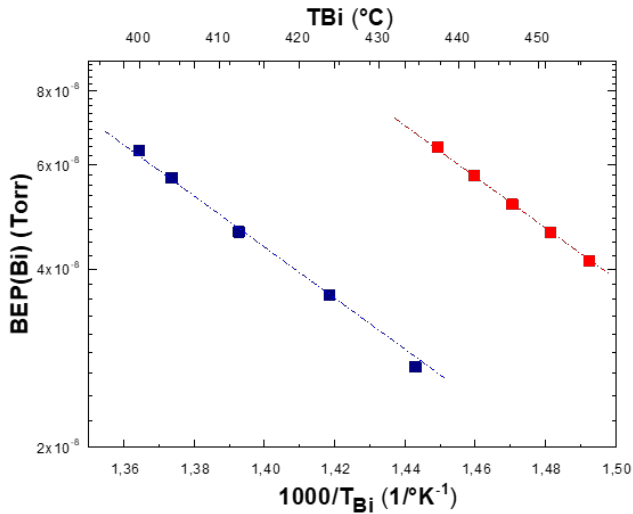
#### *b) Pressions équivalentes de flux du gallium et du bismuth*

A partir de cet étalonnage, pour le gallium, connaissant le BEP que l'on sait proportionnel à la valeur de son flux et donc à la vitesse de croissance visée ( $T_s < 630^\circ\text{C}$ ), on peut vérifier si l'étalonnage du logiciel de croissance CRYSTAL® est correct. Ce dernier permet en effet de calculer la vitesse de croissance en fonction de la température de la cellule, avec une valeur de température de référence antérieure. Nous comparons la température de

cellule donnée par le logiciel pour la vitesse souhaitée à la température nécessaire pour avoir le BEP qui lui correspond. Si nous constatons une différence, nous préférons nous assurer de la vitesse de croissance en mesurant un super-réseau GaAs/AIAs par diffraction de rayons X à haute résolution. Avec les valeurs obtenues, nous modifions les valeurs de référence, température de la cellule de gallium et vitesse de croissance mesurée, prises en compte par le logiciel CRYSTAL®.



(a)

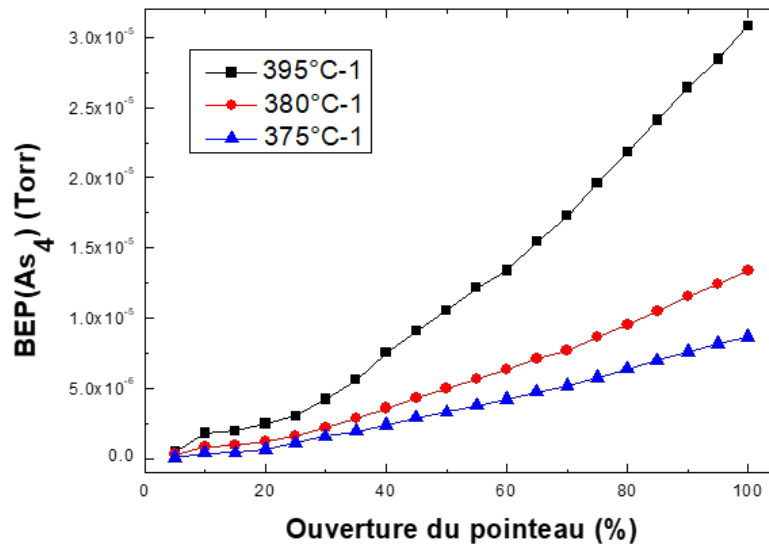


(b)

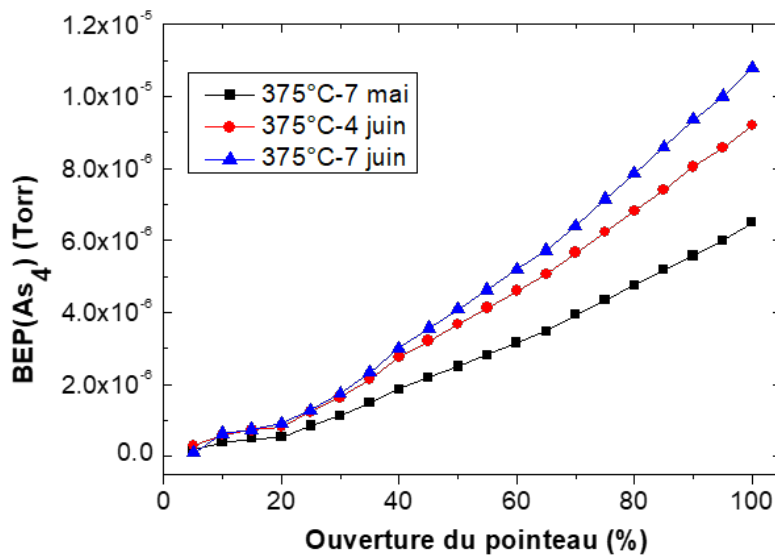
Figure B-4 : Pressions de flux équivalentes de Ga et Bi mesurées avec la jauge Bayard-Alpert

La Figure B-4 montre pour notre système d'épitaxie les courbes  $BEP = f(T_{cellule})$  obtenues pour le gallium et le bismuth. Nous constatons que, pour chaque élément, la loi de variation est de même type indépendamment de la date des mesures et de la cellule pour les deux éléments. Cette variation est en effet liée aux propriétés d'évaporation de l'élément considéré. En revanche, nous constatons que l'intensité des flux du gallium (cellule Ga6) varie au cours du temps. Cet effet est dû à la consommation de l'élément dans la cellule. Il varie aussi en fonction de la cellule dans le cas des deux cellules de gallium (Ga6 et Ga11) et de

celle de bismuth, du fait que le thermocouple des cellules n'a pas été positionné à la même distance du creuset.



(a)



(b)

Figure B-5 : Variation du  $BEP(As_4)$  en fonction de l'ouverture du pointeau (a) pour plusieurs valeurs de la température du réservoir de la cellule arsenic et (b) pour la même température du réservoir à différentes dates

### c) Pression équivalente de flux d'arsenic

La mesure de la pression équivalente de flux d'As est effectuée à la fin. En effet, la pression résiduelle dans la chambre ultra-vide est trop élevée en fin de la calibration du flux d'arsenic pour mesurer ensuite les flux des autres éléments dont la BEP est trop faible par rapport à la BEP résiduelle riche en arsenic. Il faudrait attendre que la pression dans l'enceinte diminue.

La mesure d'As<sub>4</sub> est effectuée par une recette qui incrémente le pas d'ouverture du pointeau de la cellule d'arsenic de 5% après chaque mesure de BEP, et attend la stabilisation du BEP avant chaque nouvel incrément. La Figure B-5 montre les variations du BEP(As<sub>4</sub>) obtenues pour différentes températures du réservoir d'As en fonction de l'ouverture du pointeau (a), et aussi au fur et à mesure que l'arsenic solide dans le réservoir se consomme (b). On constate que l'évolution du BEP d'As<sub>4</sub> n'est pas proportionnelle à l'ouverture du pointeau. Nous prenons toujours soin autant que faire se peut d'utiliser une température de réservoir qui donne des valeurs de BEP dans le régime linéaire, qui permet de mieux contrôler sa valeur. Par ailleurs, la mesure du BEP (As) peut évoluer très vite (Figure B-5(b)) et nous le contrôlons à chaque épitaxie.

On peut ainsi estimer l'(les) ouverture(s) de la vanne, donnant le(s) BEP à utiliser pour l'épitaxie à effectuer. A une vitesse de croissance visée (qui fixe la température de la cellule de gallium), le BEP d'arsenic est utilisé pour estimer le rapport atomique As/Ga utilisé. Toutefois, il faut tout d'abord savoir quel BEP(As<sub>4</sub>) correspond à un rapport atomique As/Ga égal à 1. On pourrait convertir les BEP en flux, mais nous utilisons une technique expérimentale qui permet d'estimer empiriquement cette valeur critique.

#### *d) Rapport atomique As/Ga unité*

Une méthode pour estimer ce rapport critique a été proposée par Newstead et al [72]. Elle prend en compte les propriétés des deux reconstructions de la surface du GaAs (2x4) et (4x2) observées dans cette gamme de température (<615°C) : ces reconstructions sont riches respectivement en As et en Ga [73]. Le principe de cette méthode d'étalonnage consiste à se baser sur le changement de reconstruction de surface entre (2x4) (riche en As) et (4x2) (riche en Ga) observé par RHEED pour estimer le rapport atomique As/Ga unité.

Pour ce faire, après la croissance d'une couche tampon effectuée à 580°C, la température du substrat est ajustée à 540°C en maintenant le flux d'arsenic. Le flux d'arsenic est alors largement excédentaire (rapport V/III estimé à 2). Le cache de Gallium est ouvert, pour initier la croissance de GaAs ; on observe une reconstruction de surface (2x4), riche en As. On diminue peu à peu le BEP d'arsenic, donc son flux incident, en fermant peu à peu le pointeau de la cellule d'arsenic, pour pouvoir trouver le rapport As/Ga unité de référence. A chaque fois, après avoir modifié la consigne du flux, le cache de la cellule d'As est fermé, afin de passer en régime riche en Ga, qui se traduit par l'apparition au RHEED de la reconstruction de surface (4x2), riche en Ga. Dès que ce changement de reconstruction est observé, le cache As est re-ouvert à la même ouverture de vanne-pointeau que précédemment. On étudie alors la durée nécessaire pour que la reconstruction de surface transite en (2x4) en croissance.

Lorsque le rapport est largement excédentaire ( $R_{im} > 1,05$ ), la reconstruction (2x4) est immédiatement retrouvée. Le flux d'As est diminué progressivement jusqu'à ce que la reconstruction (4x2) riche en Ga persiste pendant la croissance de GaAs. Lorsque, après ouverture de la vanne-pointeau d'arsenic, la croissance de GaAs se fait avec une reconstruction (4x2) maintenue à la surface pour une durée supérieure à 15 monocouches (convention), cela signifie que le flux d'arsenic présent à la surface de l'échantillon n'est pas suffisant pour permettre de transiter dans un régime de croissance riche As (reconstruction de surface (2x4)). Nous considérons que cette valeur limite correspond à un rapport atomique As/Ga égal à 1. Cette calibration est opérée pour différentes vitesses de croissance



(températures de gallium). La Figure B-6 montre le résultat de cette calibration pour une vitesse de GaAs de 0,3 $\mu$ m/h.

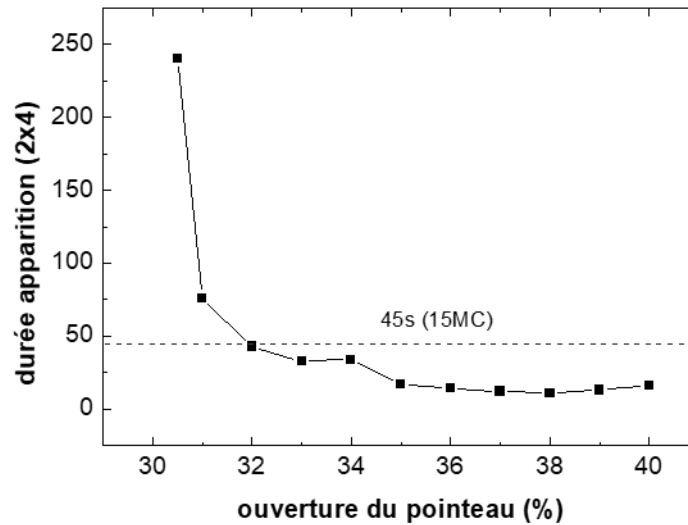


Figure B-6 : Détermination de l'ouverture du pointeau de la cellule d'arsenic qui correspond au rapport atomique As/Ga unitaire par recherche de la transition entre reconstructions (4x2)/(2x4) ; vitesse de croissance 0,3 $\mu$ m/h

Ici, les résultats obtenus présentant la durée d'apparition de la reconstruction (2x4) ne tiennent pas compte du transitoire de flux à l'ouverture de la cellule de gallium.

Néanmoins, l'utilisation de cette méthode peut entraîner une rugosité de surface, que nous identifions par la diminution de l'intensité du RHEED. Cette rugosité apparaît lorsqu'après être passé en régime riche en gallium, par fermeture du cache As, et que, le flux d'arsenic remis, la durée pour récupérer la reconstruction (2x4) est trop grande. Pour les BEP d'arsenic pour lesquels la reconstruction (2x4) n'est pas retrouvée immédiatement, dès la mesure effectuée, la vanne-pointeau est repositionnée à sa valeur initiale (rapport V/III =2, >>BEP<sub>lim</sub>) pour que la surface puisse récupérer plus rapidement. Même en augmentant ensuite le flux d'arsenic, nous avons observé que nous gardons souvent cette rugosité. Nous l'atténuons en recuisant la surface à haute température (610°C) sous flux d'arsenic. Ce recuit permet d'augmenter le libre parcours moyen des espèces en surface, ce qui diminue cette rugosité. On peut également envoyer des impulsions de gallium (en prenant soin que le rapport As/Ga soit de l'ordre de 2), pour lisser plus rapidement et efficacement la rugosité présente à la surface. Cependant, le suivi du lissage par RHEED nous indique que cette méthode, bien que diminuant la rugosité initiale, la supprime difficilement. C'est pour pourquoi nous n'appliquons pas systématiquement cette procédure et nous fions aux rapports de flux estimés à partir des rapports BEP(As<sub>4</sub>) /BEP(Ga). Nous l'utilisons seulement lorsque nous appliquons cette calibration en cours de croissance pour les couches de GaAsBi pour lesquelles nous souhaitons nous assurer du rapport de flux As/Ga unité, et que nous visons une meilleure précision que celle accessible par la mesure des BEP d'As<sub>4</sub> et Ga.

## **B-2 Caractérisations in situ de l'épitaxie**

Le processus d'épitaxie est le résultat de la mise en œuvre de plusieurs mécanismes atomiques sensibles aux conditions de croissance (intensité des flux, rapport des flux, température du substrat) ainsi qu'aux spécificités du substrat (orientation de surface, arrangement atomique en surface, planéité de la surface et défauts qui y sont présents), et de la différence des propriétés du GaAs et de la couche, ici GaAsBi (structure cristalline, désaccord de maille, capacité de la couche à croître pseudomorphiquement ou relaxer les contraintes élastiquement et plastiquement).

Il est donc important de caractériser en temps réel si les conditions d'épitaxie sont correctes (température de substrat, intensité des flux) et de connaître leur effet sur le matériau en croissance (monocristallinité, surface, contrainte, formation de défauts). Nous disposons sur le bâti du LAAS de plusieurs techniques de caractérisation in-situ qui nous donnent des informations précieuses et complémentaires sur le matériau en cours de croissance. Nous allons les décrire successivement.

### **B-2-1 Mesure de la température du substrat**

La mesure de température indiquée par le logiciel d'épitaxie est obtenue à l'aide d'un thermocouple situé à l'arrière et au centre du substrat. La température de substrat indiquée dépend fortement de sa distance au substrat, et peut donner des valeurs très différentes de la valeur effective (écart=+100° dans notre cas). Les valeurs sont néanmoins très reproductibles, pour un même échantillon et un même porte-substrats. Elles peuvent être étalonnées en utilisant des points critiques, tels que la désoxydation du substrat épi-ready (590°, observée au RHEED), la transition entre la reconstruction (2x4) et c(4x4) du GaAs observée par RHEED hors croissance à condition d'utiliser toujours le même flux d'arsenic (étalonné par la mesure de son rapport unitaire (cf paragraphe précédent) [74], ou l'évaporation d'une couche amorphe d'arsenic (350°C-400°C, observée par RHEED) qui a été déposée à faible température de substrat (<10°C) [75].

Une mesure fiable est également accessible en utilisant un pyromètre optique. Toutefois, le pyromètre dont nous disposons sur le bâti d'épitaxie (IRCON Modline 3V) n'est pas utilisable pour la gamme de température qui nous concerne (<400°C).

Aussi, afin d'améliorer la connaissance de ce paramètre primordial pour l'épitaxie, nous avons utilisé un équipement BandiT de la société kSA basée sur la technique BET (Band Edge Thermometry). Cette technique permet de connaître la température d'un substrat en mesurant la lumière NIR émise du four chauffant, et transmise dans son épaisseur ou la lumière d'une lampe blanche diffusée par sa face arrière non polie (basses températures).

Le seuil d'absorption du substrat, qui correspond à son énergie de bande interdite, est détecté. L'énergie de bande interdite variant rapidement et suivant une relation connue avec la température, il est donc possible de connaître la température de l'échantillon d'une manière fiable. Remarquons toutefois que cette technique est très performante pour les substrats (+

couches) de GaAs non dopés. En revanche, elle fonctionne moins bien pour les substrats dopés pour lesquels le seuil d'absorption est moins franc. Par ailleurs, les valeurs obtenues au cours des épitaxies sont moins précises, perturbées par les couches déposées. Cet effet est d'autant plus important que les couches absorbantes sont épaisses. Nous rencontrons ce problème pour les couches de GaAsBi. Pour le GaAsBi épitaxié sur une couche tampon de GaAs, nous repérons la température du GaAs à la température d'épitaxie du GaAsBi (autour de 300°C) (Figure B- 7). Nous avons constaté que l'ouverture de la cellule de gallium conduit à une augmentation de la température lue (0,5°C), et que l'ouverture des caches de Bi et Ga augmente la valeur lue de 1°C qui continue ensuite à augmenter pendant la croissance en régime de reconstruction (1x3). L'apparition de la reconstruction (2x1) provoque une montée très importante de la valeur lue au bandiT kSA, de 100°C environ ; cette surface reconstruite a donc une forte contribution sur la lecture de température au BandiT kSA. A la fin de la croissance de GaAsBi, la valeur initiale est retrouvée. Cet effet parasite de lecture est lié à la forte couverture de la surface par le bismuth, et reste à être explicité (effet de gap, absorption par le bismuth, ...).

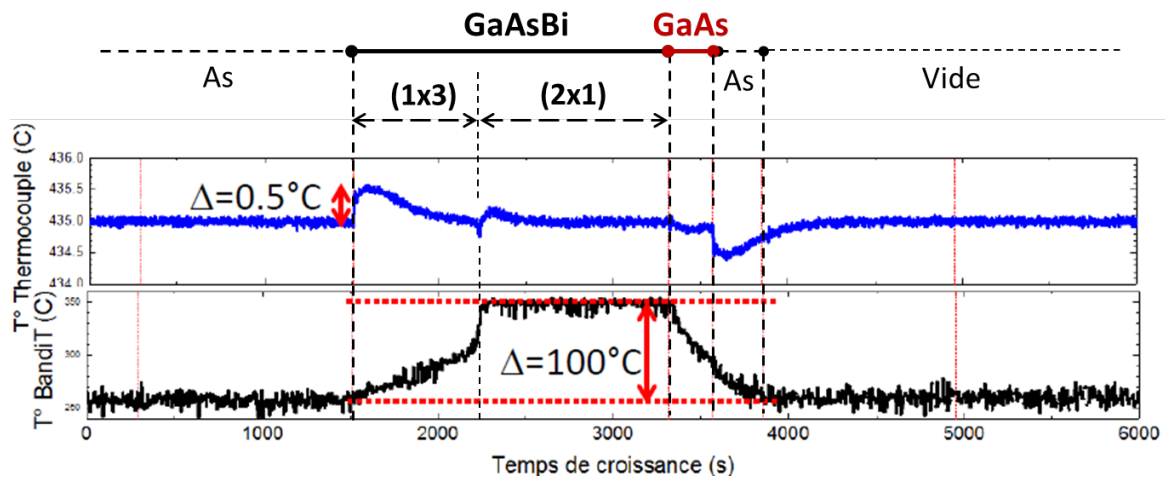


Figure B- 7 : Variation de température pendant l'épitaxie de GaAsBi puis de 10nm de GaAs : valeurs données par le thermocouple (en bleu) et valeurs mesurées au kSA BandiT (en noir).

La procédure que nous avons appliquée pour toutes les épitaxies pour estimer leurs températures de substrat auxquelles nous ferons référence dans toute la suite du manuscrit est donc la suivante : nous ajustons systématiquement la température lue au BandiT kSA du GaAs avant épitaxie du GaAsBi à la valeur visée, et repérons la température du thermocouple qui lui correspond, que nous utilisons ensuite pour l'épitaxie à mener.

## B-2-2 Diffusion optique

Nous disposons d'une caméra (hublot à la normale du substrat), nous permettant de suivre en temps réel et en rotation l'état de surface du substrat éclairé avec une lumière blanche (utilisée pour les mesures au BandiT kSA, à 20° de la normale du substrat), qui nous permet d'identifier la formation éventuelle de gouttelettes pendant la croissance ou de

hachures indiquant la relaxation plastique de la couche de GaAsBi en cours de croissance, car ces défauts diffusent la lumière blanche incidente.

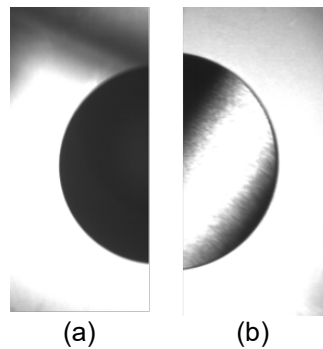


Figure B-8 : (a) Surface du substrat en rotation sans rugosité, (b) Surface du substrat devenue rugueuse dont les aspérités diffusent la lumière blanche incidente

### B-2-3 Diffraction d'électrons en incidence rasante

Notre bâti MBE 412 est équipé d'un équipement de diffraction d'électrons en incidence rasante, RHEED (pour Reflection High Energy Electron Diffraction) qui a une tension accélératrice de 12kV. La synchronisation de l'acquisition RHEED avec la rotation du substrat, réalisée par le logiciel développé au laboratoire par A. Arnoult, nous a permis de suivre les différentes reconstructions présentes à la surface pendant la croissance, et de les corrélérer aux changements observés par les autres techniques de caractérisation in situ (en particulier la mesure de courbure).

Le RHEED est une technique de diffraction qui a été largement référencée. Un faisceau collimaté d'électrons monocinétiques est envoyé sur la surface de l'échantillon à un angle rasant ( $1-3^\circ$ ). Les électrons sont diffractés par les plans cristallins atomiques proches de la surface (pénétration de 2-3 monocouches), et recueillis sur un écran fluorescent. C'est une technique d'analyse de surface très riche.

Dans notre cas, nous l'utilisons pour vérifier la planéité atomique et l'arrangement (symétrie) atomique de la surface en croissance. Grâce à cette technique, nous observons pendant la croissance et en rotation les différentes reconstructions de surface des alliages, notamment celles du GaAsBi (Figure B-9). Dans ce cas, et comme expliqué dans la partie A, les reconstructions principales du GaAsBi que nous avons observées ont été des reconstructions (1x3) et (2x1). Comme il a été rapporté dans la partie A-3, d'autres reconstructions de surface peuvent également intervenir, dont la reconstruction (2x3), que nous avons dans notre cas observé rarement, et ce lors du retour de la reconstruction (1x3) à la fin de la croissance du GaAsBi. Remarquons que cette technique donne aussi accès à la vitesse de croissance en utilisant les oscillations de la tache spéculaire (faisceau réfléchi à la surface) [68]. Une étude a été menée en exploitant cette possibilité par Olivier Delorme, Université de Montpellier, qui a montré que l'incorporation du bismuth dans Ga(In)SbBi/GaSb pouvait être déterminée à l'aide de cette technique [24]. Dans notre cas, nous travaillons avec des substrats entiers, en rotation pendant la croissance et n'avons pas étudié l'épitaxie du GaAsBi à partir des oscillations RHEED.

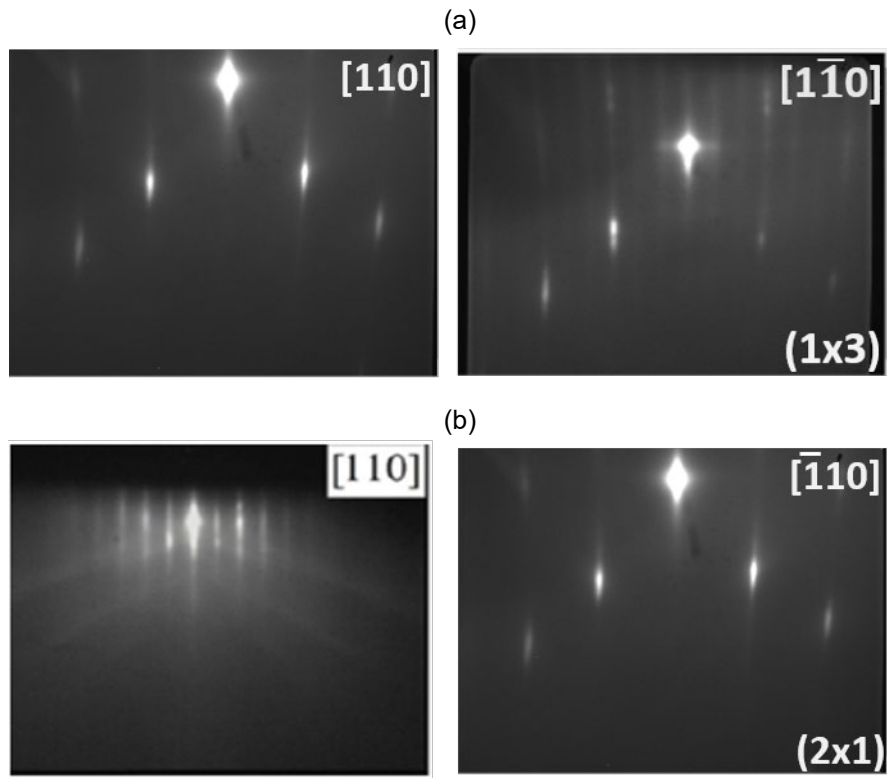


Figure B-9 : Reconstructions principales du GaAsBi a) (1x3) et b) (2x1)

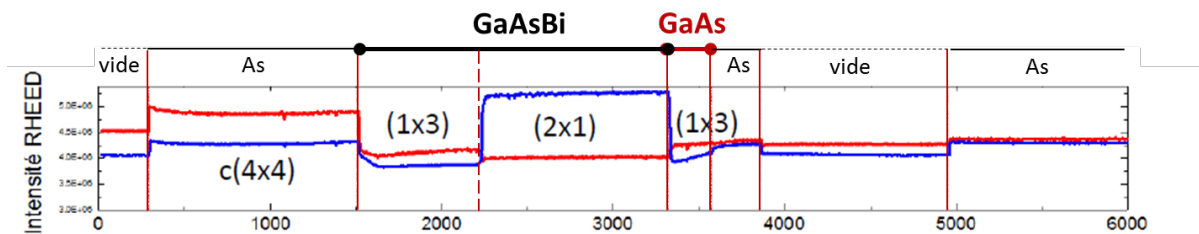


Figure B- 10 : Variation d'intensité des lignes de reconstruction x3 (en rouge) et x2 (en bleu), pendant l'épitaxie d'une couche de GaAsBi et des 10nm de GaAs à sa suite

Pendant les études expérimentales que nous avons menées de l'épitaxie de GaAsBi-GaAs, nous avons suivi tout au long de l'épitaxie la reconstruction de surface de manière à identifier la reconstruction au fur et à mesure que progresse l'épitaxie et son changement éventuel. Comme le substrat est toujours en rotation, le logiciel que nous utilisons enregistre en continu l'intensité des lignes de reconstruction attendues du diagramme RHEED synchronisé à l'enregistrement de la courbure de l'échantillon par MIC (traité au paragraphe suivant) (Figure B- 10). Toutefois, l'équipement RHEED ne donne pas des diagrammes très intenses, et l'enregistrement permet surtout de repérer les points singuliers de changement de reconstruction, ce qui est une information très précieuse.

## B-2-4 Contrôle in situ par mesure de courbure

### Courbure d'une plaque contrainte

Une plaquette de GaAs, sur laquelle sont empilées les couches épitaxiées, dont celle en cours d'épitaxie, et qui subit une contrainte, se courbe. La courbure sera convexe si la contrainte est compressive (-) et concave (+) si la contrainte est extensive.

D'une manière générale, pour une plaque contrainte, l'équation de Stoney permet d'exprimer la courbure ( $\kappa$  en  $m^{-1}$ ), dont l'inverse est le rayon de courbure ( $R$  en  $m$ ) comme :

$$\kappa = \frac{1}{R} \approx \frac{6\sigma_f h_f}{M_s h_s^2} \quad (B-5)$$

Dans cette expression, interviennent la contrainte moyenne ( $\sigma_f$  en  $GPa$ ) imposée à la couche d'épaisseur  $h_f$ , l'épaisseur du substrat ( $h_s$  en  $m$ ), et le module de compression uniforme du substrat  $M_s$  en  $GPa$ ). Plutôt que d'utiliser la courbure comme variable, on trouve très fréquemment dans les publications l'exploitation de :

$$\sigma_f h_f \approx \frac{M_s h_s^2}{6R} \quad (B-6)$$

La grandeur  $\sigma_f h_f$ , contrainte.épaisseur, présente en effet l'avantage d'être indépendante de l'épaisseur du substrat, et d'être plus proche de la grandeur à estimer : la contrainte subie par la structure. Elle s'exprime en  $GPa.nm$  ou  $N/m$  et a donc la dimension d'une densité d'énergie de surface. Nous utiliserons dans cette thèse cette grandeur, pour représenter la « courbure ».

Le cas d'une couche désaccordée à son substrat et déformée pseudomorphiquement, telle que celle subie par une couche de GaAsBi/GaAs, est le plus simple. En effet, la variation de la « courbure », contrainte.épaisseur, sera linéaire et, si cette variation est tracée en fonction de l'épaisseur, la pente donnera la valeur de la contrainte élastique subie.

Dans un ternaire  $AB_{1-x}C_x/AB$ , la fraction molaire ( $x$ ) de l'élément C d'une couche en alliage  $AB_{1-x}C_x$  peut donc être calculée à partir de la courbure ( $\kappa$ ) en utilisant la relations A-3, A-9 et B- 6 :

$$x = \frac{\kappa h_s^2 M_s}{6 h_f M_f} \frac{a_{AB}}{a_{AX} - a_{AB}} \quad (B-7)$$

Pour le cas des couches de GaAsBi, la relation B-7 sera simplifiée vu que nous ne disposons pas des grandeurs impliquées dans la relation donnant la fraction molaire en fonction de la contrainte : module d'Young, coefficient de poisson, coefficients d'élasticité des alliages. De ce fait, comme nous l'avons spécifié dans le paragraphe A-2, nous avons utilisé les valeurs du GaAs.

Il existe d'autres phénomènes qui peuvent générer une contrainte qui, s'ils sont sollicités, auront aussi une contribution dans la courbure de la plaque, que nous allons maintenant rappeler.

### Contraintes et courbure d'une plaque

La courbure de la plaque sera affectée par tout évènement qui modifiera sa contrainte et les contributions à la courbure se cumuleront (somme algébrique). Ces évènements sont multiples :

- La contrainte élastique telle que celle rencontrée en épitaxie lors de la croissance d'un matériau désaccordé à son substrat et déformé pseudomorphiquement que nous venons de discuter. Remarquons que la contrainte est apportée dans ce cas par tout élément atomique qui se substitue à un élément de la matrice, tel que Bi dans GaAsBi, ou un dopant, tel que Si et C respectivement utilisés comme dopant N et P du GaAs.

- La contrainte thermique, qui est la contrainte emmagasinée dans une plaque qui a subi une variation de température. Cette contrainte est générée si les coefficients thermiques des matériaux associés sont différents. Si tel est le cas, elle interviendra en épitaxie, lors du refroidissement des structures (cf paragraphe A-2-1). Nous ne disposons pas du coefficient thermique des alliages GaAsBi et l'avons pris égal à celui du GaAs, et n'avons donc pas considéré cette contrainte, lorsque nous avons comparé les fractions molaires obtenues pendant l'épitaxie des couches aux mesures effectuées à température ambiante après épitaxie par DRX, RBS et TEM.

- Une force extérieure exercée sur la plaque, par exemple lors de maintien du substrat sur le porte-substrat. Les substrats que nous utilisons sont simplement posés sur leur porte-substrats sans que ne soit générée aucune contrainte additionnelle. Donc cette source de contrainte n'est pas à prendre en compte dans notre cas.

- La différence de température entre les deux faces de l'échantillon. En épitaxie, c'est toujours le cas lorsqu'un échantillon est chauffé [76]. Pour éviter cet effet, la courbure est remise à zéro avant chaque mesure (réinitialisation de la mesure grâce au logiciel de mesure de courbure).

- Une contrainte de surface, due par exemple à une reconstruction de surface ; dans ce cas, la courbure additionnelle restera constante sur la durée de la reconstruction et sera repérable.

- La génération de défauts qui relâchent ou amplifient la contrainte subie par la couche en croissance, et qui atténueront ou augmenteront donc la variation de la courbure. Par exemple, dans le cas de structures épitaxiées, la génération de dislocations de désaccord les atténueront, ce d'autant plus que leur densité (dislocations formées en cascade) sera forte ; la présence de défauts ponctuels interstitiels l'augmentera (cas du GaAs épitaxié à basse température par exemple). Dans notre étude, nous n'avons pas considéré ce type de

contrainte, la présence de défauts ponctuels, en densité repérable, ayant été mise en évidence, mais pour des températures plus basses que celles que nous avons utilisées.

Si plusieurs types de contrainte interviennent, la variation de courbure peut être complexe [77]. On calcule alors, à une épaisseur donnée, à partir de l'expression B-6 la valeur de la contrainte moyenne  $\sigma_f$  subie par la plaque déformée.

Dans le cas d'échantillons monocristallins épitaxiés pseudomorphiques, la contrainte élastique, due au désaccord paramétrique, et la contrainte thermique sont en général les seules contributions prises en compte [78]. Ainsi, une étude pionnière menée par France et al. [79] a utilisé la mesure de courbure pour évaluer comment se déroule l'épitaxie de GaAsBi (substrat immobile). Ils ont trouvé que la fraction molaire du GaAsBi mesurée par courbure correspondait aux mesures par diffraction de rayons X, validant ainsi l'utilisation de cette technique in situ pour l'étude de l'épitaxie de ces alliages.

Cette équipe [44] a également étudié comment se déroule la relaxation dans ces alliages, quand l'épaisseur de la couche de GaAsBi épitaxiée excède la valeur critique de mise en œuvre de la relaxation (paragraphe A-2-2), et a comparé les résultats obtenus au cas de couches de GaInAs/GaAs. Ces auteurs ont montré que les alliages GaAsBi se relaxent pour des épaisseurs plus faibles mais ensuite plus progressivement que les alliages GaInAs. La Figure B-11 montre leurs résultats.

Tous ces phénomènes peuvent se produire, et auront une contribution qui dépendra de leur amplitude. Il est donc très instructif de pouvoir mesurer la courbure des échantillons épitaxiés in-situ, en temps réel pendant leur fabrication ; elle est source d'informations précieuses sur les événements qui sont intervenus au cours de leur croissance et qui déterminent leurs propriétés.



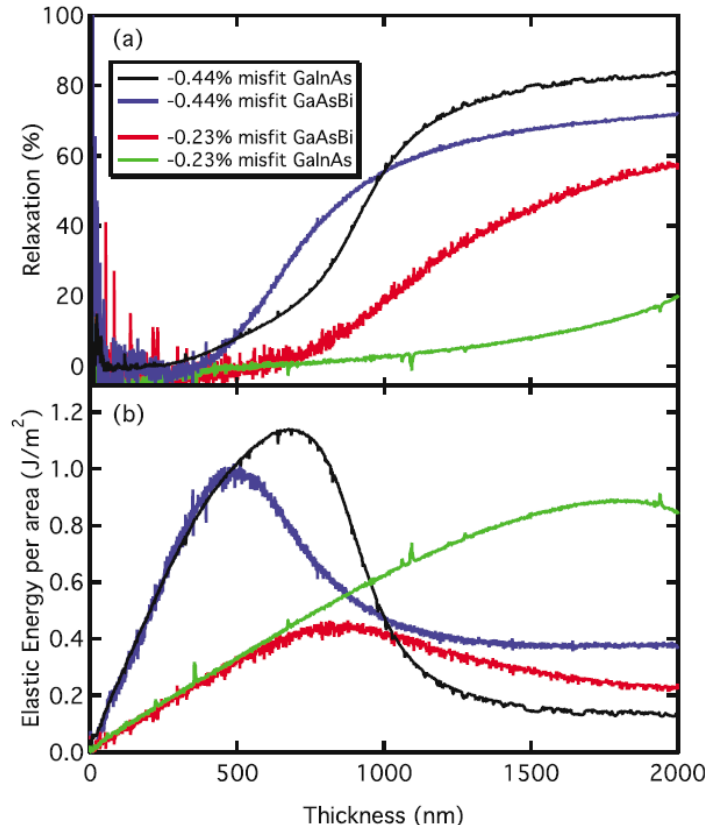


Figure B-11 : Variation du pourcentage de relaxation (a) et de la densité d'énergie élastique ( $\sigma \cdot \text{épaisseur}$ ) (b) en fonction de l'épaisseur de couche calculées à partir de la variation de courbure mesurées lors de l'épitaxie de couches épaisses ( $2\mu\text{m}$ ) de GaAsBi et GaInAs épitaxiées sur GaAs (001) [44]

### Techniques de mesure de courbure

Pour mesurer la courbure d'une plaquette, il est possible d'effectuer a posteriori de son épitaxie des mesures de planéité de sa surface par profilométrie. Bien entendu, cette technique n'est pas utilisable pour des mesures en temps réel telles que celles qui nous intéressent, pour le suivi de la croissance de couches en cours d'épitaxie. Des outils commerciaux, basés sur la mesure de la déflexion d'un faisceau de lasers parallèles (kSA MOS, Laytec Epicurve), sont disponibles pour cette application. La réflexion des lasers sur la surface de la couche en croissance indique l'état de déformation de la couche : le faisceau réfléchi sera élargi si sa contrainte est compressive et resserré si sa contrainte est extensive. Ces outils sont bien adaptés pour des matériaux très contraints (typiquement pour GaN). Toutefois, dans le cas de l'épitaxie par jets moléculaires de matériaux moins contraints, l'utilisation de lasers impose que le porte-substrat soit immobile, car le porte-substrat subit une précession pendant la rotation qui rend difficile un contrôle continu, lorsque la déformation à mesurer est faible.

Alexandre Arnoult et Jonathan Colin ont développé au LAAS un outil maison basé sur une technique alternative, MIC (Magnification Inferred Curvature), qui s'est révélée très puissante et permet d'étudier une épitaxie en continu alors que le substrat est en rotation. Lorsque la structure (plaque dans notre cas : couches+substrat) se courbe, le grandissement

optique de l'image virtuelle d'un objet (ici réseau de points lumineux) vu à travers sa surface va changer, et il est possible de déduire de cette mesure de changement de grandissement une valeur de la variation de courbure.

Cette technique a fait l'objet d'un dépôt de brevet et a été licenciée à la société Riber [80]. C'est la raison pour laquelle nous ne pouvons rentrer dans les détails des équations en jeu, qui font l'objet d'un savoir-faire confidentiel.

La grande sensibilité de ce nouvel instrument nous a permis de travailler la plupart du temps sur des substrats de 50mm de diamètre d'épaisseur standard (350 $\mu$ m), au lieu de substrats affinés (typiquement 150 $\mu$ m), plus chers et plus fragiles, mais cependant nécessaires avec les autres techniques pour l'étude d'hétéroépitaxies faiblement contraintes. En effet, la courbure étant proportionnelle au carré de l'inverse de l'épaisseur du substrat, passer de 350 $\mu$ m à 150 $\mu$ m permet de gagner un facteur 5,4 sur la sensibilité de la mesure.

Outre sa plus grande sensibilité, la technique s'est révélée très robuste à la précession du substrat lors de la rotation autour de son axe, ce qui permet de suivre la variation de courbure à une fréquence pouvant aller jusqu'à 100Hz sans perte de données. Cette grande robustesse à l'alignement en fait un outil « plug and play » qui ne nécessite aucun réalignement entre deux croissances.

Enfin, le fait de travailler avec un objet lumineux réalisé à partir d'une source blanche permet de rendre la mesure moins sensible à la variation de réflectivité de la couche en croissance que lors de l'utilisation de lasers.

Il faut noter que cet outil a été développé pendant cette thèse. C'est l'une des raisons pour laquelle les courbes de variation de courbure présentées sont de qualité inégale, l'outil ayant subi de multiples perfectionnements. L'étude que nous avons menée a enrichi les savoir-faire et les connaissances sur cette technique et a ainsi contribué à son développement. Ces allers-retours ont été très enrichissants.

### *Procédure expérimentale*

Pour les études expérimentales telles que celles que nous avons menées sur l'épitaxie de structures GaAsBi-GaAs, les mesures par MIC sont effectuées en continu, alors que le substrat est en rotation. Nous enregistrons la courbure de l'échantillon pendant l'épitaxie de la couche en cours, qui est calculée par le logiciel de MIC à partir de l'évolution de la déformation de l'image virtuelle de l'objet lumineux (réseau de points) source vue au travers de la couche en croissance. Cette information est obtenue pendant toute l'épitaxie de la multicouche, mais pour l'exploitation des résultats et une comparaison aisée des variations de courbure, pour chaque couche d'une série, la valeur de la courbure et du départ de l'épitaxie de la couche sont re-initialisés à zéro, ainsi que le départ du signal RHEED qui lui correspond.

Nous utilisons comme abscisse la durée de l'épitaxie, et la variation de courbure est alors telle qu'observée en temps réel et est enregistrée, ainsi que l'épaisseur équivalente de GaAs. Cette épaisseur est celle qui aurait été épitaxiée si le flux de bismuth était absent. Ce n'est donc pas l'épaisseur effective de la couche que l'on ne connaît pas en temps réel, mais

cette abscisse est pratique car proche de cette dernière. Pour tous les paramètres de croissance explorés, quand la vitesse de croissance est constante, les deux abscisses sont proportionnelles. Par convention, nous représenterons en abscisse basse la durée qui s'incrémente en cours d'épitaxie, et en abscisse haute, l'épaisseur équivalente de GaAs calculée à partir de sa vitesse d'épitaxie. Pour l'étude de l'effet de la vitesse de croissance, nous représenterons des courbes distinctes avec ces deux variables comme abscisse basse.

### Exemple d'un suivi d'épitaxie par courbure

La technique MIC a été appliquée au GaAsBi pendant ma thèse, mais aussi à l'épitaxie d'autres matériaux, dont voici un exemple.

Cette technique est suffisamment sensible et robuste pour permettre de suivre en temps réel de la croissance d'alliages AlGaAs. Dans l'exemple présenté sur la Figure B- 12 la fraction molaire d'AlGaAs est calculée à partir de la pente (contrainte) de la variation de la contrainte.épaisseur en fonction de l'épaisseur épitaxiée enregistrée pendant l'épitaxie de cette couche. On constate que cette variation est linéaire, que le signal est propre alors que le désaccord de maille est très faible ( $\Delta a/a = 0.047\%$  à la température de croissance) ; la concentration d'aluminium calculée était en accord avec celle déduite de la mesure par DRX. On peut faire le même type de mesure pour les puits quantiques contraints [44]. Cette information est également obtenue en DRX, mais ex situ a posteriori de l'épitaxie.

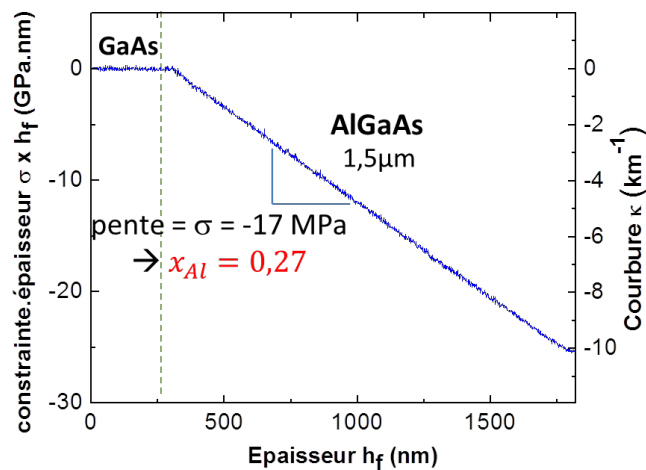


Figure B- 12 : Evolution de la courbure pendant l'épitaxie d'une couche d'AlGaAs/GaAs

Le suivi de la courbure d'une couche ou multicouche pendant son épitaxie permet de visualiser la présence de contraintes très faibles dans les matériaux et ce, au cours de leur épitaxie, et de les mesurer. La mesure de courbure permet donc de mettre en évidence des contraintes non intentionnelles, dont il faut alors comprendre l'origine, ou des contraintes dans des matériaux désaccordés, ce qui peut permettre de calibrer les fractions molaires des constituants d'alliages par des croissances in situ préalables, ou de vérifier leur valeur en cours

d'épitaxie de structures pour composants. Nous avons utilisé cette technique pour accéder à la valeur de la fraction molaire de bismuth dans les couches de GaAsBi/GaAs que nous avons épitaxiées.

## **B-2-5 Conclusion**

Nous venons de décrire la technique d'épitaxie par jets moléculaires et, en particulier, le système ultra-vide très performant dont nous disposons au LAAS, que nous avons utilisé dans nos études. Nous avons montré que nous disposons d'un large panel de techniques de caractérisation in situ pour comprendre comment se déroule la croissance de ces alliages, notamment la technique de courbure MIC développée au LAAS. Nous allons détailler nos travaux qui ont bénéficié des possibilités qu'elles offrent pour le suivi en temps réel des croissances GaAsBi/GaAs que nous avons menées, et de la richesse des informations apportées par leur couplage. Mais auparavant, nous allons présenter les techniques de caractérisation que nous avons aussi utilisées pour étudier certaines des couches que nous avons épitaxiées.

## **B-3 Technique de caractérisation ex-situ**

Afin de compléter notre étude du GaAsBi, nous avons confronté nos résultats expérimentaux obtenus à l'aide de techniques in-situ avec ceux acquis avec les méthodes expérimentales ex-situ de diffraction des rayons X, spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, et microscopie électronique en transmission.

### **B-3-1 – Diffraction des rayons X**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques créées en accélérant avec un champ électrique important des électrons émis d'une cathode et en bombardant une cible (anode ou anticathode). La cathode est en fil de tungstène chauffé par courant électrique et la cible est généralement un métal solide. Dans l'équipement que nous avons utilisé, D8 Discover de Bruker, le tube est un tube à anode de cuivre. Il est maintenu sous vide et est scellé. La longueur d'onde de rayons X est de l'ordre de la distance des plans interréticulaires des matériaux à étudier. Pour le cuivre, elle est de 1,5409 Å.

Le faisceau de rayons X ainsi émis est ensuite collimaté et filtré spectralement avant de parvenir à la surface de l'échantillon. Dans l'équipement que nous avons utilisé, un miroir de Göbel et un monochromateur Ge à double réflexion respectivement remplissent ces deux fonctions.

L'échantillon est positionné sur la platine d'un goniomètre qui permet de régler l'angle d'incidence du faisceau ( $\theta$ ). L'interaction du faisceau de rayons X avec le cristal va donner lieu à la diffraction des rayons X si la géométrie d'incidence obéit à la loi de Bragg (Figure B-13(a) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \quad (\text{B-8})$$

$n$  est l'ordre de diffraction (nombre entier),  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire du plan cristallographique diffractant ( $hkl$ ), et  $\theta_{hkl}$  l'angle entre le faisceau et la surface de l'échantillon.

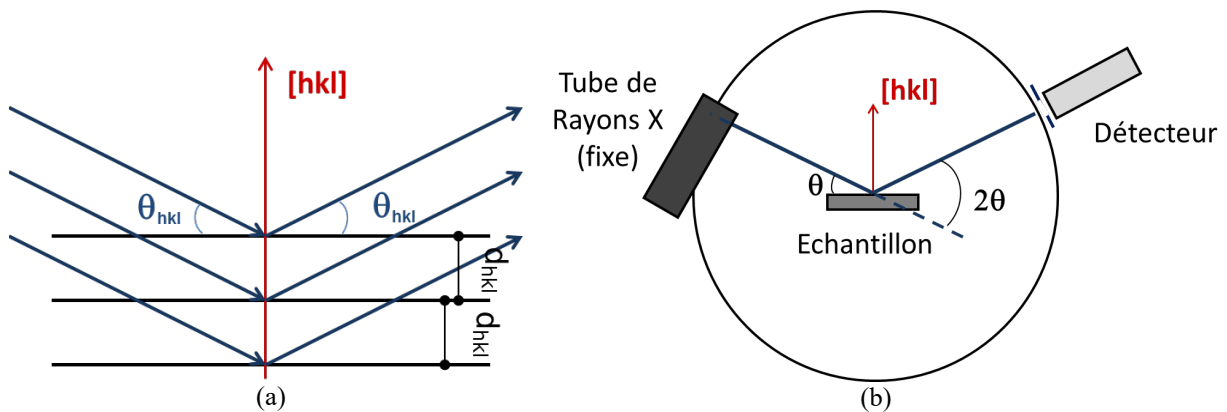


Figure B- 13 : (a) Diffraction en condition de Bragg ; (b) Montage en géométrie de type Bragg-Brentano

Les rayons X diffractés seront analysés par un détecteur (CCD ou scintillateur) qui est aussi positionné sur un goniomètre. Le montage présente une géométrie de type Bragg-Brentano : le tube de rayons X est fixe, l'échantillon et le détecteur peuvent tourner (Figure B-13(b)). On peut ainsi aligner la position angulaire du détecteur ( $2\theta$ , angle entre le détecteur et le faisceau incident fixe) sur celle d'un faisceau diffracté. Pour l'analyse d'une couche sur un substrat, la référence sera le pic de diffraction du substrat. Une fois cette position identifiée, des réglages d'alignement plus fins sont opérés pour optimiser les positions angulaires de l'échantillon ( $\theta_{hkl}$ ) et du détecteur ( $2\theta_{hkl}$ ).

On peut alors enregistrer un diffractogramme  $\theta$  « rocking curve » en faisant varier l'angle ( $\Delta\theta$ ) autour du pic de la couche. Ce type de diffractogramme sera utilisé pour vérifier la qualité cristalline de la couche, à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. On peut aussi enregistrer un diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  dans la gamme angulaire centrée sur le pic de diffraction du substrat. Ce type de diffractogramme sera utilisé pour déterminer la fraction molaire et l'épaisseur de la couche. Le premier paramètre modifiera l'angle de diffraction de la couche, le second la largeur du pic et le nombre de franges d'interférences entre ce pic et le pic du substrat. Ces franges sont des franges de pendellösung. On peut estimer l'épaisseur de la couche à partir de leur période. Si les limites de la couche, surface et interface, sont rugueuses, les franges s'atténueront, voire disparaîtront.

La réflexion 004 a majoritairement été utilisée dans nos études. Elle correspond à la diffraction du faisceau par les plans (004) parallèles à la surface et l'interface de la couche GaAsBi/GaAs (001). Pour ces couches contraintes en compression, la distance interréticulaire des plans (001) est plus grande que celle des plans correspondants du substrat. L'angle  $\theta_{004}^f$  sera plus petit et le pic de diffraction sera décalé de celui du substrat. Les plans (004) ont été utilisés plutôt que (001) ou (002), car compte-tenu des règles de sélection relatives à la

structure cristalline de type blende du GaAs et du GaAsBi, le facteur de structure des plans (004) est plus grand que celui de ces deux autres plans ; l'intensité du pic de diffraction sera plus forte. Nous avons utilisé pour quelques couches la réflexion 115, qui correspond à la diffraction du faisceau par les plans (115) inclinés par rapport à l'interface [81]. En mesurant l'écart entre le pic de diffraction de la couche et du substrat pour ces plans, on peut vérifier que la couche déformée est contrainte pseudomorphiquement. Nous avons ainsi confirmé que les couches de GaAsBi l'étaient effectivement, mais ne présentons pas cette analyse dans le manuscrit.

La Figure B-14 présente un diffractogramme 004 typique de ceux que nous avons obtenus pour les couches de GaAsBi. On y retrouve le pic du substrat à  $66,05^\circ$ , ainsi que le pic provenant de la couche de GaAsBi à  $65,4^\circ$ . Nous avons ensuite utilisé le logiciel de simulation LEPTOS de Bruker, basé sur la théorie de Takagi et Taupin [69] pour estimer avec précision les paramètres de la couche : épaisseur et fraction molaire en bismuth.

Le logiciel LEPTOS permet de créer un échantillon de même nature pour lequel nous entrons les paramètres de la couche épitaxiée, qui ont été mesurés à partir du suivi de courbure MIC pendant son épitaxie ; il nous permet ensuite de calculer le diffractogramme correspondant. Puis, LEPTOS fait varier les paramètres de la couche pour ajuster le diffractogramme simulé au diffractogramme expérimental. De nouvelles valeurs pour l'épaisseur et la fraction molaire de bismuth de la couche épitaxiée sont ainsi obtenues. Le diffractogramme final est aussi présenté sur la Figure B-14 ; il est en bon accord avec le diffractogramme expérimental.

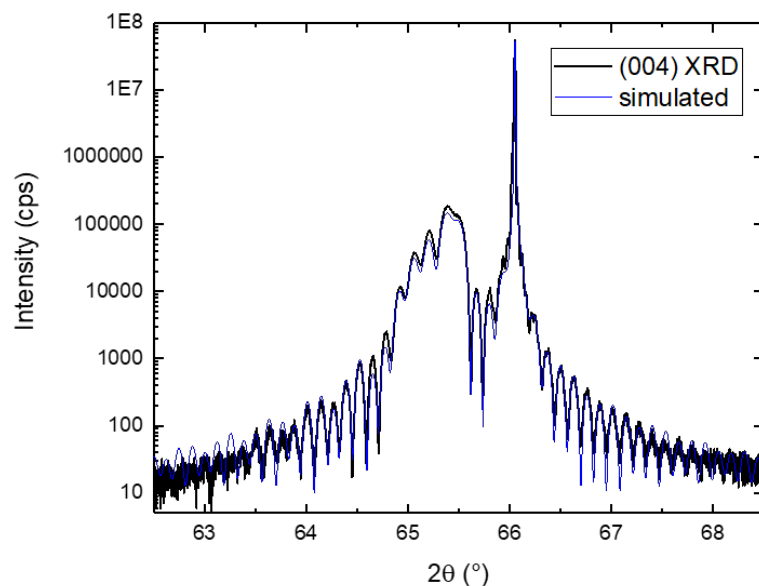


Figure B-14 : Diffractogramme  $\theta - 2\theta$  dans la direction [004] d'une couche de GaAsBi plan atomique

Ces mesures seront exploitées dans la partie D du manuscrit. Nous y comparerons les épaisseurs et fractions molaires de bismuth mesurées pour quelques couches de GaAsBi/GaAs par les différentes techniques de caractérisation in situ et ex situ présentées dans cette partie de manuscrit.

## B-3-2 Microscopie électronique en Transmission

### Principe

La Microscopie Electronique en Transmission (MET ou TEM) est une méthode de caractérisation destructive, qui fournit des informations précieuses sur la cristallinité de l'échantillon (mono-, poly-cristal, amorphe), ses imperfections (défauts étendus, désorientations locales, agrégats, ...) ainsi que sur la composition chimique locale des éléments constitutifs du matériau analysés (homogénéité, mise en ordre, ...).

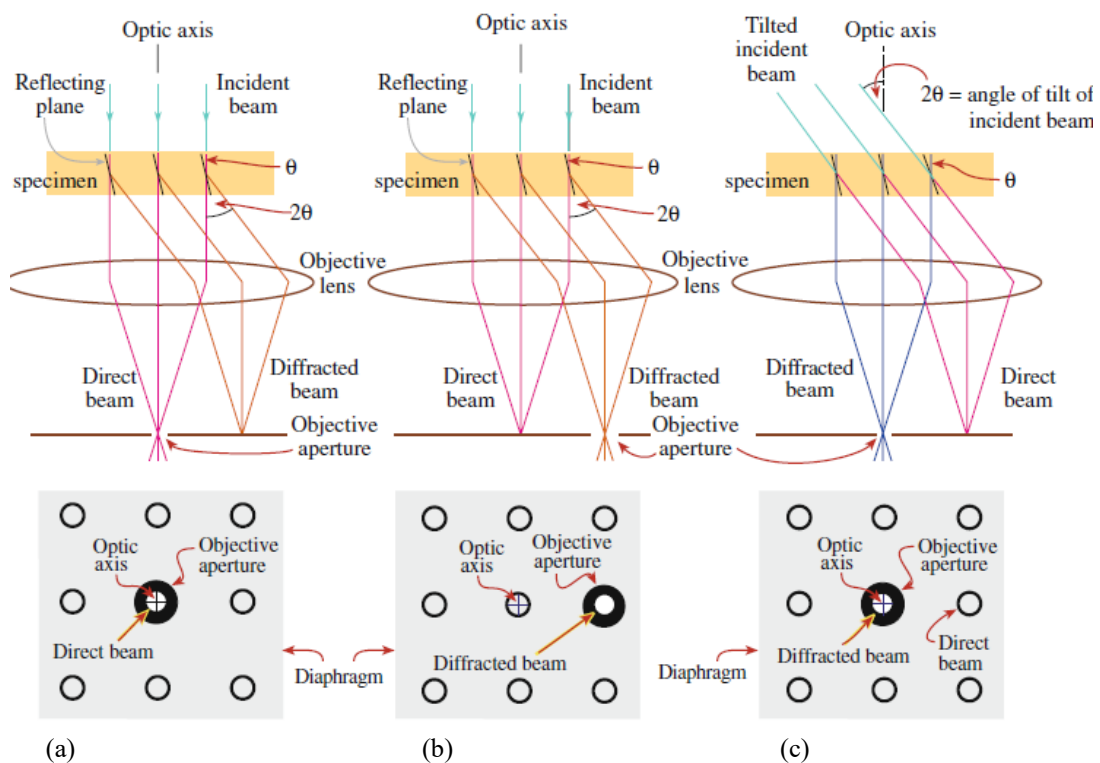


Figure B-15 : Principe de microscopie dits (a) faisceau transmis (BF), (b) faisceau déplacé (DF) et (c), faisceau centré (CF) [82]

Pour accéder à ces informations, un faisceau d'électrons est accéléré et est transmis à travers l'échantillon. Les électrons subissent des interactions élastiques (diffraction) ou inélastiques (diffusion). Ici, la résolution peut être sub-micrométrique sur de grandes surfaces (quelques microns), voire atomique dans le cas de la haute résolution sur des petites surfaces (environ  $100\text{nm}^2$ ).

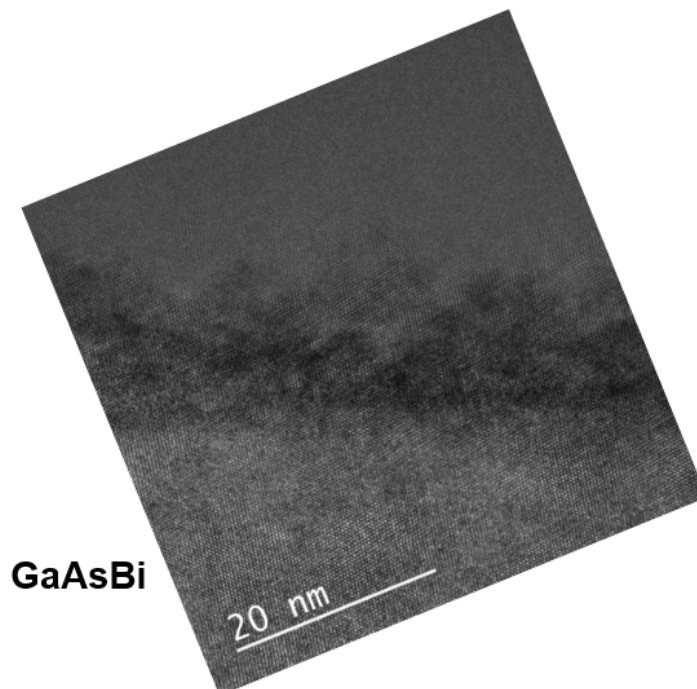
Parmi tous les types d'imagerie qui existent, nous en avons utilisé deux en particulier : en conditions de faisceau transmis, et en condition de deux ondes. La Figure B-15 présente les deux techniques de microscopie que nous avons utilisées. On peut y retrouver deux types d'imagerie bien connus : une imagerie en faisceau transmis (Figure B-15(a)) et une imagerie en conditions de deux ondes (Figure B-15 (b) et (c)). Dans ce deuxième type d'imagerie, le

but est de sélectionner une seule famille de plans en condition de Bragg (en inclinant correctement l'échantillon).

Ainsi, des défauts et des dislocations présentes dans l'échantillon peuvent devenir visibles ou présenter un meilleur contraste. Dans notre cas, nous avons utilisé ce type d'imagerie pour observer la présence de défauts ou de dislocations selon  $\langle 220 \rangle$ . Ce type d'image se réalise à faible grandissement.

Des images en conditions de champ clair (BF) ou de champ sombre (DF) sont alors réalisées, mettant en avant un contraste de diffraction.

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (TEM-HR), se positionner correctement suivant une orientation en axe de zone est primordial, tous les plans diffractent avec la même intensité. On peut alors atteindre de très forts grossissements et ainsi observer les plans atomiques (Figure B-16), il s'agit d'un contraste de phase.



*Figure B-16 : Image de TEM-HR d'une couche de GaAsBi proche de la surface permettant d'identifier un type de plans atomiques*

En étudiant les couches de GaAsBi/GaAs avec ces méthodes, nous avons pu obtenir directement des informations sur la densité de défauts de nos couches, mais également sur la qualité cristalline du GaAsBi épitaxié.

Afin de compléter l'étude de ces couches, nous avons également réalisé des mesures STEM.



## La Microscopie Electronique en Transmission à Balayage

La Microscopie Electronique en Transmission à Balayage (METB ou encore STEM), est un type d'imagerie obtenue par microscopie électronique en transmission (Figure B-17).

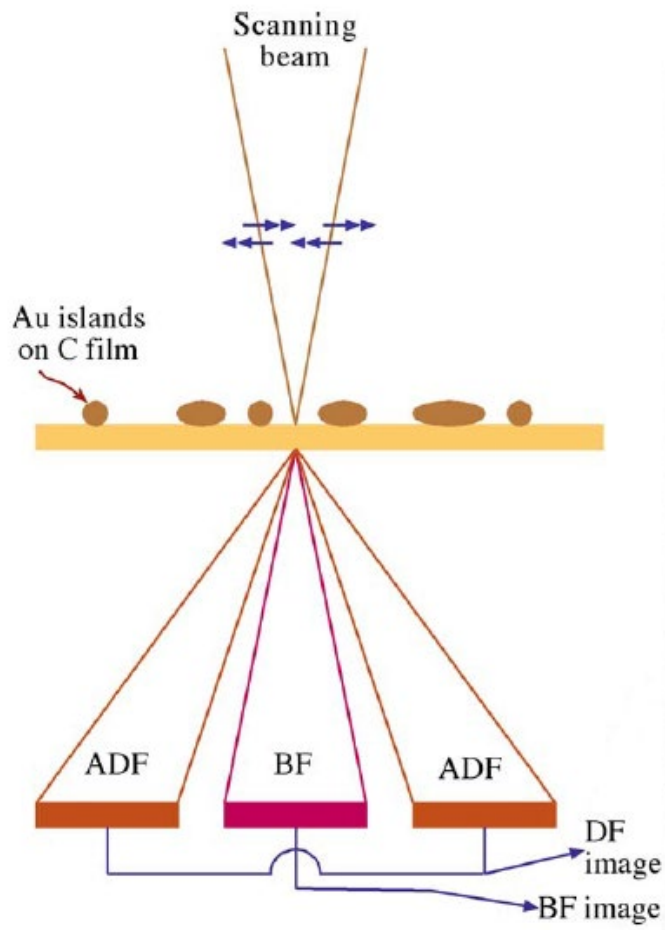


Figure B-17 : Principe d'imagerie en mode STEM, avec le détecteur angulaire HAADF [82]

Ici, le faisceau d'électrons est focalisé en un fin point, et balaie une zone définie de l'échantillon. La résolution spatiale est ici donnée par le diamètre du faisceau électronique. Tout comme le TEM, les modes « champ clair » (BF) et « champ sombre » (DF) sont disponibles, ce qui fournit des informations différentes et complémentaires sur l'échantillon [83].

Dans notre cas, le mode STEM a été utilisé pour réaliser des mesures de quantification des espèces, mesures EDX (Energy Dispersive X-Ray). En balayant l'échantillon avec le faisceau électronique, l'interaction électron-échantillon va créer des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. En cartographiant une zone de l'échantillon, on obtient ainsi à grand angle une quantification spatiale des éléments présents dans l'échantillon.

Afin d'associer les énergies correspondant à chaque élément, nous disposons d'un logiciel de quantification. Ce logiciel de quantification utilise les énergies des rayons X émis pour les associer à une transition pour un élément donné. En première approximation, le rapport des intensités des rayons X peut être converti en rapport des fractions massiques, en étant multiplié par un coefficient  $k_{AB}$  (si l'on considère deux éléments A et B) [84].

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

Le coefficient  $k_{AB}$  est appelé coefficient de Cliff et Lorimer. Il est indépendant de la composition chimique mais dépend des éléments présents dans l'échantillon ainsi que de la tension d'accélération appliquée.

Pour une tension d'accélération donnée, des tables de coefficients sont données (coefficients calculés théoriquement), mais ils peuvent être changés pour des valeurs expérimentales obtenues sur un échantillon de référence de même nature [82].

### Préparation des échantillons

Afin d'avoir accès à toutes ces informations, il est nécessaire d'avoir des échantillons sous forme d'une lame TEM, de largeur de quelques  $\mu\text{m}$  et d'épaisseur comprise entre 50nm et 100nm environ. Il existe différentes préparations d'échantillons possibles. Elles dépendent principalement de la nature chimique et du caractère plus ou moins localisé de l'information recherchée. Dans le cas d'un matériau en couche mince, qui est notre cas, deux méthodes de préparation de lames TEM sont possibles : soit par faisceau d'ions (FIB pour Focused Ion Beam), soit par un amincissement mécanique puis (mécano-)chimique.

Dans notre cas, les différentes lames ont été réalisées par FIB dans la région d'intérêt. La lame (d'épaisseur environ 100nm) a tout d'abord été prélevée dans une région d'intérêt, puis collée sur un support en cuivre, et enfin amincie progressivement avec des ions gallium, jusqu'à ce qu'elle ait une épaisseur d'environ 100nm.

### Equipement

Les images TEM qui seront présentées ici ont été réalisées sur un microscope JEM-ARM200F Cold FEG, qui possède une sonde corrigée et couplée à un spectromètre EDX et à un spectromètre de perte d'énergie (EELS). Il possède une tension d'accélération variable de 60 à 200kV, et dispose d'une résolution d'imagerie TEM de 1,9Å point et 1,0Å ligne, et une résolution d'imagerie STEM de 0,78Å en STEM HAADF 200kV.

Un autre microscope de type JEOL 2100F a également été utilisé, mais aucune image faite avec ce microscope ne sera présentée ici. Il possède une tension d'accélération de 200kV, accompagné d'une résolution de 2,3Å.

### B-3-3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, ou RBS, est une analyse nucléaire, qui permet de déterminer la composition chimique de matériaux, et peut mettre en évidence la présence de défauts cristallins (interstitiels, désorientation, ...). C'est une méthode d'analyse quantitative, non destructive, qui présente une bonne résolution (quelques nm) et une bonne sensibilité pour les éléments lourds (quelques ppm) et qui permet d'étudier un matériau sur une profondeur d'analyse micrométrique. Nous avons bénéficié de cette analyse pour mesurer la fraction molaire de bismuth dans quelques couches GaAsBi/GaAs que nous avons épitaxiées dans le cadre d'une collaboration avec l'Université Autonome de Madrid (Pr Basilio Garcia Carretero).

Elle consiste à détecter les particules chargées qui ont subi une rétrodiffusion par les noyaux des atomes constituant l'échantillon à analyser (Figure B-18 (a)). Pour cela, un faisceau collimaté d'ions légers accélérés à très haute énergie (0,5 – 4MeV) est envoyée sur la surface de l'échantillon [85]. Des ions He ou des protons peuvent être utilisés. Un faisceau d'ions  $\text{He}^{++}$ , accélérés à 2MeV, a été utilisé pour l'étude de nos échantillons. Il existe une relation simple entre l'énergie de l'ion incident et celui de l'ion rétrodiffusé, grâce au principe de conservation de l'énergie. Cette relation fait intervenir un facteur cinématique qui dépend de la masse de l'ion, de l'angle de détection et de la masse du noyau.

L'énergie de rétrodiffusion (provenant de la diffusion élastique du faisceau par les noyaux de l'échantillon) est mesurée grâce à un détecteur d'énergie. Ces mesures permettent d'obtenir un spectre complexe qui contient les profils des ions rétrodiffusés par les différents atomes constitutifs de l'échantillon, La concentration de chaque élément peut en être extraite, et ce, plus facilement si les éléments de la matrice possèdent des masses atomiques différentes.

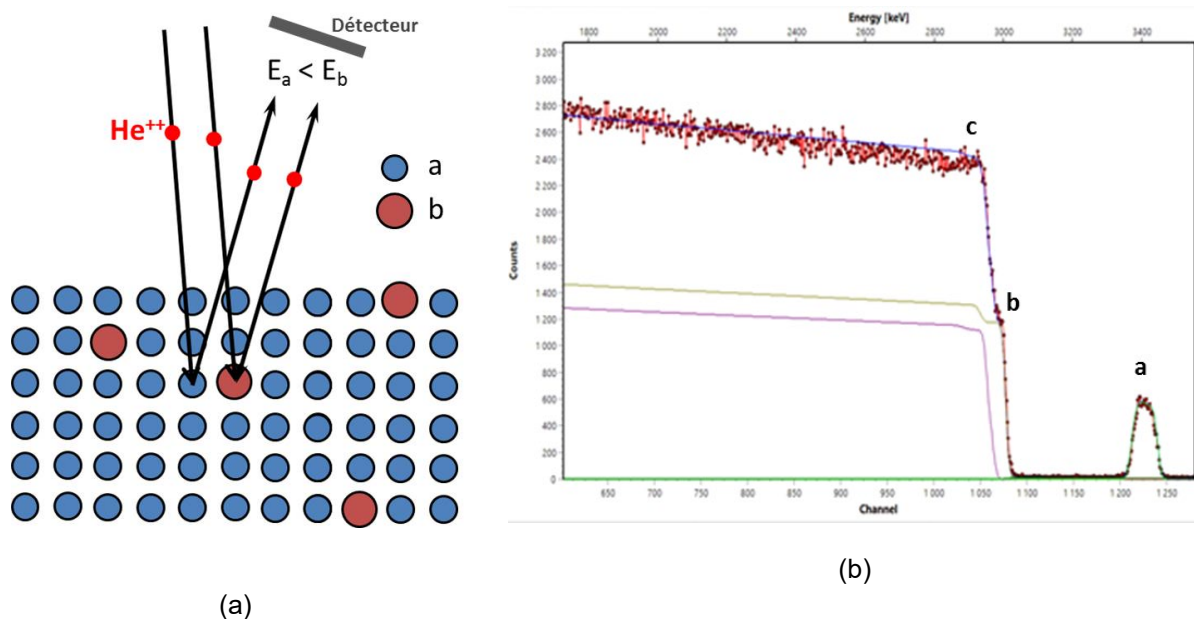


Figure B-18 : Principe RBS et spectre RBS ( $\text{He}^{++}$ , 2MeV, 1  $\mu\text{C}$ ) obtenu sur une couche de GaAsBi/GaAs (coll. Université Autonome de Madrid).

C'est le cas du bismuth qui a une masse atomique (208 uam) beaucoup plus grande que le Ga (69 uam) et que l'arsenic (75 uam), dont le profil d'énergie sera séparé des autres éléments, ce qui permettra une analyse plus aisée des profils d'énergie des ions rétrodiffusés.

La Figure B-18 (b) montre un profil type obtenu sur une des couches de GaAsBi. Le plateau à plus grande énergie (a) est celui correspondant au bismuth. La marche (b) correspond au front de haute énergie de l'arsenic, alors que la marche (c) est le résultat de l'addition des signaux d'arsenic et gallium.

Une fois le profil expérimental acquis, les fractions molaires des espèces constitutives de l'échantillon sont calculées par ajustement de profils théoriques réalisé par un logiciel commercial. Dans notre cas, cette interprétation a été effectuée par Basilio Garcia Carretero à l'aide du logiciel SIMNRA 7.0.

Si le faisceau incident est aligné selon une direction cristallographique, les ions pénétreront plus profondément dans l'échantillon et seront rétrodiffusés quand seront présents des défauts qui perturberont l'arrangement du cristal. Ce mode d'étude s'appelle la canalisation, et le paramètre étudié est le  $\xi_{\min}$ , rapport des ions rétrodiffusés suivant l'angle de canalisation et des ions rétrodiffusés hors alignement. Ce type d'analyse, qui est plus long pour l'analyse et le traitement des données, n'a pas été fait sur nos échantillons.



**Partie C – Influence des conditions de croissance  
des alliages GaAsBi sur la reconstruction de surface  
et l’incorporation du bismuth – Contrôle par  
couplage des techniques in-situ**

---



## **C-1 Introduction**

Cette partie du manuscrit est focalisée sur les expériences que nous avons conduites pour étudier l'impact des différents paramètres de croissance sur l'incorporation du bismuth et la fraction molaire de Bi des couches élaborées. Nous avons mené des campagnes de croissance pour préciser leur impact respectif.

Les paramètres de croissance que nous avons fait varier sont les paramètres qui sont connus pour affecter plus ou moins les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de l'épitaxie d'un matériau. Dans le cas des arseniures, les paramètres influants sont :

- le rapport de flux des espèces arsenic et gallium
- la température d'épitaxie, que nous nommerons aussi « température du substrat » dans la suite
- le flux de bismuth
- la vitesse de croissance

Nous allons étudier successivement l'influence de chacun, en conservant les autres constants. Avant chaque étude expérimentale, nous présenterons les résultats de la littérature qui concernent le paramètre qui varie.

Nous avons pour ces études couplé les deux techniques in situ dont nous disposons sur le bâti 412 RIBER du LAAS, à savoir le RHEED qui nous donne accès à l'arrangement surfacique des couches en croissance, et la nouvelle technique de contrôle de la courbure MIC qui a été développée simultanément à ces travaux, qui permet d'étudier, en temps réel pendant l'épitaxie du GaAsBi, la contrainte subie par la structure GaAsBi/GaAs contrainte.

Nous avons expliqué au paragraphe B-1-3 la procédure d'épitaxie que nous appliquerons systématiquement pendant nos études expérimentales sur la croissance des alliages GaAsBi. Ici, nous ne considérerons que la croissance de multicouches, composées de couches de GaAsBi séparées par des couches intermédiaires de GaAs de 100 nanomètres d'épaisseur.

Mais avant de présenter et discuter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous allons préciser les caractéristiques que nous avons observées pendant la croissance des alliages GaAsBi, et que nous allons utiliser pour étudier la dépendance des mécanismes de croissance des alliages GaAsBi sur substrat GaAs à ces différents paramètres.

### **C-1-1 Procédure expérimentale**

#### **Géométrie et épitaxie des structures GaAsBi/GaAs**

La présence des couches de GaAs épitaxiées à haute température après chaque couche de GaAsBi nous a permis de recommencer à chaque fois l'épitaxie de la couche suivante de GaAsBi sur une surface de GaAs parfaite, c'est-à-dire sans bismuth à la surface,



qui était présent après l'épitaxie des 10nm de GaAs à 280°C, formant une reconstruction (1x3), mais qui s'évapore pendant la montée à haute température (vers 450-480°C). Nous avons également vérifié avant chaque début de couche de GaAsBi la présence de la reconstruction de surface c(4x4), qui est caractéristique d'un régime statique GaAs riche en As à basse température. Nous rappelons que, selon la procédure que nous utilisons, le démarrage de l'épitaxie de GaAsBi consiste à procurer simultanément les flux de gallium et de bismuth, par ouverture du cache de leur cellule respective, alors que le flux d'arsenic est déjà présent.

Remarquons enfin que toutes ces multicouches ont été épitaxiées sur des substrats (AXT) de GaAs de diamètre 2'', et d'épaisseur standard de 350µm. Pour nous assurer de la reproductibilité des caractéristiques de ces substrats, notamment leur absorption optique, grandeur importante pour la mesure de la température par kSA BandIT, ils sont issus du même lot et sont semi-isolants. Des substrats entiers ont été utilisés, du fait de la nouveauté de la technique MIC, à des fins de reproductibilité des courbures mesurées. Il a été montré depuis lors qu'elle fonctionne aussi sur des substrats d'aire plus petite, mais le système RHEED dont nous avons disposé pendant ces trois années donnait sur l'écran fluorescent un diagramme d'intensité très faible pour ces échantillons. Ce problème est en cours de résolution puisqu'un autre système RHEED vient d'être installé.

### *Caractérisations in situ de l'épitaxie de GaAsBi - observation typique*

Pour ce qui concerne les mesures par RHEED, nous avons suivi tout au long de l'épitaxie la reconstruction de la surface, de manière à identifier la reconstruction au fur et à mesure que progresse l'épitaxie et constater son changement éventuel (cf page 52 pour plus de détails).

Les mesures par MIC sont également effectuées en continu, alors que le substrat est en rotation. Cette information est aussi obtenue pendant toute l'épitaxie de la multicouche (cf page 58 pour plus de détails).

Les Figures C-1 et C-2 montrent un résultat typique que procure le suivi en temps par RHEED et par la technique MIC. Il s'agit d'enregistrements effectués pendant l'épitaxie sur substrat GaAs d'une couche unique de GaAsBi recouverte d'une fine couche de GaAs.

On observe la courbure qui évolue au fur et à mesure que se déroule l'épitaxie. Sa forme est beaucoup plus complexe que celle rencontrée lors de mesures de courbure faites lors de l'épitaxie d'autres alliages arseniures, GaAlAs/GaAs (cf figure B-12) et GaInAs/GaAs. Plusieurs types de variation sont identifiables que l'on retrouvera pour toutes les épitaxies d'alliages GaAsBi/GaAs que nous avons effectuées.

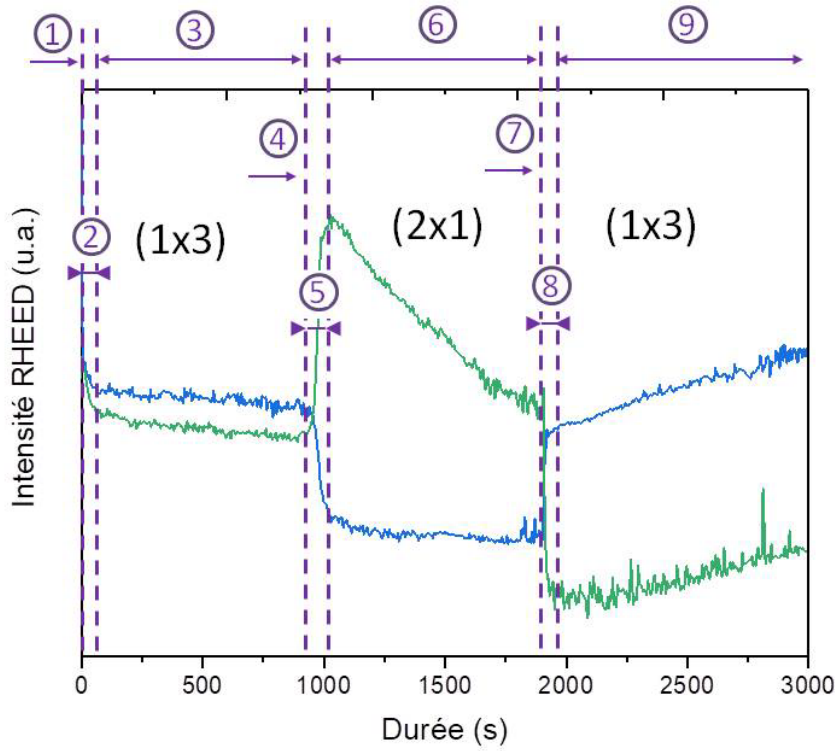


Figure C-1 : Intensités RHEED x3 (noir et bleu) et x2 (rouge et vert) des reconstructions de surface (1x3) et (2x1) observées successivement lors de la croissance d'une couche de GaAsBi et de la couche subséquente de GaAs suivant les 4 azimuts  $\langle 110 \rangle$  (observés lors de la rotation de l'échantillon)

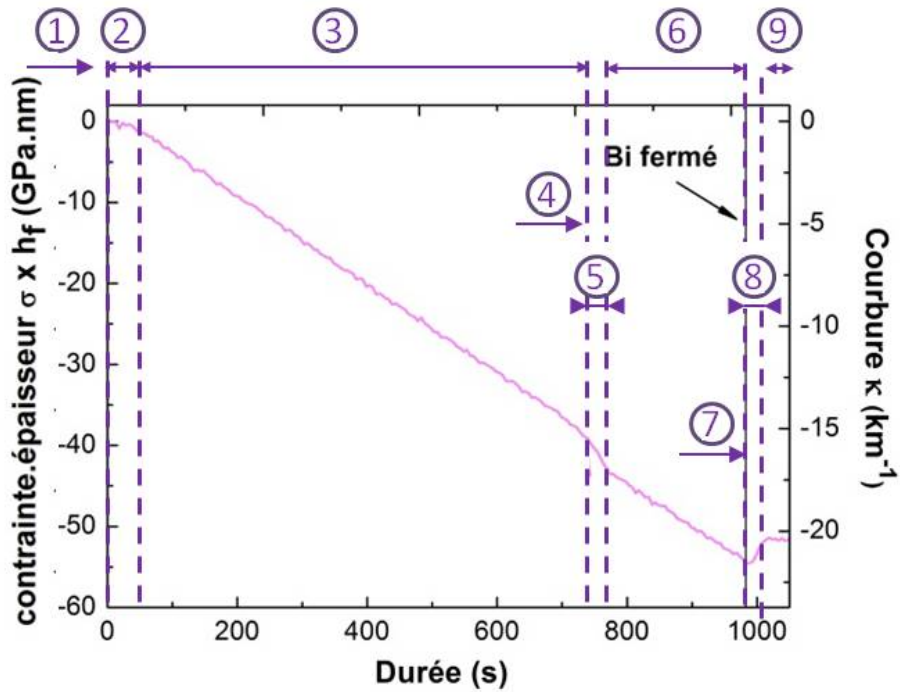


Figure C-2 : Variation typique de la courbure au cours de la croissance d'une couche unique de GaAsBi sur substrat GaAs, avec repérage des étapes successives

On distingue ainsi :

- 1 : le départ de la reconstruction (1x3) observé par RHEED dès l'ouverture des caches de gallium et de bismuth ;
- 2 : le transitoire en départ de l'épitaxie : la courbure varie très lentement au départ, région que nous mettons en relation avec la présence du phénomène de ségrégation de surface du bismuth repéré dans la littérature pour ces alliages ;
- 3 : un régime de variation de courbure linéaire, alors que la reconstruction (1x3) est observée par RHEED, régime de croissance que nous interpréterons comme lié à l'incorporation de bismuth contrôlée par cette reconstruction ;
- 4 : l'observation d'un changement de reconstruction sur le diagramme RHEED, et simultanément une chute plus forte de la courbure qui s'amorce ;
- 5 : la zone de transition pendant laquelle la courbure chute simultanément l'intensité des lignes de reconstruction GaAsBi évolue : diminution pour la x3 de la reconstruction (1x3) et augmentation pour la x2 de la (2x1) ;
- 6 : un régime de variation de courbure linéaire, alors que la (2x1) est présente en surface. L'intensité des lignes de reconstruction est stable (x2 (intensité haute) et x3 (intensité faible)). Nous interprétons ce régime de croissance comme le régime d'incorporation du bismuth contrôlé par cette seconde reconstruction. La pente de variation de la courbure y est plus faible que pendant la transition entre les reconstructions et l'épitaxie en reconstruction de surface (1x3) ;
- 7 : Fermeture du cache de bismuth et maintien du flux de gallium et d'arsenic : on observe souvent ensuite deux à trois nanomètres d'évolution de la courbure et de la présence de la reconstruction (2x1) ;
- 8 : Puis on observe un retour à la reconstruction (1x3) sur l'image du diagramme RHEED ; Toutefois l'enregistrement de la ligne x3 est moins claire qu'au départ de la croissance (c'est toujours le cas, même pour l'épitaxie des couches successives composant une multicouche). Quelquefois, on observe la reconstruction (2x3) transitoirement. Simultanément, la courbure évolue dans le sens inverse que précédemment (variation positive) et se stabilise en même temps que le RHEED. La variation de courbure observée en région 4 était opposée et du même ordre de grandeur. Ces variations peuvent être plus ou moins importantes, ce qui nous allons discuter dans la suite ;
- 9 : Ensuite, pendant l'épitaxie de la couche de GaAs effectuée à la même température que celle utilisée pour la couche précédente de GaAsBi, la courbure ne varie plus. Cela signifie que la couche de GaAs se déroule hors contrainte, donc que la couche de GaAsBi est restée contrainte élastiquement. Il est arrivé que nous observions dans certaines couches une variation positive de la courbure pendant la croissance d'une couche de GaAs subséquente à la croissance d'une couche de GaAsBi. Cela signifie que la couche de GaAs croît en tension, du fait d'une relaxation plastique de la couche GaAsBi qui la précède. Dans ce cas bien sûr, on arrête la croissance. Remarquons que, dans ce cas, on observe grâce à la caméra de contrôle (diffusion de lumière

blanche) les hachures (cross-hatch) caractéristiques d'une surface d'une couche relaxée, dès leur formation.

Cette description montre donc que l'épitaxie de cet alliage GaAsBi est singulière et complexe. On retrouve dans nos observations des résultats déjà publiés : le transitoire semble lié au phénomène de ségrégation déjà repérée, la variation de la courbure avec l'épaisseur épitaxiée avait déjà étudiée [79], les reconstructions (1x3) et (2x1) sont celles observées par tous les auteurs de la communauté. Toutefois, Ces travaux sont les premiers qui identifient l'existence d'un changement d'incorporation du bismuth pendant la croissance de l'alliage. Les autres auteurs ont travaillé en régime de reconstruction soit (1x3), soit (2x1). Enfin, il est clamé dans la littérature que le régime de croissance en reconstruction (2x1) est celui qui conduit au maximum d'incorporation du bismuth. Si on observe la variation de courbure dans l'exemple présenté, elle est plus forte lorsque la croissance se déroule en présence de reconstruction (1x3), ce qui montre que nos résultats sont a priori non conformes à ceux des autres auteurs.

Ces observations confirment l'intérêt d'effectuer une étude exhaustive de l'influence des paramètres utilisés pour l'épitaxie de couches minces en alliage GaAsBi, pour comprendre plus finement leur rôle sur les mécanismes physico-chimiques qui sont mis en jeu à la surface de l'alliage en croissance, dont le résultat déterminera l'incorporation du bismuth et sa fraction molaire en bismuth. La suite de cette partie va être focalisée sur l'étude que nous avons menée pour préciser leur poids respectif. Enfin, nous tenons à informer le lecteur que l'interprétation des résultats sera faite pointilleusement dans cette partie, et finalisée en partie D.

## **C-2 Influence du rapport atomique As/Ga**

L'influence du rapport V/III est un paramètre primordial lors de la croissance des matériaux III-V. Dans le cas du GaAs, il est nécessaire de réaliser les croissances en excès d'arsenic pour garantir la stoechiométrie du semiconducteur [1]. La croissance de monocouches de GaAs est dans ce cas contrôlée par l'élément arsenic, tandis que la vitesse de croissance est imposée par les flux d'éléments III. Dans le cas du GaAsBi, l'importance du rapport de flux V/III a été mise en évidence très tôt, et l'utilisation d'un rapport proche de l'unité est préconisé pour favoriser une incorporation optimale du bismuth dans la matrice GaAs [3]. La plupart des équipes de recherche travaillant sur ces alliages utilisent un rapport d'espèces atomiques V/III, ou plutôt As/Ga compte-tenu de la faible proportion de bismuth, proche de l'unité. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de ce rapport en utilisant le couplage du RHEED et de la technique de contrôle in-situ MIC.

## C-2-1 Etat de l'art

### Influence des espèces d'arsenic

#### a) Cas du GaAs

Si l'on considère la croissance du GaAs, les molécules d'arsenic qui forment le flux d'arsenic incident peuvent être des molécules dimères ( $\text{As}_2$ ) ou des tétramères ( $\text{As}_4$ ) d'arsenic.

Au départ de la technique d'épitaxie par jets moléculaires (1970-1985), la cellule utilisée pour l'arsenic était une cellule d'effusion semblable à celle des éléments III. L'arsenic y était obtenu à partir d'un morceau de GaAs chauffé. En effet, l'évaporation du solide GaAs produit préférentiellement des dimères d'arsenic ( $\text{As}_2$ ) et des atomes de gallium [86]. Ainsi, des espèces  $\text{As}_2$  et gallium sont émises de la surface, mais dans la gamme de température qu'ils considéraient ( $800^\circ\text{C}$ ), le flux d'arsenic est beaucoup plus important que celui de gallium ( $>>650^\circ\text{C}$ , température d'évaporation congruente), qui lui-même était négligeable par rapport à celui émis par la cellule de gallium portée à une température beaucoup plus élevée pour obtenir les vitesses de croissance qu'ils utilisaient ( $0,1\text{-}1\mu\text{m/h}$ ).

Pour éviter toutefois cette évaporation parasite de l'élément III, très rapidement, des charges d'arsenic pur ont été préférées. L'évaporation d'As conduisant à la formation de molécules tétramères ( $\text{As}_4$ ), ces molécules ont alors été utilisées pour la croissance de GaAs. Toutefois, Foxon et al. [86] et Garcia et al. [87] ont montré que les mécanismes d'incorporation des molécules dimères et tétramères diffèrent. Les deux types de molécules nécessitent la présence d'atomes de gallium superficiels pour se décomposer. Le mécanisme de décomposition de la molécule  $\text{As}_2$  est du premier ordre car directement la molécule se scinde en deux atomes d'arsenic lors de son interaction avec les atomes de gallium de surface, leur liaison Ga-As formant des dimères Ga-As qui participent à la nucléation (Figure C-3).

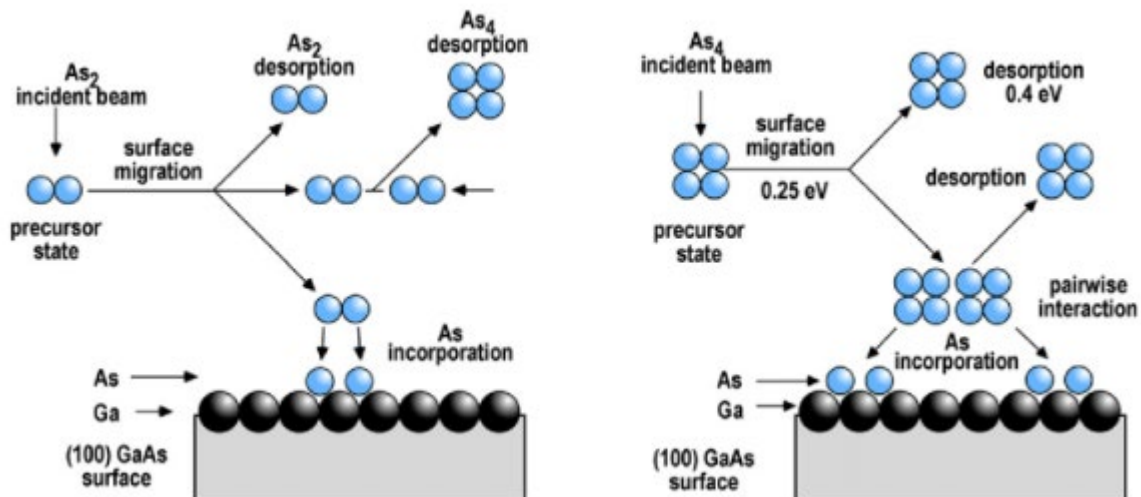


Figure C-3 : Incorporation des atomes d'arsenic  $\text{As}_2$  (a) et  $\text{As}_4$  (b) sur une surface de GaAs selon le modèle de Foxon et al. [86]

En revanche, la molécule  $\text{As}_4$  a un mécanisme de décomposition d'ordre 2. Une fois l'interaction avec la surface enrichie en gallium établie, deux de ces atomes sont adsorbés sur

la surface pour former des liaisons Ga-As, les deux atomes non liés s'associant avec deux autres pour former une molécule  $As_4$  qui se désorbe. Le coefficient de collage de la molécule tétramère vaut donc 0,5, alors que celui de la molécule dimère est égal à l'unité. Ce coefficient reflète le taux d'espèces incidentes qui s'adsorbent et diffusent sur la surface, la différence avec l'unité correspondant au taux d'espèces réfléchies sans interaction avec cette dernière. Dans le cas de l' $As_4$ , il faut donc au moins deux fois plus d'atomes d'arsenic que de gallium afin de conserver des conditions stœchiométriques ; il en faut au moins le même nombre dans le cas des dimères d'arsenic. Ce schéma de décomposition a été quelquefois contesté [88], [89] ; Ott et al [90] ont montré en utilisant la spectrométrie de masse SPI-TOFMS que le coefficient de collage de l' $As_4$  est plus grand en conditions d'épitaxie (rapport de flux As/Ga = 2) que lorsque la croissance est limitée par l'arsenic comme précédemment, ce qui pourrait expliquer ces divergences. Mais le modèle de Foxon et al. reste encore en vigueur dans la littérature, et d'autres études le supportent.

Cette description a été complétée par le même groupe en 1997 [91] qui a étudié comment évolue le coefficient de collage en température.

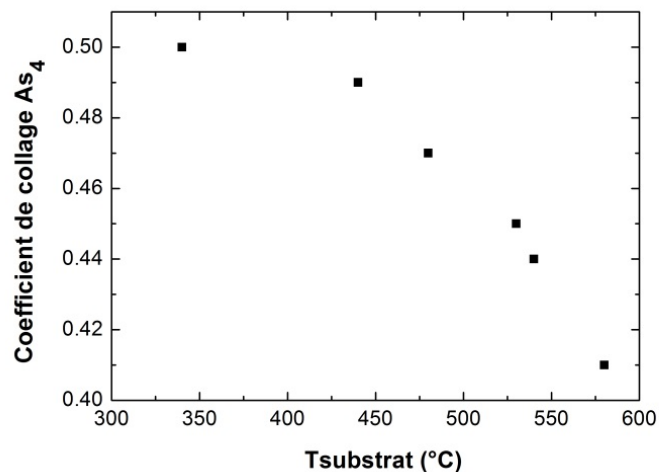


Figure C-4 : Evolution du coefficient de collage de l' $As_4$  en fonction de la température du substrat [91]

Ces auteurs ont montré (Figure C-4) par des mesures d'oscillations RHEED limitées par l'As que le coefficient de collage de l' $As_4$  vaut 0,5 pour les températures inférieures à 400°C, et diminue pour les températures supérieures. Ainsi, à 550°C, il vaut environ 0,44. Ce résultat a été confirmé par la même technique [92]. Rappelons que c'est à cette température que nous mesurons le flux (BEP) d' $As_4$  optimal. Nous constatons donc que cette valeur critique de flux doit être multipliée par 0,9 pour la croissance de GaAs aux températures (<400°C) utilisées pour l'épitaxie de GaAsBi.

Dans le cas des homoépitaxies GaAs, il a été très tôt repéré que l'utilisation d' $As_2$  conduisait à une reconstruction de surface (2x4) plus ordonnée [93]. Kim et al. [94] ont suggéré que l'utilisation des espèces  $As_2$  était plus favorable du fait de leur chimisorption plus rapide, qui conduit à limiter la longueur de diffusion du gallium en surface. [95]. H. Künzel et K. Ploog ont proposé qu' $As_2$  permette de ce fait de minimiser la densité de défauts ponctuels dans le matériau [96]. Dans le cas d'alliages ternaires, un impact différent suivant la nature des

espèces d'arsenic présentes en surface a aussi été observé [57] ; ainsi, cet impact est au bénéfice des molécules  $As_4$  dans le cas GaAlAs ( $xAl=0,3$ ) [94].

Concluons cette discussion en rappelant que, depuis les années 1990, la majorité des groupes d'épitaxie par jets moléculaires utilisent des cellules craqueur pour l'arsenic. Nous avons décrit ce type de cellule au paragraphe B-1-2. Avec une telle cellule, en choisissant la température du craqueur, les espèces  $As_2$  ou  $As_4$  peuvent être utilisées. Notre équipe a toujours utilisé  $As_4$  pour épitaxier les alliages GaAsBi, avec des résultats se situant au niveau de l'état de l'art. Dans cette thèse, l' $As_4$  a été aussi utilisé. Nous avons considéré que les descriptions de Foxon et al.[86], [91] sont applicables pour le coefficient de collage de l' $As_4$ . Nous calibrons le rapport atomique As/Ga en utilisant la procédure de Newstead et al [72] (cf paragraphe B-1-3). Il faut remarquer que nous avons vérifié que les valeurs de flux d'arsenic que nous trouvons par cette technique pour la croissance de GaAs correspondent à celles obtenues à l'aide d'oscillations limitées par l'arsenic, et correspondent donc à un coefficient de collage maximal de 0,5 aux températures ( $400^{\circ}C-270^{\circ}C$ ) que nous utiliserons pour l'épitaxie des alliages GaAsBi. Comme nous le verrons, leur croissance sera effectuée avec un rapport de flux As/Ga proche de l'unité. Ce rapport correspond au rapport des populations des espèces atomiques arsenic et gallium qui sont adsorbées à la surface.

### *b) Cas des alliages GaAsBi*

Quelles que soient les espèces utilisées, la littérature indique que le flux d'arsenic présent en surface joue un rôle sur l'incorporation de bismuth. Ainsi, dès 2003, Yoshimoto et al. ont observé qu'utiliser de grands flux d'arsenic conduira à diminuer la concentration de bismuth dans les couches GaAsBi [97]. Utiliser des rapports As/Ga inférieurs ou trop proches de 1 entraînera cependant la formation de gouttes de gallium ou de gouttes Ga et Bi à la surface de l'échantillon. La croissance se déroulera en effet en conditions riches en Ga ou proches de ces conditions, et le flux adsorbé d'espèces V sera inférieur ou juste égal à celui de Ga, et dans ce dernier cas, l'incorporation d'arsenic sera rendue difficile par la présence de Bi [98].

Pour les espèces  $As_2$ , Masnadi et al. [52] ont étudié quelles sont les reconstructions de surface pour les différentes conditions de croissance. Ils ont mis en évidence l'existence d'une reconstruction,  $(2 \times 1)$ , pour laquelle les propriétés de photoluminescence des couches épitaxiées présentaient une meilleure émission de luminescence et un fort taux d'incorporation du bismuth. Cette reconstruction est observée pour des rapports  $As_2/Ga$  faibles, entre 1 et 0.5 (rapport atomique entre 2 et 1), comme le montre la Figure C-5. Pour les rapports V/III supérieurs à cette gamme, une reconstruction  $(1 \times 3)$  est observée.

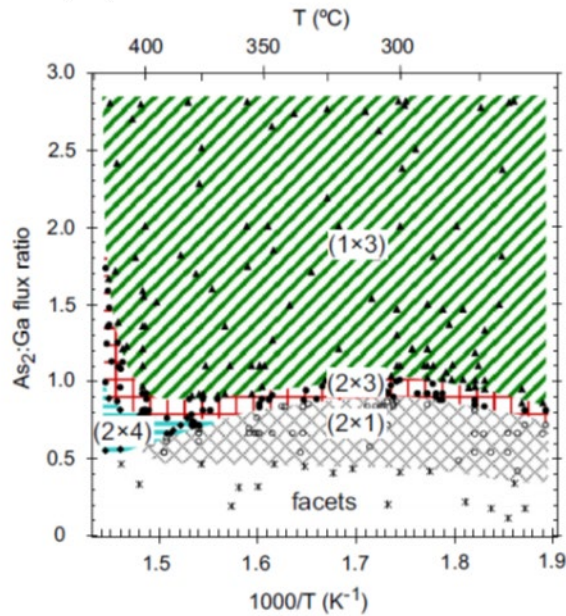


Figure C-5 : Reconstructions de surface pour GaAsBi, pour des températures de substrat de 250°C à 425°C, des rapports de flux  $As_2/Ga$  de 0 à 3)

R. Richards et al. [99] ont montré par la suite que les propriétés ainsi que les compositions des alliages GaAsBi étaient similaires en utilisant les deux espèces, à condition de respecter le rapport d'espèces atomiques As/Ga optimal pour leur croissance.

La Figure C-6 indique la gamme optimale d'incorporation de bismuth que ces auteurs ont identifiée pour divers flux d'arsenic, et ce pour les 2 espèces d'arsenic  $As_2$  et  $As_4$ . En comparant les fractions molaires de bismuth dans les couches résultantes, on peut remarquer une différence notable pour les croissances réalisées sous  $As_2$  et  $As_4$ . La plage de rapport atomique As/Ga pour laquelle est obtenue une forte concentration en bismuth est différente. En revanche, aucune différence d'incorporation n'est observable entre les deux espèces lorsque le rapport atomique As/Ga est divisé par deux dans le cas de l' $As_4$ , ce qui indique que le coefficient de collage de cette molécule est bien deux fois plus faible que celle d' $As_2$  conformément à la description de Foxon et al [86].

On trouve donc dans la littérature des équipes travaillant avec  $As_2$  [8], et d'autres travaillant avec  $As_4$  [9], comme notre laboratoire [17]. Dans notre cas, nous avons aussi utilisé un flux incident d' $As_4$  pour toutes les croissances.



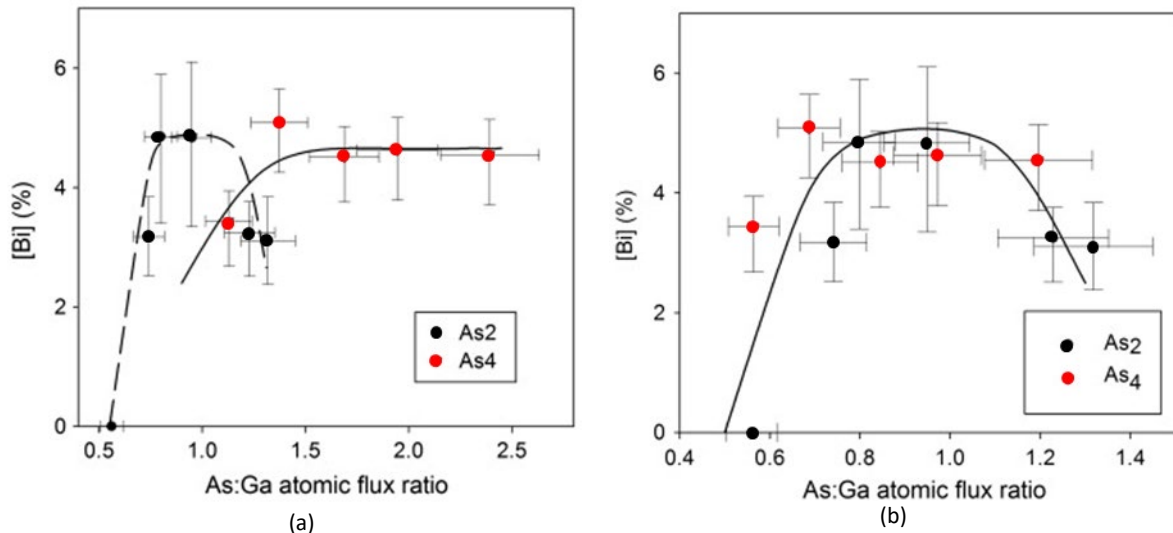


Figure C-6 : Variation de la fraction molaire Bi dans des couches de GaAsBi obtenues à partir d'As<sub>2</sub> (a) et d'As<sub>4</sub> (b) en fonction du rapport atomique As/Ga incident utilisé [99]

## C-2-2 Résultats expérimentaux

Afin d'étudier l'influence du rapport As/Ga, nous avons épitaxié une multicouche avec la procédure expliquée au paragraphe B1-3, où nous avons fait varier ce rapport de 1 à 8 pour les couches successives de GaAsBi. A chaque fois, le flux d'arsenic était changé lors de la descente de température après croissance de la couche de GaAs pour l'épitaxie de la couche GaAsBi suivante. Ces couches ont toutes été élaborées à une température de 280°C mesurée au BandiT, avec une température de bismuth de 433°C et une vitesse de croissance de 0,3µm/h. Les caches des cellules de Ga et de Bi ont à chaque fois été ouverts simultanément, alors que le flux d'arsenic était déjà présent.

Nous allons considérer le rapport atomique As/Ga comme variable. Ce rapport est celui de la population des atomes d'arsenic et de gallium adsorbés à la surface de GaAs (cf paragraphe A-4-1).

### Evolution de la courbure

La Figure C-7 présente la variation de la courbure des différentes couches de GaAsBi épitaxiées avec un rapport As/Ga différent. Nous retrouvons les différentes régions d'incorporation que nous avons identifiées dans l'introduction de cette partie (cf Figure C-2). Nous observons que la courbure évolue différemment pour les couches épitaxiées avec un rapport de flux As/Ga différent, ce que nous allons maintenant discuter.

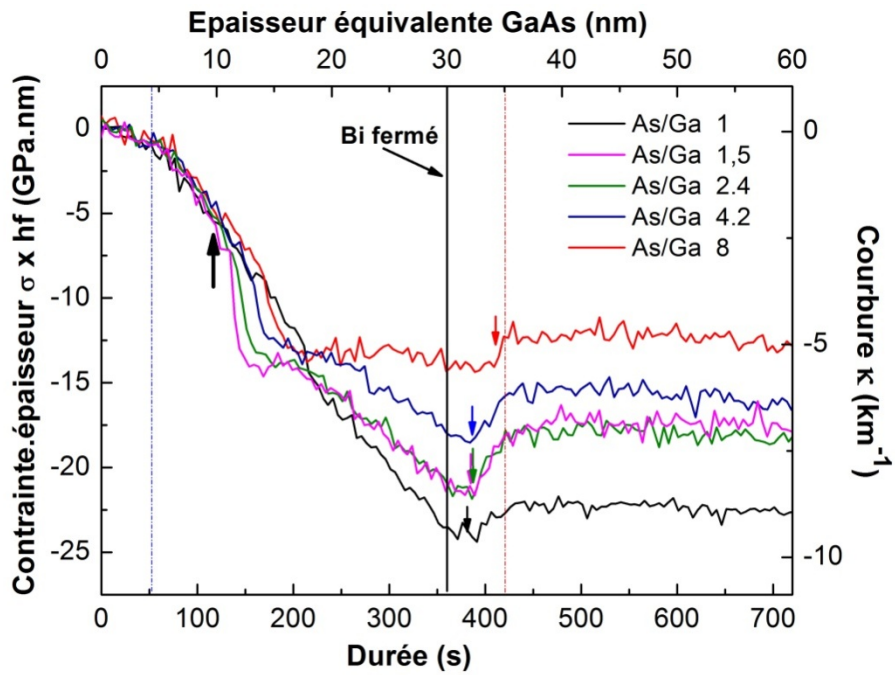


Figure C-7 : Variation de la courbure des couches de GaAsBi en fonction de la durée d'épitaxie et de l'épaisseur équivalente de GaAs pour les différents rapports As/Ga avec un rapport atomique As/Ga différent (1 à 8) –  $T_s = 280^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{Bi}}$  constant et  $V_{\text{GaAs}} = 0,3\mu\text{m/h}$

### Transitoire initial

A partir de l'ouverture des caches Ga et Bi, nous observons une variation lente de la courbure jusqu'à une certaine épaisseur qui est la même indépendamment du rapport V/III utilisé, de l'ordre de 4,5 à 5nm (Figure C-8). Cette partie de croissance, qui correspond à l'étape de ségrégation référencée dans la littérature, n'est donc pas sensible à ce paramètre.

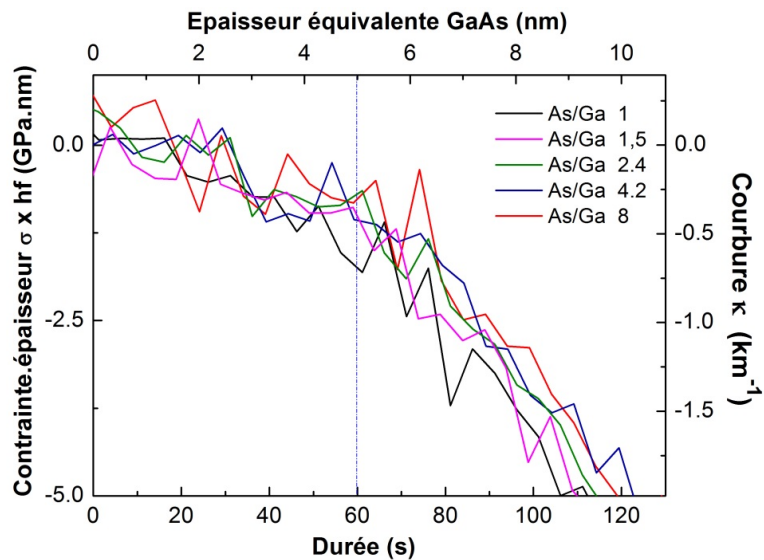


Figure C-8 : Variation du transitoire des couches de GaAsBi en fonction du flux As/Ga appliqué

## Incorporation du bismuth

Si nous nous intéressons maintenant à l'incorporation du bismuth, nous constatons deux régimes d'incorporation successifs, liés à la reconstruction de la surface en croissance. En effet, pendant le régime de croissance (1x3) en mode établi (après le transitoire du départ, ligne en pointillés (Figure C-7 et Figure C-8), la variation de la courbure est identique pour tous les rapports de flux As/Ga considérés. Cela signifie donc que l'incorporation de bismuth reste la même, indépendamment du rapport de flux As/Ga utilisé pendant la croissance GaAsBi.

En revanche, quand la reconstruction (2x1) est formée, après la chute au changement de reconstruction (identifiée par RHEED (flèche noire de la Figure C-7)), un autre régime d'incorporation de bismuth s'installe. L'incorporation du bismuth devient plus faible qu'en présence de la reconstruction (1x3), et varie fortement selon le rapport As/Ga utilisé. Elle diminue quand le rapport de flux augmente.

La Figure C-9 présente les fractions molaires de bismuth des différentes couches GaAsBi calculées pour les régimes de reconstruction (1x3) et (2x1), à partir de la pente de variation de la courbure, correspondant à la contrainte élastique subie par chaque couche de GaAsBi se déroulant en régime de reconstruction (1x3). En revanche, les fractions molaires des couches de GaAsBi varient drastiquement pour la partie de croissance en régime de reconstruction (2x1). Pour un rapport As/Ga de 1, on observe que l'incorporation du bismuth a été maximale, égale à celle mesurée en régime de reconstruction (1x3). Mais, Pour les rapports V/III plus élevés, une diminution sensible de l'incorporation de bismuth est observée, avec un plateau stable d'incorporation pour les rapports variant entre 2 et 4, et une valeur quasi-nulle pour le rapport As/Ga égal à 8.

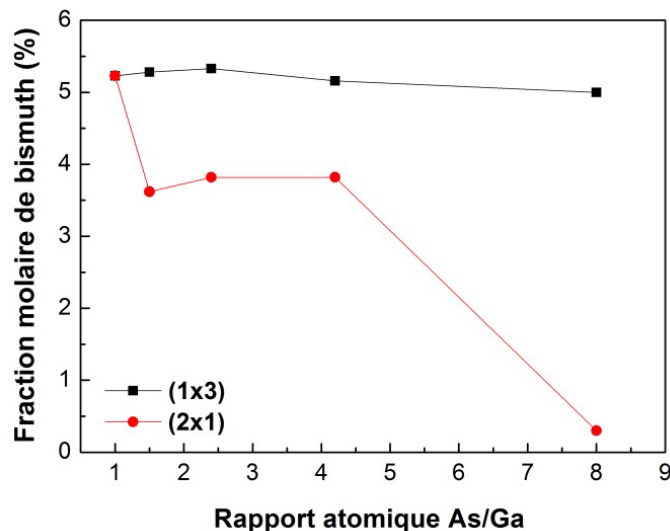


Figure C-9 : Fractions molaires calculées pour les parties des couches épitaxiées en régime de reconstruction (1x3) (en noir) et (2x1) (en rouge) pour des rapports As/Ga entre 1 et 8 –  $T_s = 280^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{Bi}}$  constant et  $v_{\text{GaAs}} = 0,3\mu\text{m/h}$

### Changement de reconstruction (1x3) – (2x1)

Etudions maintenant l'effet du changement de reconstruction de surface (1x3) en (2x1) sur la variation de la courbure pour les différents rapports As/Ga. Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe C-1-1, le changement de reconstruction repéré sur le diagramme RHEED intervient à la même épaisseur.

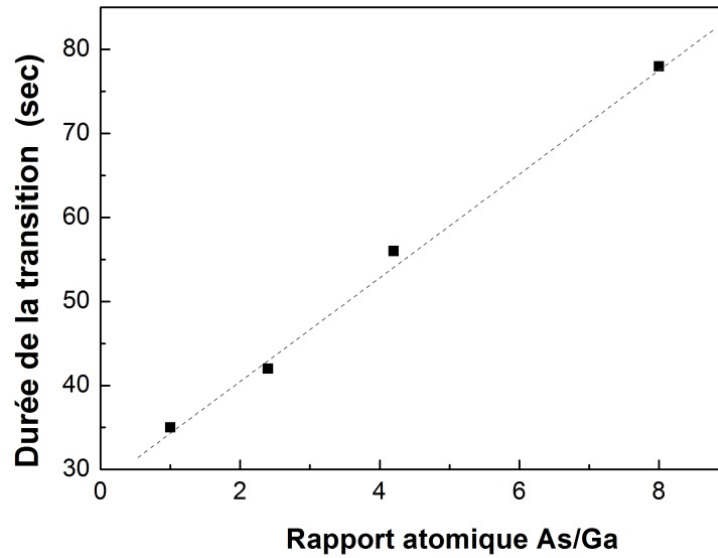


Figure C-10 : Comparaison des durées de transition en fonction du rapport atomique As/Ga

Cette épaisseur correspond à celle à partir de laquelle on observe le début de la variation forte de la courbure. La Figure C-10 présente la durée de cette transition en fonction du rapport As/Ga appliqué. On peut observer sur cette figure que la durée de la transition augmente significativement avec le rapport As/Ga.

Pour préciser plus finement l'influence de l'excès d'arsenic, nous avons recherché la valeur limite, rapport As/Ga unité en surface, en appliquant la méthode de Newstead et al [72] à la surface d'une couche tampon de GaAs réalisée avant la croissance d'une multicouche GaAsBi/GaAs composée de deux couches de GaAsBi pour lesquelles le rapport As/Ga a été choisi égal à 1,2 et 1. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure C-11. Nous constatons que la chute observée à la transition entre les deux reconstructions n'est plus présente. La chute de la courbure est donc liée à l'excès de population d'arsenic à la surface.

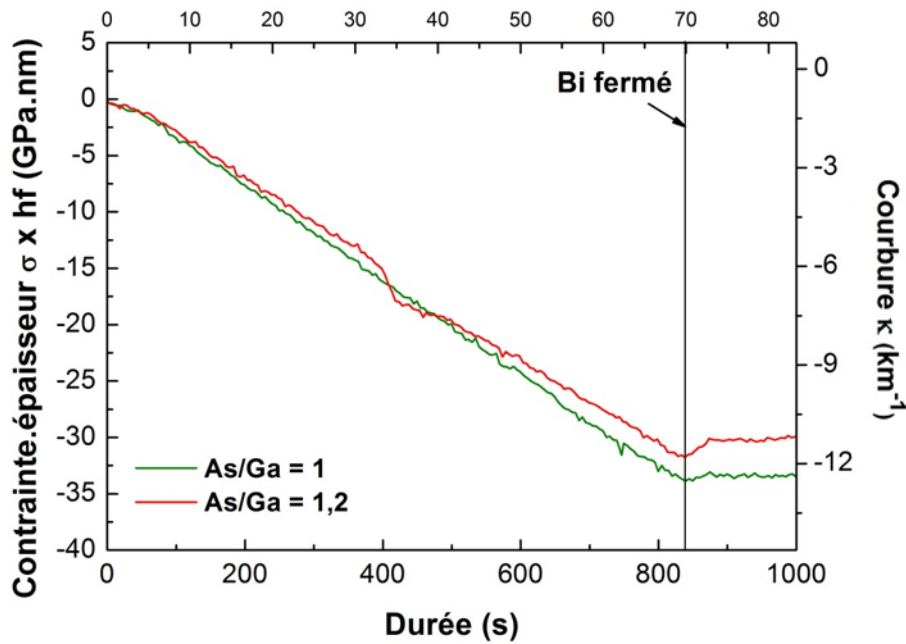


Figure C-11 : Variation de la courbure de couches de GaAsBi élaborées avec un rapport As/Ga égal à 1,2 et à 1, abscisse en durée d'épitaxie de la couche -  $F_{Ga}$  (vd  $0,3\mu\text{m/h}$ ),  $T_s$  constante ( $280^\circ\text{C}$ ),  $F_{Bi}$  constant

Toutefois, nous observons que la fraction molaire du bismuth pour les deux reconstructions est du même ordre quel que soit le rapport As/Ga. Ce résultat est conforme à la littérature qui pointe la possibilité d'utiliser un rapport As/Ga de l'ordre de 1-1,3 sans qu'un changement important d'incorporation du bismuth s'ensuive.

Nous n'avons pas diminué plus fortement le rapport As/Ga. Pourtant le rapport critique est le rapport V/III, donc  $(\text{As}+\text{Bi})/\text{Ga}$  qui lui est légèrement plus grand. Toutefois, nous avons observé à la surface d'un échantillon épitaxié avec un rapport As/Ga unité la présence de gouttes de gallium (cf paragraphe D-1, échantillon A Figure D-3(a)). De plus, le risque est de diminuer le rapport V/III à une valeur inférieure à l'unité, qui produira une diminution de la vitesse de croissance, et ce faisant une augmentation de la population de bismuth incorporable en surface. Les deux paramètres varieront alors simultanément ce qui rendra l'interprétation des résultats difficile. Cette étude mérite donc une attention particulière, avec plusieurs croissances (nécessité de faire des couches simples, compte-tenu du risque encouru de former des gouttes en surface). Elle n'a finalement pas pu être menée, et pourra être faite à la suite de ces travaux.

### Fin de l'épitaxie

A la fermeture de la cellule de bismuth (ligne continue noire sur les Figures C-7 et C-11), alors que les autres flux ( $\text{Ga}$  et  $\text{As}_4$ ) sont toujours incidents, on observe que la variation de courbure persiste pendant environ 2nm (flèches) pour les rapports As/Ga valant de 1 à 4, le RHEED indiquant encore une reconstruction  $(2\times 1)$ . La reconstruction  $(1\times 3)$  apparaît alors et se renforce (éventuellement en passant  $(2\times 3)$ ) pendant que la variation de courbure s'inverse

avant de s'annuler. Le processus de changement de courbure dure environ pendant environ 5 nm (ligne rouge en pointillés). Seulement pour le plus fort rapport atomique As/Ga, la variation de courbure dure plus longtemps tandis que la reconstruction (2x1) persiste. L'inversion se produit plus brutalement (2nm) au passage à la reconstruction (1x3).

On constate pour la suite de la croissance de GaAs à basse température que la courbure est nulle, ce qui nous indique qu'elle s'effectue hors contrainte. Aucune relaxation plastique ne s'est produite dans les couches de GaAsBi correspondant aux Figures C-7 et C-11. Ces couches de GaAsBi étaient toutes déformées pseudomorphiquement à la fin de leur croissance.

### Récapitulatif

Ainsi, nous venons d'étudier l'influence du rapport As/Ga sur l'incorporation de bismuth. Dans le cas de la reconstruction de surface (1x3), l'incorporation de bismuth est trouvée indépendante au rapport de flux As/Ga. A la suite du changement de reconstruction l'épitaxie se poursuit en régime établi de reconstruction de surface (2x1), pendant lequel la fraction molaire de bismuth incorporé diminue fortement quand le rapport As/Ga augmente. Comme rapporté dans la littérature, le rapport atomique As/Ga unité (de 1 à 1,2 environ) conduit à l'incorporation maximale du bismuth lorsque l'on est en régime de reconstruction (2x1).

Enfin, nous avons montré que le rapport As/Ga modifie la variation de la courbure observée pendant la transition entre les deux reconstructions. Même si le changement de reconstruction se produit en même temps quel que soit ce rapport, la durée de la transition, qui correspond à la région de variation forte de la courbure, augmente significativement avec la quantité d'arsenic présente en surface. De plus, elle est absente quand un flux de 1 (erreur évaluée à 0.5%) est utilisé. Nous n'avons pas exploré les rapports As/Ga inférieurs à 1, qui méritent une attention particulière.

## **C-3 Influence de la température du substrat**

La température du substrat est un paramètre clé en épitaxie par jets moléculaires. Elle affecte tous les mécanismes de surface qui contribuent à la croissance, comme la décomposition des espèces incidentes, l'adsorption, la désorption, la diffusion des atomes à la surface, l'incorporation (absorption) ou encore les différentes reconstructions de surface.

Afin de maîtriser la croissance des alliages GaAsBi, il est donc indispensable de comprendre l'effet de ce paramètre sur leurs mécanismes de croissance. Nous allons dresser l'état des connaissances actuelles qui montre l'importance de ce paramètre pour l'épitaxie du GaAsBi/GaAs, et nous présenterons ensuite les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude que nous en avons menée.

### C-3-1 Etat de l'art

#### Températures supérieures à 400°C – bismuth surfactant

Il a été très tôt établi que l'épithaxie par jets moléculaires de GaAsBi nécessitait de faibles températures de substrat [5], [97] ; au-dessus de 400°C, le bismuth s'évapore fortement. E. C. Young et al. [54] ont étudié son taux d'évaporation d'une surface de GaAs entre 400°C et 500°C. Dans cette gamme de température, l'envoi d'un flux de bismuth à la surface de GaAs produit une reconstruction (1x3). Ils ont mesuré la variation de la tache spéculaire du RHEED qui, très intense en présence de bismuth, s'atténue dès qu'il est arrêté. Pour cette étude, ils ont appliqué un flux de bismuth important, correspondant à un BEP (mesure jauge Bayard-Alpert) de  $1,4 \text{ e}^{-5} \text{ Torr}$ . De l'amplitude de la tache spéculaire, ces auteurs ont déduit que la couverture de bismuth minimale à 450°C nécessitait un BEP supérieur de  $1\text{e}^{-6} \text{ Torr}$ , et que l'énergie d'activation de désorption vaut 1,34eV. Masnadi et al. trouvent quant à eux une énergie d'activation de 1,23eV [52].

Young et al. [54] ont montré que l'ajout de bismuth apporte également un rôle positif lors de l'épithaxie des alliages GaAsN qui s'épithaxient dans cette gamme de température (ici 450°C). Sa présence en surface augmente l'incorporation d'azote et donc la fraction molaire d'azote dans l'alliage GaAsN, sans que le bismuth ne s'incorpore. Ces auteurs ont poussé cette étude [5] et montré que la présence de bismuth améliore également la planéité de la surface des couches GaAsN, et qu'il augmente leur intensité de luminescence. Ces résultats sont présentés sur la Figure C-12.

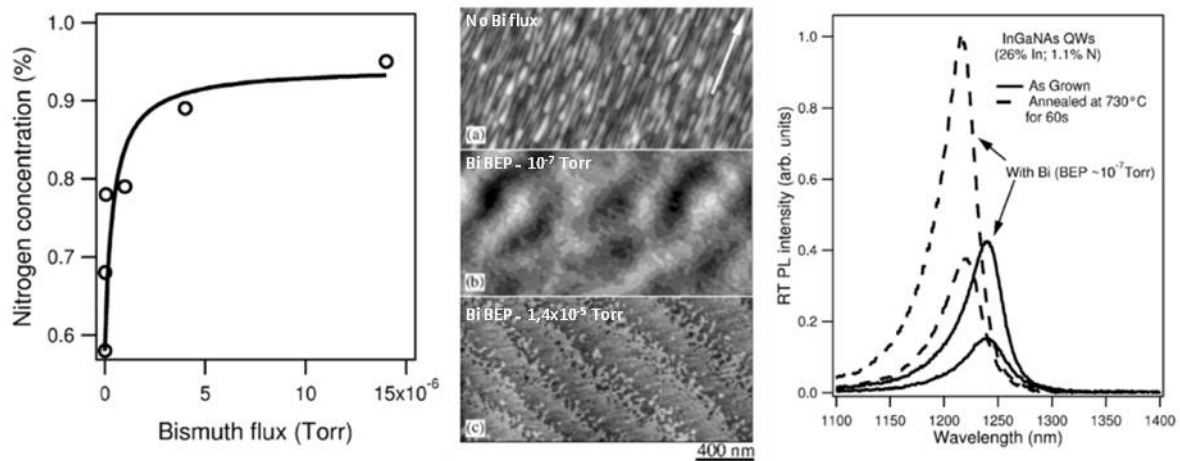


Figure C-12 : Caractéristiques d'une couche de GaAsN en présence de bismuth : a) effet sur l'incorporation d'azote, b) images AFM de la surface, c) comparaison de signal PL sans et avec (BEP Bi Torr  $10^{-7}$  et  $1,4 \cdot 10^{-5}$  Torr) bismuth en tant que surfactant [100]

Le bismuth joue donc le rôle de surfactant, élément qui, ajouté lors d'une épithaxie d'un semiconducteur IV ou III-V (en particulier), modifie la tension de surface [101], [102] et/ou la cinétique d'incorporation des espèces. L'utilisation d'atomes de plus grande taille que celles des atomes de la matrice, tels que l'antimoine pour le Si et Ge [103], ou pour le GaAs le bismuth, l'InAsSb [104], ou encore le tellure [105], est très efficace. R. R. Wisom et al [103]

ont montré que, dans le cas du bismuth à la surface de GaAs lors de son épitaxie en phase vapeur par organométalliques, la longueur de diffusion du gallium dans la direction [110] serait fortement augmentée du fait d'une plus grande fréquence de saut des atomes de gallium en présence du bismuth.

Cette démonstration a été faite en utilisant une surface structurée (mesa en forme de croix) puis en effectuant une modélisation cinétique. Quant à eux, J. Massies et N. Grandjean ont observé [106] l'effet du Te et Pb sur la surface de GaAs. Leurs résultats indiquent que les surfactants qui occupent des sites substitutionnels (comme le Te ou le Bi pour le GaAs) limiteraient la longueur de diffusion surfacique des espèces adsorbées, et que leur effet positif sur la croissance proviendrait de la réactivité avec les atomes de la matrice. Cette dernière proposition est appuyée par W. L. Sarney et al. [104] qui proposent que l'effet bénéfique du bismuth sur l'incorporation de l'azote soit dû à la plus grande force de la liaison Ga-N que celle Ga-As, et que l'échange du Bi de surface lié avec le gallium se fait de ce fait au profit de l'azote.

Remarquons que les atomes impliqués doivent alors être les atomes incorporés sur leurs sites substitutionnels du sous-réseau blende de type V, car les atomes surfaciques impliqués dans la reconstruction (1x3) sont principalement liés avec les atomes V (ici As, N).

L'ajout du bismuth est donc très positif pour la croissance des matériaux III-V lorsqu'il est utilisé entre 400 et 550°C. Au-delà de cette gamme de température, les atomes de bismuth se désorbent trop rapidement et l'effet surfactant n'est plus assuré. En dessous de cette gamme, le bismuth peut s'incorporer dans la couche, et forme un alliage avec les éléments III-V de la matrice avec lesquels il s'incorpore.

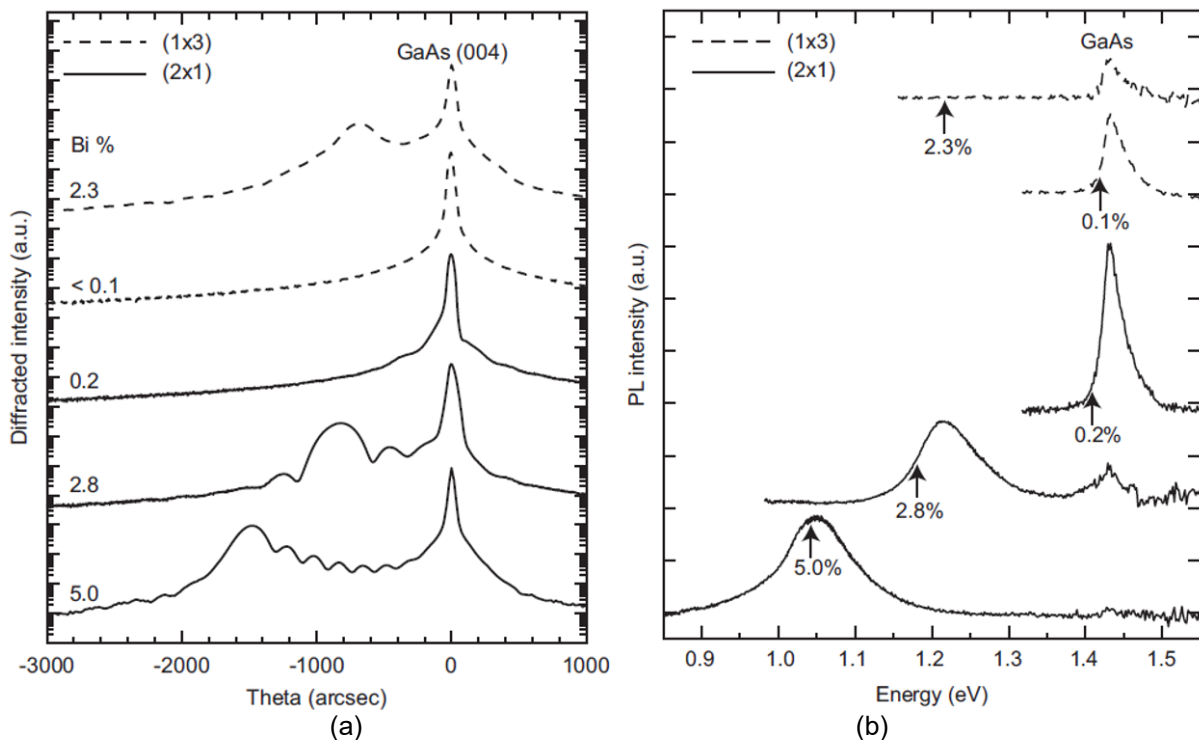


Figure C-13 : Diffractogrammes de rayons X (a) et spectres de photoluminescence (b) de couches de GaAsBi épitaxiées à 300° (5%), 350° (2,8%, 2,3%) et 400°C (0,2% et 0,1%) [52] - pointillés : épitaxie en reconstruction (1x3) ; (a) traits continus : épitaxie en reconstruction (2x1) –  $v_d \approx 0,1 \mu\text{m/h}$ ,  $\text{As}_2/\text{Ga} = 1.2$  (reconstruction (1x3) et 0,65-0,75 (reconstruction (2x1))



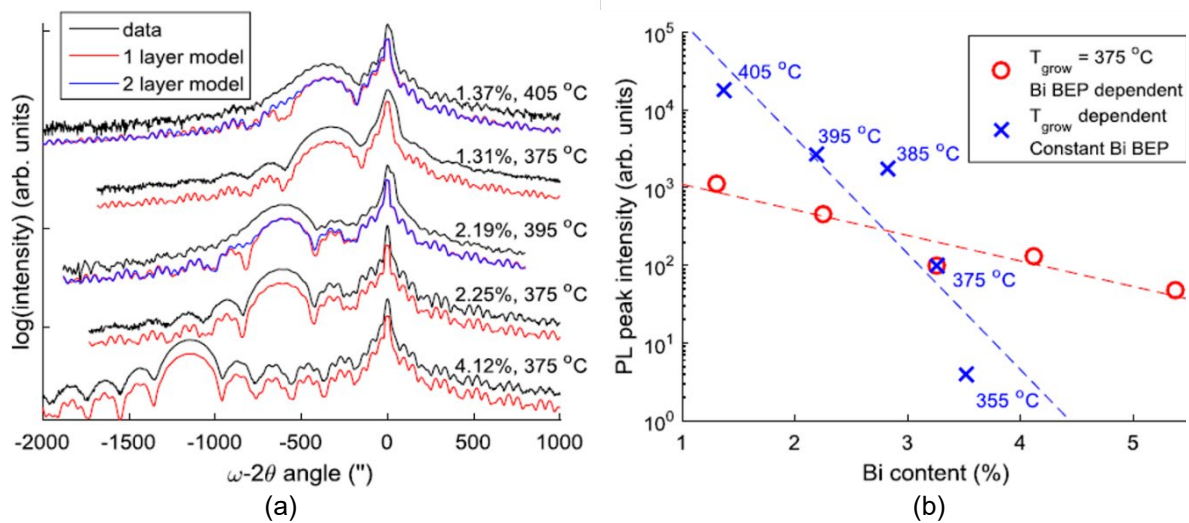


Figure C-14 : (a) Diffractogrammes de rayons X et (b) spectres de photoluminescence de couches de GaAsBi réalisées à différentes températures [4] -  $\text{As}_2$ ,  $v_d = 0,6 \mu\text{m/h}$  [107]

### Températures inférieures à 400°C – Incorporation du bismuth

En dessous de 400°C, la désorption du bismuth devient moins importante, et son l'incorporation est envisageable si le flux des atomes adsorbés est plus grand que le flux désorbé ; plus la température diminuera, plus le taux d'incorporation du bismuth augmentera, avant de se stabiliser quand la désorption deviendra négligeable.

La Figure C-13 est issue de travaux de Masnadi et al. [52] qui ont étudié comment varie l'incorporation du bismuth avec la température du substrat, en utilisant  $\text{As}_2$  comme espèces incidentes d'arsenic et une vitesse de croissance de  $\approx 0.1 \mu\text{m/h}$ . Dans leur article, pour une température de 300°C, on retrouve une concentration de 5% de bismuth dans la couche, qui est la concentration la plus élevée de leur série de mesures. On remarque que les couches réalisées en reconstruction (2x1) conduisent à une incorporation de bismuth plus élevée qu'avec la reconstruction (1x3) (pointillés). Ces résultats sont confirmés par l'étude menée par T.B.O. Rockett et al. [107]. Leurs couches de GaAsBi ont été réalisées dans les mêmes conditions (à partir d' $\text{As}_2$  et à vitesse de croissance constante 0,6 $\mu\text{m/h}$ ), excepté pour la température du substrat qui a été variée de 350 à 405°C. On remarque sur les diffractogrammes de DRX et sur les spectres de photoluminescence de la Figure C-14 que la concentration de bismuth estimée dans les couches augmente aussi au fur et à mesure que diminue la température du substrat. On peut remarquer que l'intensité du signal de photoluminescence décroît également avec la descente en température.

On constate donc que si on est capable d'augmenter la concentration de bismuth en diminuant la température d'épitaxie, on détériore ce faisant les propriétés optiques de l'alliage GaAsBi élaboré. Cette détérioration peut être due, d'une part, au fait qu'augmentant le bismuth en site substitutionnels, la densité et la taille des agrégats Bi augmentent et des désordres d'alliage sont plus probables, perturbant la bande de valence, comme nous l'avons vu dans la

partie A. Par ailleurs, une mise en ordre de type CuPt est souvent observée à partir d'une concentration de 5% de bismuth, et surtout à basse température d'épitaxie [108], [109], et sa présence modifiera l'émission de luminescence. Enfin, cet appauvrissement de la qualité optique peut aussi résulter d'un mauvais positionnement des atomes constituants dans le cristal lorsque la température d'épitaxie est trop basse, qui formeront alors des défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, complexes impliquant ces défauts) connus pour affecter eux aussi les caractéristiques de luminescence des matériaux qui les contiennent [99].

Compte-tenu du fait que ces alliages GaAsBi doivent être intégrés dans des dispositifs, il est nécessaire de préserver leur qualité optique. Il est donc important de ne pas utiliser une température de substrat trop faible, afin de ne pas la détériorer.

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus.

### **C-3-2 Résultats expérimentaux**

Pour étudier l'effet de ce paramètre de croissance, nous avons réalisé une multicouche GaAsBi-GaAs suivant la procédure que nous avons établie et décrite au paragraphe B-1-3. Des couches de GaAsBi de 30nm ont été épitaxiées successivement et recouvertes par 10nm de tampon GaAs réalisé à basse température (même température de substrat que pour la couche de GaAsBi) et 90nm de tampon à plus haute température (580°C). A chaque itération, nous avons modifié la température de croissance (lue au bandiT kSA), alors que nous avons maintenu constants le flux de Ga (vitesse de croissance 0,3 $\mu$ m/h) et le flux d'As<sub>4</sub> (rapport atomique As/Ga légèrement supérieur à 1).

#### *Evolution de la courbure*

La Figure C-15 montre comment évolue la courbure pendant l'épitaxie des couches de GaAsBi successives. En RHEED, l'apparition de la reconstruction de surface (1x3) apparaît dès l'ouverture des caches de gallium et de bismuth, quelle que soit la température de substrat. La fin de l'épitaxie du GaAsBi se produit à 30nm pour toutes les couches (ligne en pointillés), excepté pour la couche épitaxiée à 265°C (85nm). On identifie les zones caractéristiques de la variation de courbure dont nous allons maintenant discuter les différences.

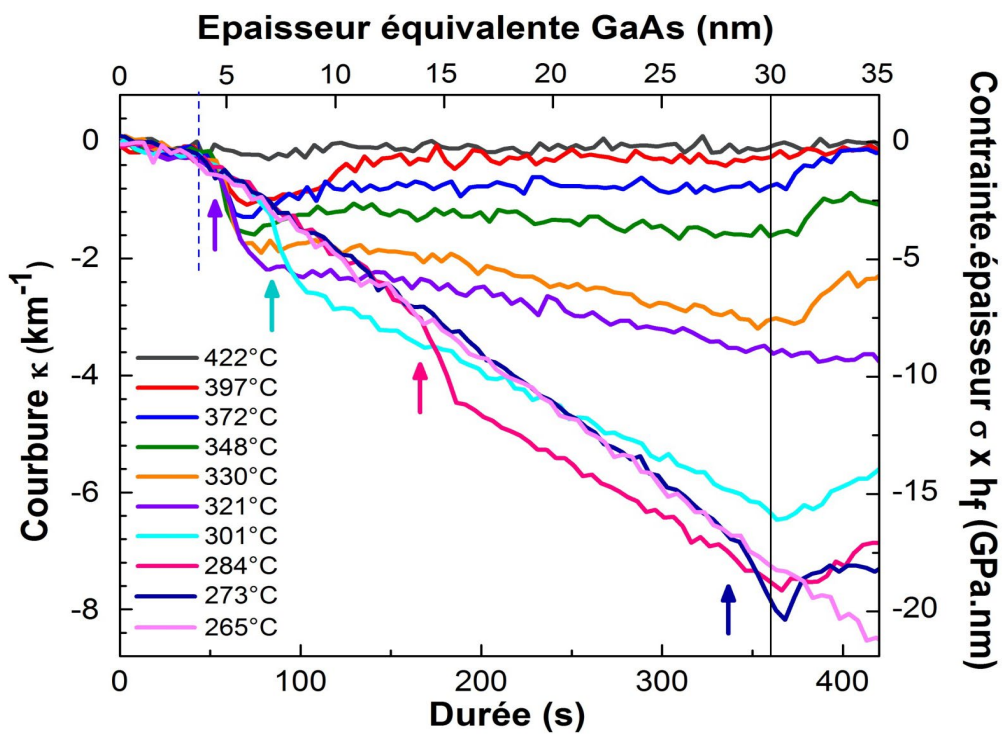
#### *Transitoire initial*

Au départ de l'épitaxie, nous observons une variation de courbure très faible, jusqu'à ce qu'environ une durée d'épitaxie d'environ 48 secondes soit atteinte, épaisseur à partir de laquelle, la courbure s'accroît et se stabilise pour la durée de l'épitaxie en régime de reconstruction (1x3) (cf Figure C-16). Nous constatons que la durée de ce transitoire est à peu près la même pour toutes les couches épitaxiées à différentes températures de substrat et que la température d'épitaxie ne modifie pas significativement le mécanisme à son origine.

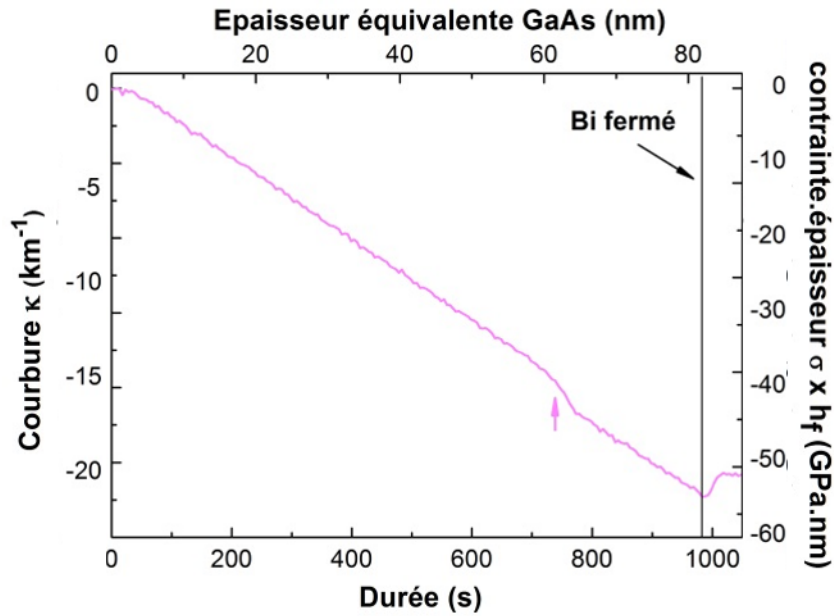
## Incorporation du bismuth

En régime établi de croissance en reconstruction de surface (1x3) (Figure C-15(a)), on observe une variation de courbure linéaire, avec la même pente quelle que soit la température d'épitaxie.

Puis, alors que la fin de la couche de GaAsBi se déroule en régime de reconstruction (2x1) (Figure C-15(a)), l'évolution de la courbure est plus douce et monotone. Pour les quatre températures les plus élevées (supérieures ou égale 350°C), les variations sont nulles ou très faibles. Pour la température la plus haute (422°C), à l'ouverture des caches de Ga et Bi, la reconstruction de surface observée par RHEED change de c(4x4) riche en As en la (1x3) associée au bismuth ; aucun changement de reconstruction n'est ensuite observé.



(a)



(b)

Figure C- 15 : Variation de la courbure des couches de GaAsBi épitaxiées à des températures de substrat différentes (a) ; Graphe montrant la variation de la courbure complète pour la couche la plus épaisse, épitaxiée à la plus basse température ( $T_s = 265^\circ\text{C}$ ) (b)

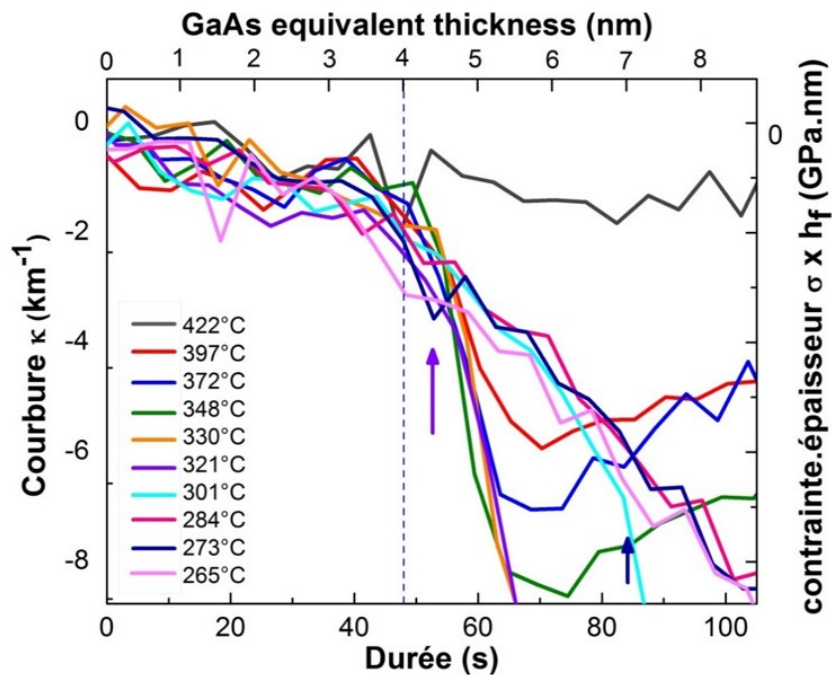


Figure C- 16 : Evolution du transitoire observé au départ de l'épitaxie du GaAsBi en fonction de la température de substrat

La courbure reste nulle pendant toute la durée de l'épitaxie de cette couche de GaAsBi et de celle de GaAs subséquente. Pour les trois températures suivantes d'épitaxie ( $397^\circ\text{C}$ ,  $372^\circ\text{C}$  et  $348^\circ\text{C}$ ), la reconstruction (1x3) apparaît aussi à l'ouverture des caches. Après le

transitoire de température observé sous (1x3) comme pour les températures d'épitaxie plus faibles, dès 5nm (après l'ouverture des caches), la reconstruction (1x3) observée par RHEED change en (2x1) et simultanément commence une chute de la courbure qui s'inverse rapidement. Ensuite, alors que la reconstruction (2x1) est toujours maintenue, la courbure se stabilise à une valeur très faible, jusqu'à la fermeture de la cellule de bismuth où elle revient à 0, avec une variation positive, comme pour les autres températures, puis reste à cette valeur. Plus la température est faible ( $397^{\circ}\text{C} > 372^{\circ}\text{C} > 348^{\circ}\text{C}$ ), plus le plateau de courbure observé pendant la reconstruction (2x1) est bas. Quand la température est inférieure à  $350^{\circ}\text{C}$ , l'incorporation du bismuth en reconstruction (1x3) est constante, et elle varie en régime de reconstruction (2x1).

La Figure C-17 présente, pour les deux reconstructions, les fractions molaires de bismuth estimées à partir des variations de courbure avec la température d'épitaxie de la Figure C-15. Nous les avons calculées à partir de la relation B-7, où la contrainte élastique de la couche déformée pseudomorphiquement est la pente de la variation de la courbure de la partie de couche concernée.

Dans le cas des quatre températures supérieures à  $330^{\circ}\text{C}$ , aucune courbure significative n'est observée que ce soit en régime de reconstruction (1x3) ou en régime (2x1), et l'incorporation de bismuth est donc nulle ou suffisamment faible pour ne pas être repérée.

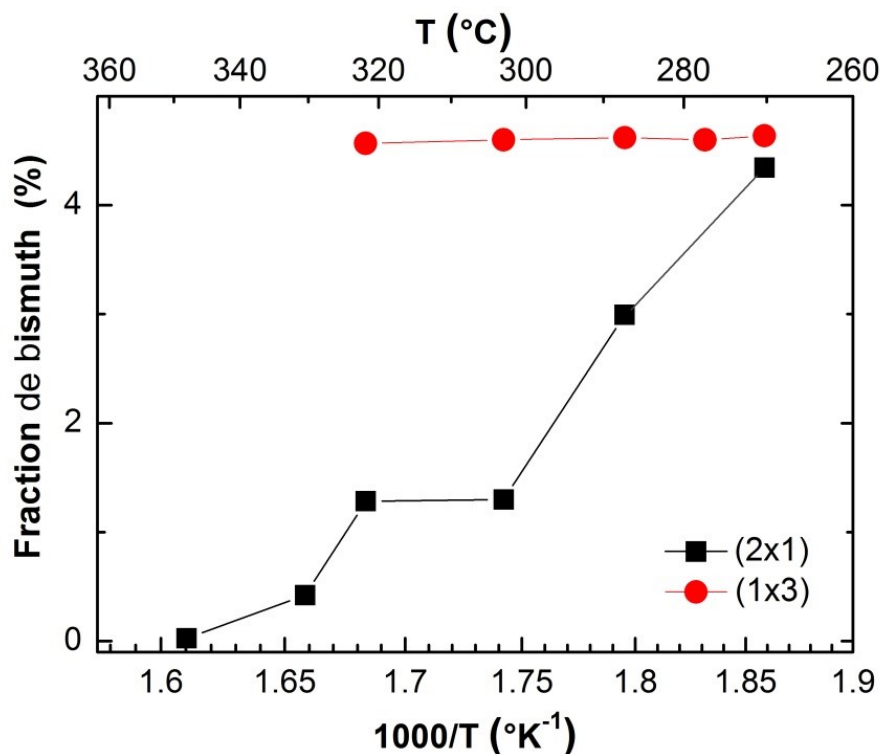


Figure C-17 : Variation de la fraction molaire de bismuth dans les couches de GaAsBi en fonction de la température du substrat pour les deux reconstructions de surface

La fraction molaire de bismuth pour la température de  $330^{\circ}\text{C}$  est aussi absente de la Figure C-17 pour le régime de croissance en reconstruction (1x3), car la transition entre les deux reconstructions de surface intervient trop rapidement pour que la pente de la variation

de courbure puisse en être extraite. Les résultats présentés pour les autres températures indiquent clairement que la fraction molaire de bismuth dans les couches épitaxiées en régime de reconstruction de surface (1x3) reste identique quelle que soit la température de croissance, à une valeur de 4,6%.

Lorsque la reconstruction de surface est de type (2x1), la concentration de bismuth est toujours inférieure à celle calculée pour le régime (1x3) pour la couche de GaAsBi épitaxiée à la même température d'épitaxie. Pour les températures les plus fortes, supérieures à 350°C, la concentration de bismuth dans la couche est (quasi-) nulle. La concentration du bismuth dans la couche de GaAsBi augmente au fur et à mesure que la température d'épitaxie est réduite. A la température la plus basse que nous ayons étudiée (265°C), cette concentration est la même que celle trouvée en régime (1x3). Pour toutes les croissances de GaAsBi que nous avons faites ces trois années, nous n'avons jamais observé une concentration en régime de croissance en reconstruction de surface (2x1) supérieure à celle mesurée pour la reconstruction (1x3). Ce résultat nous montre que réaliser l'épitaxie de GaAsBi à basse température est impératif pour égaliser la concentration de bismuth dans les deux régimes de croissance qui apparaissent successivement.

### Transition de reconstruction (1x3) – (2x1)

La reconstruction (2x1) apparaît au RHEED sur la Figure C-15 pour une épaisseur critique, qui est notée par une flèche de la couleur qui correspond à celle de la courbe correspondante. Cette transition de reconstruction se produit donc pour des épaisseurs différentes. Plus la température du substrat est faible, plus cette transition arrive tardivement. Nous observons une évolution rapide de la courbure qui dure quelques nanomètres de croissance. Le changement de reconstruction de (1x3) en (2x1) est repéré par RHEED, et lors du suivi de la courbure, par l'observation d'une chute rapide de la courbure. Nous observons que ce phénomène est très sensible à la température d'épitaxie.

Un changement de reconstruction peut être accompagné d'une barrière énergétique. En effet, le changement de liaisons interfaciales, même s'il résulte en une condition énergétique plus favorable pour la surface, est coûteux pour sa mise en œuvre. Dans le cas du changement qui nous intéresse, la reconstruction initiale (1x3) comprend surtout des liaisons Bi-As et GaAs alors que la reconstruction (2x1) est formée principalement de liaisons Ga-Bi et Bi-Bi. La rupture des liaisons Ga-As au bénéfice de la formation de liaisons Ga-Bi n'est à priori pas favorable, mais conduit à la fin à une reconstruction dont la modélisation a montré qu'elle était plus favorable énergétiquement (paragraphe A-1-3).

L'ordonnée « contrainte.épaisseur » a pour dimension celle d'une densité d'énergie de surface. Aussi, nous proposons que la transition se produise en surface pour l'épaisseur à laquelle la densité d'énergie élastique de surface atteint une valeur limite qui provoque le changement de reconstruction. Nous avons étudié quelle courbure critique est nécessaire pour qu'apparaisse cette transition. La Figure C-18 présente comment varie la valeur critique de la variation de courbure (contrainte.épaisseur) en fonction de la température d'épitaxie.

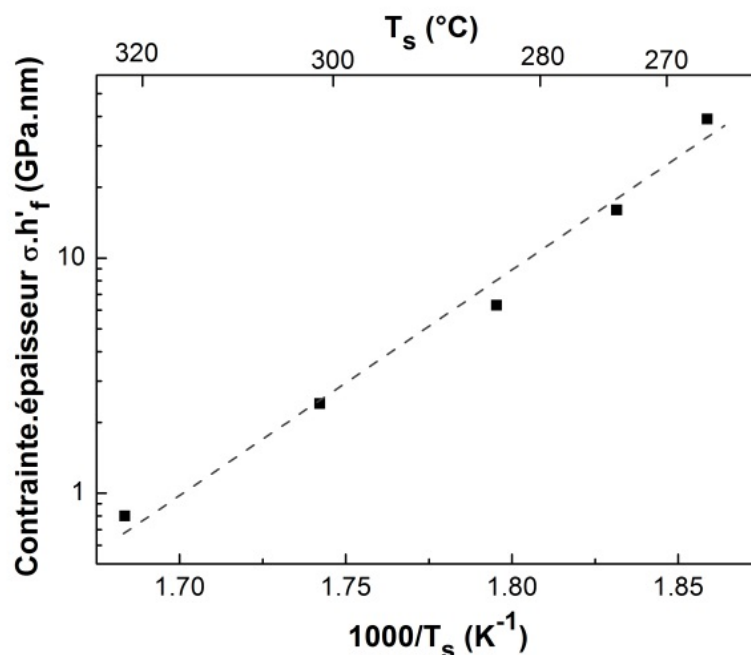


Figure C-18 : Variation de la courbure (contrainte.épaisseur) correspondant au changement de reconstruction avec la température d'épitaxie

On observe que la valeur critique augmente fortement quand la température diminue, mais sa variation n'obéit pas parfaitement à la loi d'Arrhénius.

Rappelons aussi que pour changer de reconstruction, il doit y avoir un excès de bismuth présent en surface pendant l'épitaxie en reconstruction (1x3), puisque la reconstruction (2x1) est plus riche en bismuth que la (1x3). Si cet excès de bismuth est accumulé à la surface, à partir du flux incident, il devrait être plus grand aux basses températures pour lesquelles la désorption du bismuth est négligeable. Et pourtant la transition se produit plus facilement à haute température. Nous pouvons envisager aussi qu'il y ait des échanges entre les atomes superficiels d'As qui contribuent à la reconstruction (1x3) avec des atomes de bismuth superficiels mais déjà incorporés, qui contribueraient ainsi à l'établissement de la reconstruction(2x1). Ces mécanismes d'échange sont favorisés à plus haute température, en accord avec la tendance observée.

En revanche, la durée de variation de la courbure et de sa chute pendant la transition de reconstruction en fonction de la température d'épitaxie n'est pas significative. On vient de montrer au paragraphe C-2-2 que la hauteur de la transition est dépendante de la population d'arsenic en surface. Elle ne paraît pas être sensible à la température de croissance. Une fois initiée, la reconstruction (2x1) atteint son régime établi (saturation de la concentration de bismuth) en 2nm ( $\pm 0.5$ ) de croissance pour une chute de la courbure ( $\sigma \cdot h_f$ ) de 3.5 GPa.nm ( $\pm 0.5$ ).

### Fin de l'épitaxie

A la fin de la croissance du GaAsBi à la fermeture du cache de la cellule de bismuth il faut à nouveau 2 à 3 nanomètres d'épitaxie (les flux de Ga et d'As<sub>4</sub> sont maintenus) avant que la reconstruction (1x3) commence à se réformer. Pendant cette croissance, le bismuth continue à s'incorporer puisque la courbure continue à varier comme avant la fermeture du bismuth. Ce n'est que lorsque la reconstruction (1x3) apparaît par RHEED que se produit l'inversion de la courbure. On retrouve la tendance observée dans l'étude de l'influence du rapport de flux As/Ga.

### Récapitulatif

Dans cette partie, nous avons montré l'importance de la température du substrat dans le cas de la croissance du GaAsBi. En effet, pour toute température supérieure à une gamme de valeur critique, ici 360-400°C, l'incorporation de bismuth dans la couche est impossible. Le bismuth qui reste en surface participe à la reconstruction (1x3) et va tenir le rôle de surfactant. Le reste s'évapore.

Afin d'incorporer du bismuth dans la couche, il faut se placer à des températures plus faibles pour lesquelles sa désorption devient moins forte que le flux incident quand la température est suffisamment abaissée pour que la désorption soit négligeable. Nous avons remarqué que l'incorporation de bismuth en régime de croissance (1x3) n'est pas modifiée par la température du substrat. Dans l'échantillon étudié, pour le flux de bismuth que nous avons choisi, la fraction molaire de bismuth dans l'alliage a été estimée à 4,6% de bismuth pour toutes les couches de GaAsBi épitaxiées. Puis, intervient le changement de reconstruction de surface. C'est un phénomène activé thermiquement. Plus l'on décroît la température du substrat, et plus il sera retardé. Lorsqu'il s'est produit, l'incorporation du bismuth en présence de la reconstruction (2x1) est trouvée être très dépendante de la température du substrat. En effet, plus la température est diminuée, et plus l'incorporation de bismuth devient importante pour ce régime de croissance. Ainsi, pour des températures de croissance très basses, il est possible d'épitaxier une couche contenant ce changement de reconstruction de surface, et ayant la même fraction molaire de bismuth dans l'alliage épitaxié avec les 2 reconstructions de surface.

Il apparaît donc essentiel de contrôler précisément ce paramètre pendant la croissance des couches, car la variation de concentration de bismuth dans la couche et l'épaisseur à laquelle intervient le changement de reconstruction sous reconstruction (2x1) dépendent fortement de ce paramètre.

## **C-4 Influence de l'intensité du flux de bismuth**

Le flux de bismuth est un paramètre qui joue un rôle direct sur la composition des alliages GaAsBi épitaxiés, puisqu'il contient la population des espèces incidentes de bismuth



que l'on souhaite incorporer pour produire l'alliage possédant la composition recherchée en bismuth. il est donc important d'étudier comment ce paramètre modifie les mécanismes de surface pendant l'épitaxie.

### C-4-1 Etat de l'art

Lu et al [63] sont les premiers à avoir publié une étude exhaustive de l'influence de l'intensité du flux de bismuth sur son incorporation dans GaAs. Dans cette étude, le flux d'arsenic est maintenu constant, ainsi que la vitesse de croissance ( $\approx 0,35\mu\text{m/h}$ ) et la variable est le rapport de flux Bi/As. La Figure C-19 montre comment varie la fraction molaire de bismuth pour des couches épitaxiées de GaAsBi avec un flux de bismuth différent et une température de substrat de  $310^\circ\text{C}$ . Le cas de couches de GaAsBi élaborées à différentes températures de substrat, mais pour un seul rapport Bi/As égal à 0,7, est également présenté. Ces résultats expérimentaux montrent que pour une température du substrat de  $305^\circ\text{C}$  environ (valeur estimée sur la courbe), l'incorporation de bismuth augmente avec son flux jusqu'à une certaine concentration, avant de se stabiliser. Un modèle d'incorporation (qui a été discuté au paragraphe A-4-2) a été établi par ces auteurs qui est en bon agrément avec leurs résultats expérimentaux.

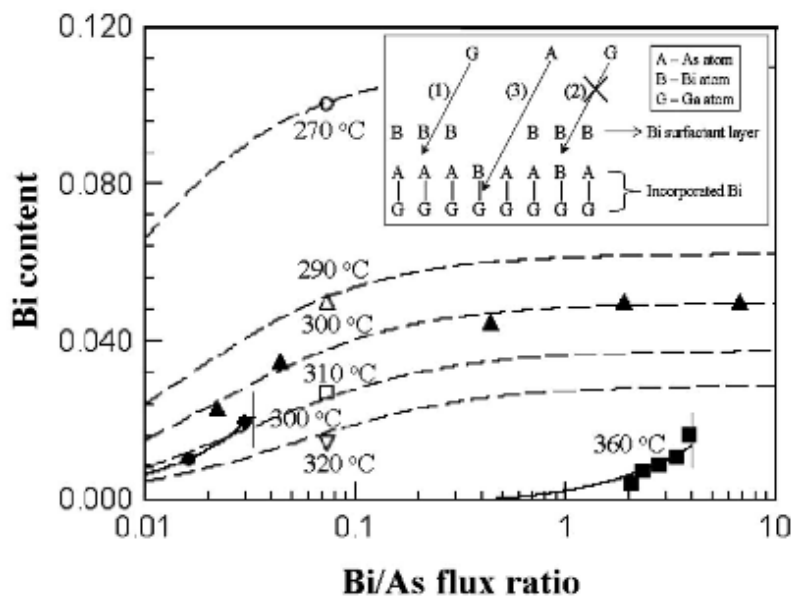


Figure C-19 : Variation de la concentration de bismuth dans la couche en fonction du rapport de flux Bi/As utilisé (le flux d'arsenic a été conservé constant pour ces croissances) [63]

Ce modèle d'incorporation prend en compte la désorption du bismuth de la surface, qui dépend de la température d'épitaxie (cf paragraphe C-3-1). Ces auteurs précisent que si le flux est supérieur à la quantité critique qui limite l'incorporation du bismuth, des gouttes de cet élément sont formées. Ils indiquent que la vitesse de croissance est aussi un paramètre important, ce qui a été confirmé par A.J. Ptak et al. [110] qui ont étudié exhaustivement l'effet de l'intensité du flux de bismuth lorsque la vitesse de croissance est aussi variée à  $315^\circ\text{C}$ .

Leurs résultats sont rapportés dans la Figure C-20. Ces auteurs ont obtenu les résultats suivants sur l'effet de l'intensité du flux de bismuth (l'influence de la vitesse de croissance sera traitée au paragraphe C-5).

- L'incorporation du bismuth pour les rapports Bi/Ga faibles est linéaire avec l'augmentation de ce rapport, ce qui indique que les espèces bismuth s'incorporent complètement, et que leur coefficient d'incorporation est égal à l'unité, comme celui des autres espèces III (Ga) et V (As) adsorbées.
- Les gouttes de bismuth sont formées à partir d'une fraction molaire de bismuth de l'ordre de 6-7% pour la gamme de vitesse de croissance considérée, cette valeur critique augmentant rapidement avec la vitesse de croissance,
- Leurs résultats ne sont pas en complet accord avec ceux de Lu et al., la différence provenant du fait que la désorption du bismuth de la surface et l'échange des atomes de bismuth incorporés par des atomes d'arsenic ne se produiraient pas à cette température de substrat ; d'autre part, les résultats sont opposés sur ce qui est l'effet de la vitesse de croissance sur la formation de gouttes de bismuth, évitables plus facilement pour les fortes et faibles vitesses selon A. Ptak et al. [109] et Lu et al. [63] respectivement.

Les fractions molaires de bismuth les plus fortes à ce jour obtenues pour des couches de GaAsBi ont été démontrées par l'équipe de T. Tiedje : Lewis et al. [65] sont parvenus à incorporer de fortes concentrations de bismuth et obtenu le record de bismuth, 22%, dans une couche de GaAsBi. Toutefois, cet échantillon présentait une grande densité de gouttes de bismuth en surface, rendant son intégration dans des dispositifs impossibles. Les épaisseurs critiques de relaxation plastique de Matthews pour des couches de GaAsBi ayant des concentrations de 16 et 22% sont estimées de l'ordre respectivement de 17 et 24nm ; aucune relaxation plastique n'a été repérée dans les deux échantillons, pour lesquelles les épaisseurs des couches élaborées correspondent à ces valeurs.

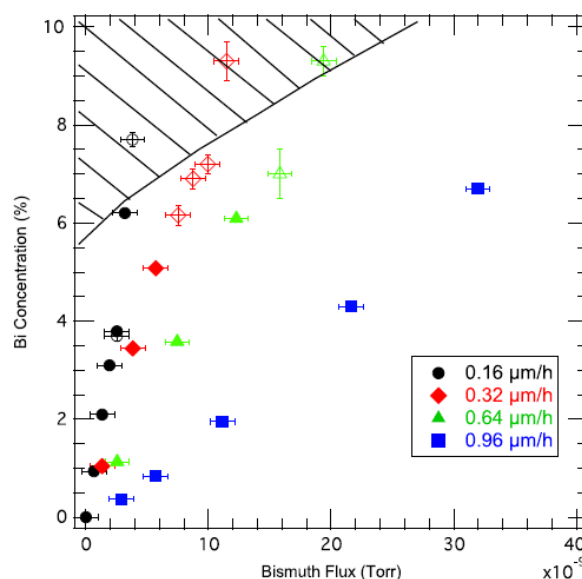


Figure C- 20 : Variation de la concentration de bismuth en fonction du flux de bismuth en surface et de la vitesse de croissance [109]

L'épaisseur critique d'une autre couche épitaxiée (résultat évoqué dans la publication) est supérieure de 5nm à la valeur théorique. Les températures d'épitaxie sont faibles, de l'ordre de 200°C, et peut expliquer leur non-relaxation. En effet, l'épaisseur critique de Matthews est calculée dans des conditions de croissance à haute température, c'est-à-dire dans des conditions thermodynamiques proches de l'équilibre favorables à la mise en œuvre des mécanismes de relaxation plastique par formation et migration des dislocations alors que l'utilisation de très faibles températures de croissance inhibe ces mécanismes, conduisant à des couches contraintes métastables. Reste à connaître dans le cas des alliages GaAsBi le rôle de la présence d'atomes de bismuth sur ces mécanismes de relaxation. France et al [44] ont montré que la relaxation plastique s'initie plus rapidement dans les alliages GaAsBi/GaAs que dans les alliages GaInAs /GaAs, mais ensuite évolue plus lentement. Enfin, notons que les propriétés mécaniques de ces alliages sont encore inconnues, et peuvent être différentes des propriétés du GaAs et de ses autres alliages.

L'influence du flux de bismuth, à travers ces rapports As/Bi et (As+Bi)/Ga, sur l'incorporation de cet élément nécessite donc d'autres investigations et nous avons mené une étude de la variation de courbure en fonction du flux de la cellule de bismuth (qui détermine le flux de bismuth incident), pour acquérir des informations supplémentaires sur le rôle de ce paramètre sur l'incorporation de cet élément lors de l'épitaxie de GaAsBi et les comparer à celles de ces trois équipes.

### Formation de gouttes de bismuth

Lorsque les atomes adsorbés en surface ne sont ni incorporés, ni évaporés, et ne participent pas à la reconstruction de surface, ils vont se ségréger et former des gouttes en surface.

La Figure C-21 présente différentes surfaces de GaAsBi avec des gouttes [98]. Les surfaces de GaAsBi ne contiennent (a)-(c) aucune goutte, (d)-(f) des gouttes de gallium, et (g)-(i) des gouttes de Ga-Bi. La Figure C-22 présente des images MEB d'une surface de GaAsBi avec des gouttes de bismuth [111].

La possibilité de former des gouttes en surface d'une couche de GaAsBi dépend d'une part de la température à laquelle se déroule l'épitaxie puisque les mécanismes de désorption et d'incorporation sont activés thermiquement, et d'autre part des flux des espèces. Les gouttes ne seront jamais en arsenic puisque le coefficient de collage de l'arsenic est nul s'il n'y a pas de gallium qui y est adsorbé. Elles seront toujours en gallium, bismuth ou Bi-Ga comme dans les Figures C-21 et C-22. Les gouttes de bismuth et de gallium se trouvent généralement liées, mais ne donnent jamais lieu à une dissolution d'une espèce dans l'autre, et ne conduiront donc pas à des gouttes simples contenant deux éléments comme dans le cas de l'indium et du bismuth [112].

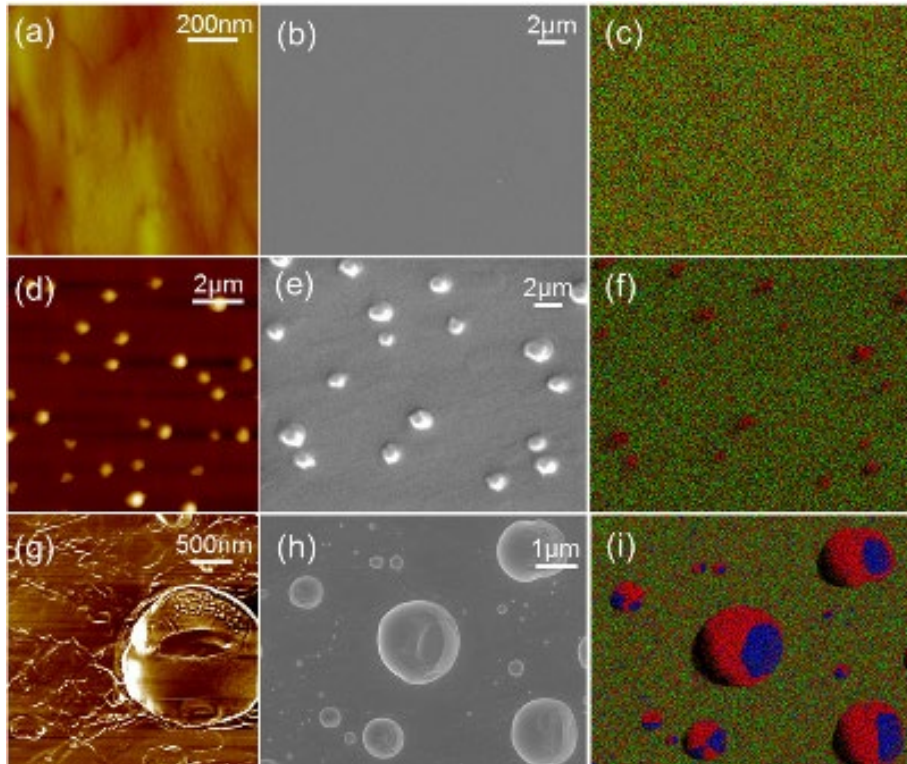


Figure C- 21 : Images MEB de surfaces de GaAsBi : a-c) sans gouttes ; d-f) avec des gouttes de gallium ; g-i) avec des gouttes de Ga/Bi [98]

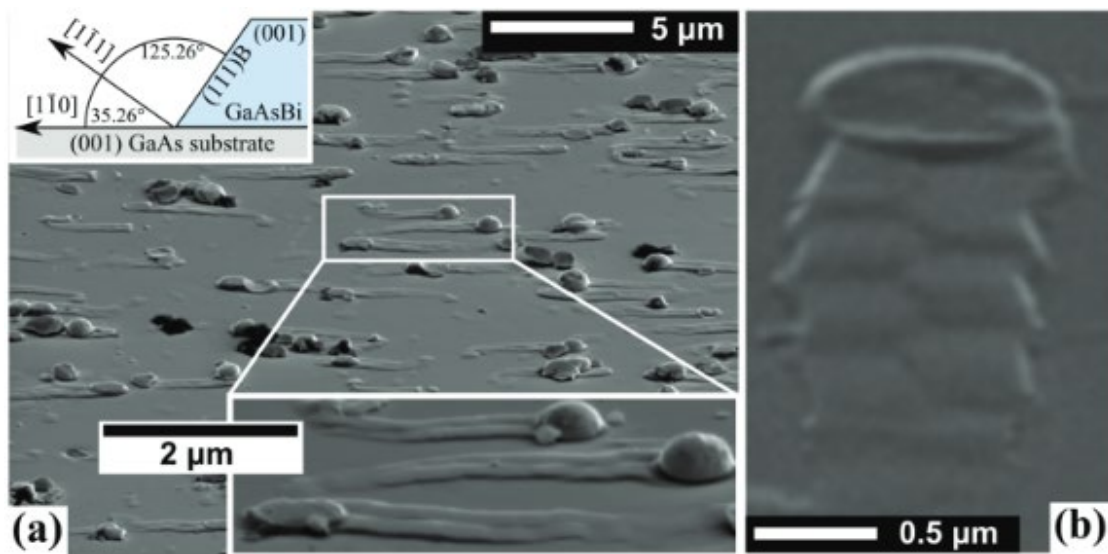


Figure C-22 : Images MEB surface d'une surface de GaAsBi avec des gouttes de bismuth [111]

Si le rapport  $(As+Bi)/Ga$  est trop faible, des gouttes de gallium se formeront. La vitesse de croissance diminuera et simultanément l'incorporation du bismuth dans la couche augmentera. De ce fait, le rapport de flux  $V/III$  devrait encore diminuer, conduisant la vitesse de croissance à encore s'affaiblir, les gouttes de gallium à encore plus se développer, ceci jusqu'à la condition où la limite d'incorporation du bismuth dans GaAs sera atteinte et que des gouttes de bismuth se formeront aussi.

Dans nos études expérimentales, nous avons toujours appliqué un rapport As/Ga légèrement supérieur à l'unité. Nous avons ainsi empêché que ne se forment des gouttes de gallium, bien que nous en ayons quelquefois observé lorsque nous nous sommes appliqués à optimiser le rapport As/Ga trop proche de sa valeur unité (cf paragraphe D-1) [98]. N'ayant jamais observé en épitaxie le développement de gouttes de gallium et n'avons pas non plus observé des gouttes de Ga-Bi, par diffusion optique in situ ou par MEB, ou AFM ex situ.

Donc, ici nous allons seulement discuter le cas où des gouttes de bismuth se formeront parce que le flux incident de bismuth est trop important pour permettre son incorporation totale.

Une fois formées, les gouttes vont grossir et éventuellement augmenter en densité au fur et à mesure que l'épitaxie de GaAsBi se déroule. De plus les gouttes vont se déplacer en surface au fur et à mesure de la croissance (Figure C-22). Lors de leur déplacement, elles entraînent localement un changement de la composition chimique de la couche.

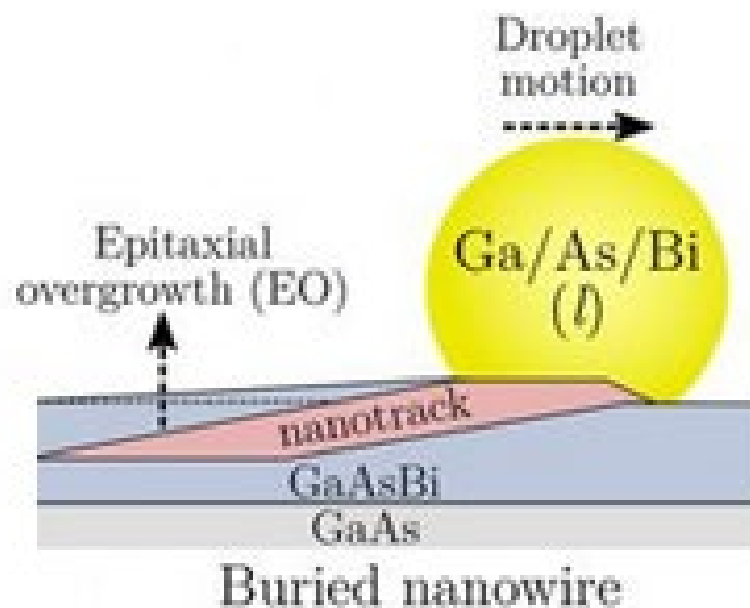


Figure C-23: Schéma d'une goutte se déplaçant à la surface d'une couche de GaAsBi, entraînant la formation d'un nanofil incliné orienté [110]

La Figure C-23 présente le déplacement d'une goutte de bismuth à la surface [111]. La goutte s'enrichit du bismuth présent à la surface à ses alentours, dans une aire définie par la longueur de diffusion surfacique du bismuth, de la quantité de bismuth qui aurait dû s'incorporer dans la matrice et de celle qui a provoqué sa formation : le bismuth excédentaire adsorbé dû à l'utilisation d'un flux incident trop fort. En se déplaçant à la surface, la goutte va annuler l'incorporation du bismuth dans les zones qui suivent son parcours. Elle grossit d'autant plus qu'elle est alimentée par les deux sources de bismuth. Ce phénomène va créer un nanofil planaire de GaAs enterré dans la couche de GaAsBi, nanofil incliné qui va s'élargir au fur et à mesure que la goutte se déplace.

En fin d'épitaxie, si une couche de GaAs est épitaxiée à la suite, comme dans nos épitaxies, il est possible que les gouttes de bismuth présentes en surface conduisent à une incorporation parasite de cet élément.

## C-4-2 Résultats expérimentaux

Ici, le but est d'étudier l'effet de l'intensité du flux de bismuth sur l'épitaxie de GaAsBi. Nous avons épitaxié une série de couches de GaAsBi dans une même multicouche avec la procédure établie au paragraphe B-1-3 en augmentant le flux de bismuth de couche à couche. Cette multicouche a été épitaxiée à une température de substrat de 280°C BandIT, avec un rapport As/Ga de 1,2 ( $\pm 0.1$ ) et une vitesse de croissance de 0,3  $\mu\text{m/h}$ . Nous avons aussi ajusté l'épaisseur de chaque couche pendant son épitaxie afin mieux visualiser les changements de reconstruction.

### Evolution de la courbure

La Figure C-24 présente la variation de courbure des couches de GaAsBi épitaxiées avec un flux de bismuth différent. Les lignes colorées en continu indiquent la fin des couches de bismuth de même couleur (fermeture du cache de la cellule de bismuth). Pour tous les graphes, on peut identifier les zones de variation successives attendues pour la courbure. Nous allons maintenant étudier leur dépendance au flux de bismuth.

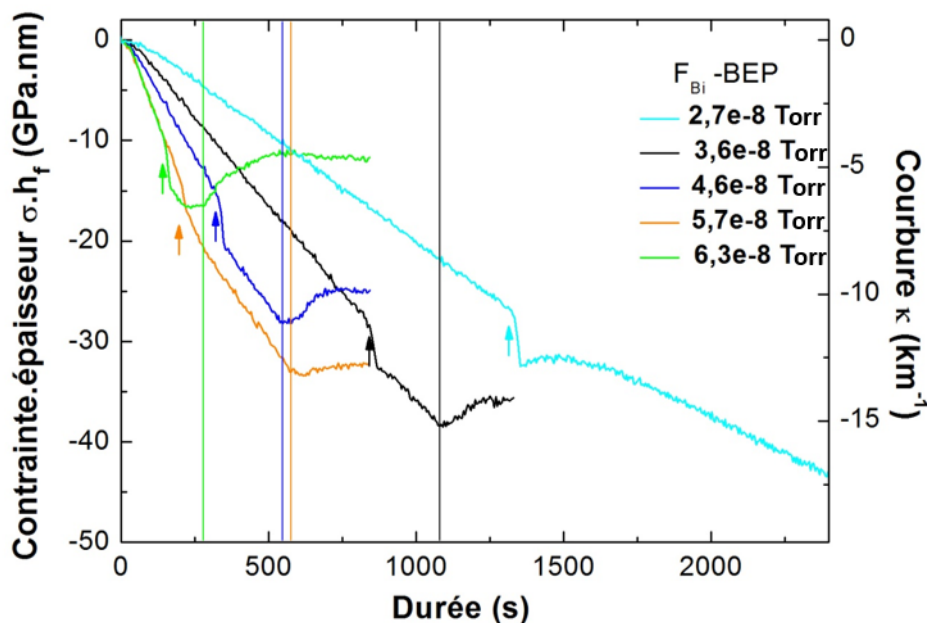


Figure C-24 : Variation de la courbure de différentes couches de GaAsBi épitaxiées avec un flux de bismuth différent (BEP Bi en Torr) en fonction de la durée épitaxiée et de l'épaisseur équivalente de GaAs (les lignes colorées représentent la fin des couches de GaAsBi de la même couleur. La courbure et la durée sont ramenées à zéro au départ de l'épitaxie (ouverture des caches de Ga et Bi) –  $v_d = 0,3\mu\text{m/h}$ ,  $V/III = 1,2$

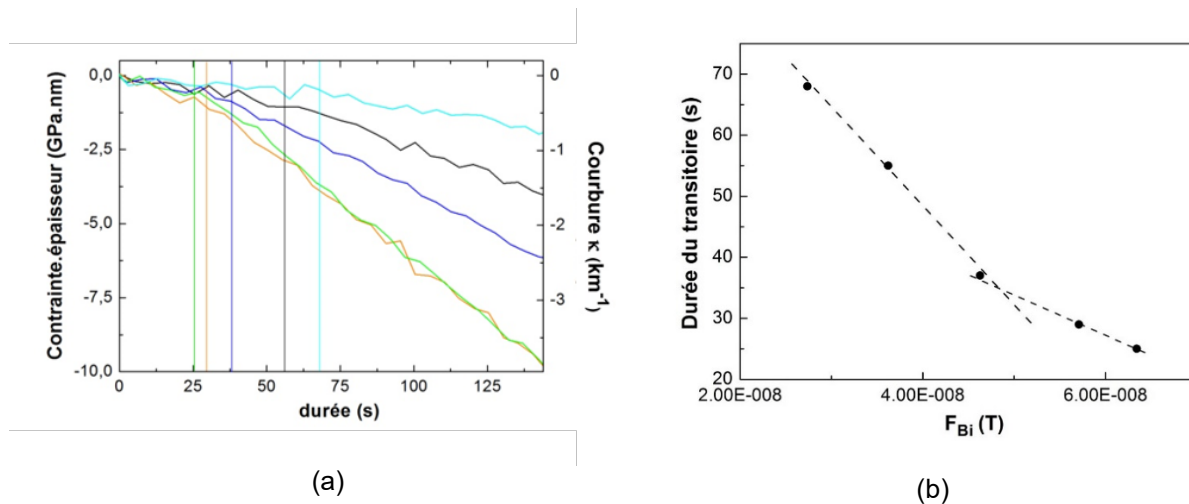


Figure C-25 : (a) Zoom sur la figure C-23 pour observer le transitoire de départ pour chaque flux de bismuth (ligne de couleur correspondante à la courbe de la figure C-24), (b) mesure de transitoire en fonction du flux incident du bismuth, c.à.d. du BEP ( $\text{Bi}$ )

### Transitoire initial

La Figure C-25 est un zoom de la Figure C-24 et de l'exploitation que nous en avons faite ; les valeurs sont entachées d'une erreur de l'ordre de 2s. Sa variation est linéaire pour les trois premiers points et s'infléchit pour les valeurs de flux les plus fortes. Sa durée diminue quand le flux des espèces augmente. Le transitoire est donc affecté fortement par ce paramètre de croissance.

### Incorporation du bismuth

La variation de courbure, c'est-à-dire l'incorporation de bismuth dans la couche, augmente avec le flux de bismuth, et ce dans les deux parties de croissance qui correspondent aux deux régimes établis de reconstruction successifs, (1x3) et (2x1).

La variation de la fraction molaire du bismuth dans GaAsBi en fonction du flux de bismuth est représentée sur Figure C-26(a). Cette variation est quasi-proportionnelle à l'intensité du flux de Bi pour le régime de croissance en présence d'une reconstruction (1x3) pour les trois premiers flux ( $4,5 \cdot 10^{-8}$  Torr) et s'infléchit ensuite, comme nous l'avons observé pour le transitoire du départ d'épitaxie. Si l'on rapproche ces résultats des résultats de Ptak et al. [110] et Lu et al. [63], il semble que les deux valeurs les plus hautes de flux de bismuth que nous avons choisies arrivent à la saturation d'incorporation. Les mêmes remarques peuvent être faites pour la reconstruction (2x1).

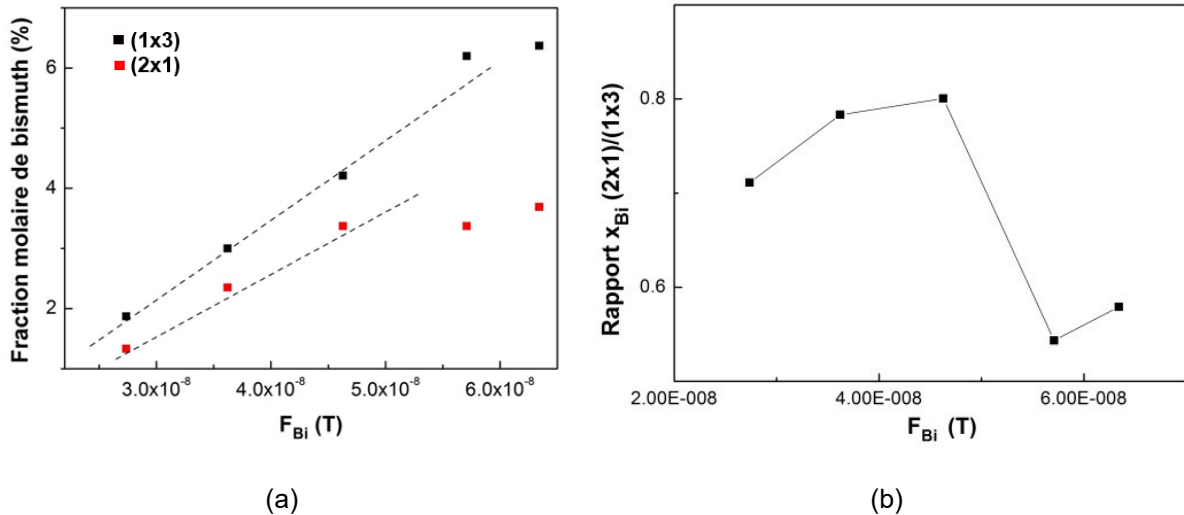
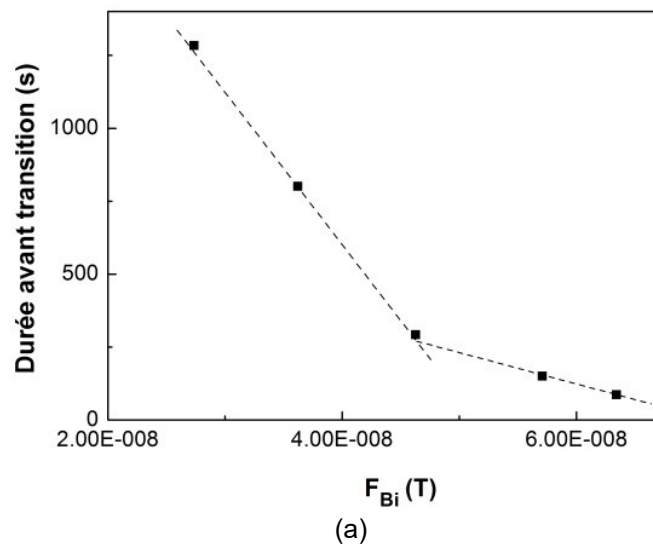


Figure C-26 : Variation de la fraction molaire du bismuth dans GaAsBi en fonction du flux de bismuth (BEP Bi), pour les deux reconstructions de surface successivement observées (a) et du rapport entre ces fractions molaires (b)

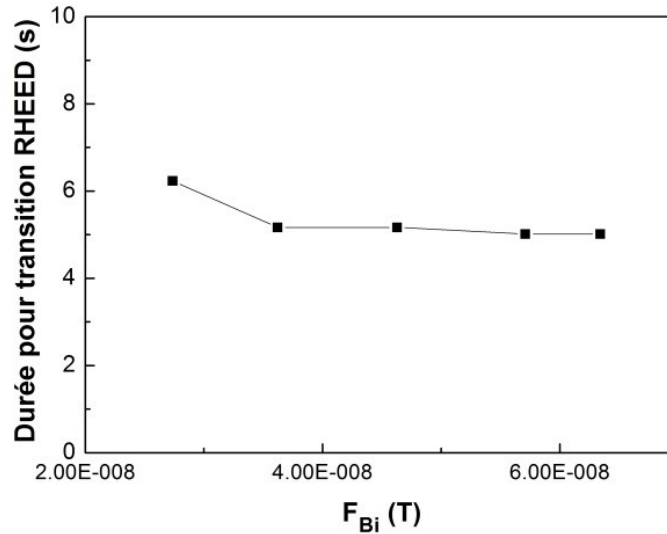
De la variation de la fraction molaire de bismuth obtenue pour les deux reconstructions, quand augmente le flux de bismuth, on obtient la variation de leur rapport,  $x_{Bi(1x3)}/x_{Bi(2x1)}$  ; le résultat est présenté sur la Figure C-26(b). L'incorporation de bismuth pendant l'épitaxie en régime de reconstruction (2x1) est toujours inférieure à celle en (1x3), et en plus chute pour les deux plus forts flux de bismuth.

### Changement de reconstruction

La Figure C-27 montre comment varie la durée de l'épitaxie de GaAsBi (en enlevant le transitoire) jusqu'à laquelle apparaît la reconstruction (2x1) sur le diagramme RHEED en fonction du flux de bismuth. On constate que le changement de reconstruction intervient à des durées différentes : en augmentant le flux de bismuth, la transition intervient plus tôt. La variation de la durée d'épitaxie critique est linéaire pour les trois premiers flux, puis s'infléchit à nouveau. Le flux de bismuth joue un rôle prépondérant sur les conditions de formation de la reconstruction (2x1).







(b)

Figure C- 27 : Variation de la durée d'épitaxie en reconstruction (1x3) (transitoire initial exclu) avant laquelle apparaît en RHEED le diagramme (2x1) en fonction du flux de bismuth (a) ; étude de la durée de variation de la courbure pendant la transition suite à l'observation par RHEED de la reconstruction (2x1) en fonction du BEP Bi (b)

En revanche, nous avons tracé la variation de la "courbure" critique (contrainte.épaisseur critique) à laquelle intervient la transition et les points sont très dispersés (courbe non présentée). Aucune tendance ne peut être relevée. Donc le mécanisme à l'origine du changement de reconstruction est un phénomène lié au flux de bismuth, plutôt qu'à une contrainte élastique globale, comme on l'avait envisagé dans l'étude où la variable était la température du substrat. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- Cette plus grande facilité de transiter en (2x1) quand le flux de bismuth est augmenté peut-être liée à la compétition entre les deux espèces V à la surface, qui intervient à deux étapes déterminantes du processus d'épitaxie.

D'une part cette compétition peut se produire lors de l'incorporation du bismuth elle-même, en favorisant des échanges entre espèces V. Ce mécanisme devrait s'effectuer au bénéfice de l'arsenic qui est plus stable compte-tenu de sa plus forte liaison avec le gallium. Toutefois les résultats de Ptak et al [110] tendent à montrer que la contribution de ce mécanisme d'échange serait insignifiante. Nos résultats (Figure C-27) sur l'incorporation complète du bismuth en régime de reconstruction (1x3) soutiennent leur conclusion.

Considérons donc l'autre hypothèse envisageable. Cette compétition peut avoir lieu lors du changement des liaisons des atomes V impliqués dans la reconstruction de surface. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe A-3, les modèles proposés pour ces deux reconstructions [48] nous montrent que la reconstruction (1x3) est en fait un mélange de plusieurs types de reconstructions (4x3), pour lesquelles, outre es dimères surfaciques, des liaisons Bi-As, du bismuth avec l'arsenic sous-jacent, sont très majoritairement impliquées, alors que la reconstruction (2x1) est uniquement formée de liaisons Bi-Ga, du bismuth avec le gallium sous-jacent. La plus

grande facilité de transiter en reconstruction (2x1) pour les forts flux de bismuth peut donc s'expliquer si l'augmentation de la population de bismuth en surface conduit plus efficacement au remplacement des liaisons As-Ga en liaisons Bi-Ga et donc au remplacement de la reconstruction (1x3) par la (2x1). Remarquons que l'échange Bi-As peut-être envisageable à ce moment critique, entre un atome de bismuth participant à la reconstruction (1x3) et un atome d'arsenic incorporé sous-jacent, comme nous l'avons déjà proposé au paragraphe C-2 où nous étudions l'effet produit par la variation du rapport de flux As/Ga.

- Une autre hypothèse est liée au fait que, comme nous l'avons évoqué au paragraphe A-3, la reconstruction (2x1) comprenant une population de bismuth plus importante (1mc max) par rapport à la reconstruction (1x3) (0.5 mc-0,75 mc max), la transition entre les deux reconstructions (1x3) – (2x1) nécessite un excès en bismuth sur la surface reconstruite (1x3), pour que la reconstruction (2x1) puisse se former. Cela signifie que la population de bismuth serait excédentaire d'environ 0,25 à 0,5mc minimum à la population impliquée dans la reconstruction (1x3) lorsque se produit la transition. Même si nous avons besoin d'étayer cette hypothèse par d'autres informations pour la confirmer, la variation observée sur la Figure C-27 lui est cohérente. En effet, quand on augmente le flux de bismuth, on enrichit d'autant plus vite la surface en bismuth et cette valeur critique d'atomes de bismuth adsorbés à la surface sans participer à la reconstruction peut être atteinte plus rapidement.

Ces espèces en excès pourraient former peu à peu des motifs reconstruits (2x1) alors que la reconstruction (1x3) est observée par RHEED. Ce résultat est toutefois peu probable vu que l'apparition de la reconstruction (2x1) observée à la fois par RHEED et par courbure est repérée par les deux techniques après une durée d'épitaxie donnée, la transition de courbure et d'intensité RHEED s'initiant immédiatement à la suite de son observation. Ces espèces Bi excédentaires peuvent aussi être utilisées à la formation de nano-gouttes, qui, si présentes, n'ont pas été repérées par nos techniques de caractérisation in situ.

- Enfin, la dernière hypothèse envisageable pour expliquer l'avancée de la transition quand augmente le flux de bismuth est liée au fait que simultanément le flux de bismuth incorporé augmente. Ce faisant, la courbure convexe de l'échantillon augmente, déformant la surface et changeant la force des liaisons surfaciques et la contrainte de surface. Si le changement de reconstruction peut contribuer à diminuer l'énergie de contrainte de l'ensemble, sa mise en œuvre interviendra. Dans la mesure où la reconstruction (2x1) permet, d'après la littérature, de relâcher les contraintes subies par les atomes de bismuth adsorbés à la surface de GaAs selon les modèles de reconstruction disponibles [48], [51] (cf paragraphe A-3), cette hypothèse est plausible.

Toutefois la mise en œuvre de cette relaxation chimique en surface ne modifiera pas la contrainte de l'ensemble, qui est dominée par la contrainte volumique liée à la déformation de l'échantillon GaAsBi qui est beaucoup plus importante, compte-tenu des épaisseurs mises en jeu. C'est pour cela que nous n'identifions pas de relation particulière entre la courbure critique de l'échantillon au changement de reconstruction et le flux de bismuth.

Nous pouvons enfin remarquer que la chute de courbure ( $\Delta\sigma.h_f$ ) à la transition de reconstruction (à partir de l'observation de la reconstruction (2x1) par RHEED) sur la Figure

C-24 est importante pour les deux flux de Bi (BEP Bi) intermédiaires. Pour le flux de Bi le plus fort, cette variation est atténuée. Comme nous avons observé que la chute de courbure à la transition se produit quand le rapport de flux As/Ga est grand, on peut penser que ces différences peuvent s'expliquer par des écarts en rapport As/Ga, même si on a prêté attention aux calibrations initiales des paramètres expérimentaux. Il se peut aussi que, même si le rapport As/Ga est resté à peu près le même de couche en couche, varier le flux de bismuth, qui modifie le rapport (As+Bi) /Ga, apporte une contribution particulière à cette étape critique. Il est impossible de conclure à ce stade. Il faut accumuler des données pour pouvoir acquérir une compréhension plus fine.

### *Fin de l'épitaxie*

A la fermeture du cache de bismuth, pour toutes les couches, sauf celle épitaxiée en utilisant la plus haute température de la cellule de Bi, la reconstruction est redevenue (1x3). La croissance subséquente du GaAs a eu lieu hors contrainte. Toutefois, dans le cas de la température la plus haute, nous avons observé que le diagramme RHEED se dégradait, et que la courbure changeait rapidement après que la reconstruction (2x1) a été établie. Nous avons préféré arrêter la croissance. A la fermeture du cache de la cellule de bismuth, la courbure s'est inversée. Le retour d'une courbure constante a été plus tardif, et la différence de courbure, inverse, était plus grande. Nous pensons avoir atteint l'épaisseur critique de relaxation plastique. Il se peut aussi, que nous soyons parvenus à la fraction molaire maximale de bismuth que nous pouvions atteindre en régime de reconstruction (2x1) dans les conditions de croissance utilisées, et que nous aurions, formé des gouttes de bismuth en surface de la couche si nous avions poursuivi la croissance. La variation de la fraction molaire en régime (2x1) et celle du rapport  $X_{Bi}(1x3) / X_{Bi}(2x1)$  observée pour les couches élaborées aux deux températures les plus hautes de bismuth, qui sont plus faibles, peuvent être interprétées à la lumière de cette hypothèse.

### *Mise en évidence des gouttes de bismuth*

Lorsque le flux de bismuth est trop élevé en surface, l'excès de bismuth disponible à la surface va former des gouttes. Si cet accident arrive, on peut observer leur formation par la technique MIC. C'est ce qui est arrivé lors d'une épitaxie de GaAsBi où nous avons utilisé un flux de bismuth trop important.

La Figure C-28 présente le suivi de courbure de cette couche de GaAsBi. Elle a été épitaxiée à 280°C, avec un rapport As/Ga = 1,1, une vitesse de croissance de GaAs de 0,3µm/h, et un flux de bismuth trop important (non quantifié).

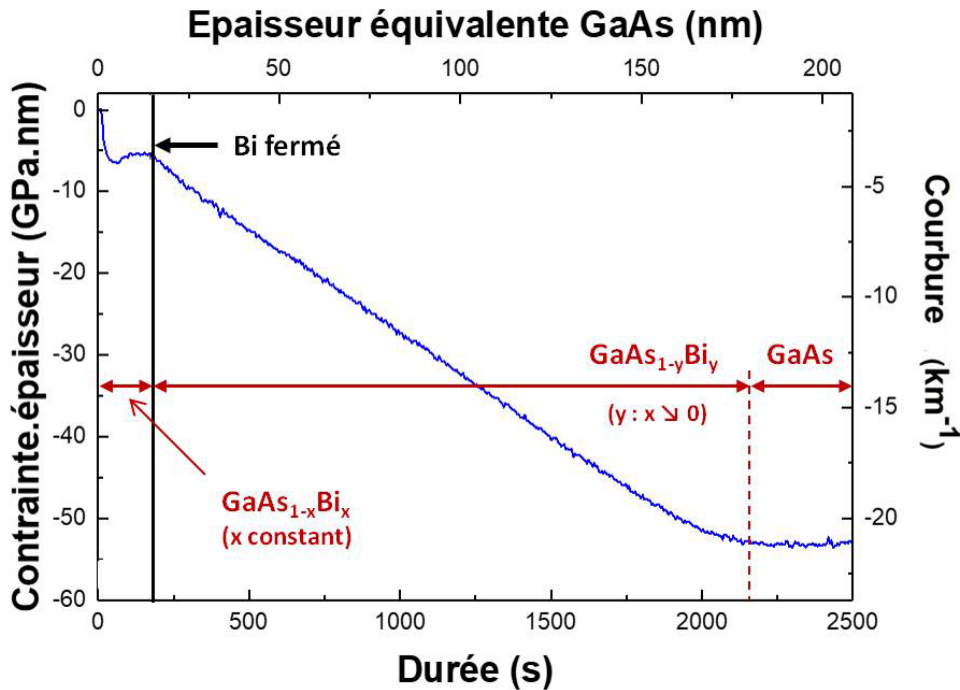


Figure C- 28 : Suivi de courbure d'une couche de GaAsBi présentant un excès de bismuth en surface, la ligne en pointillés indique la fermeture du cache de la cellule de bismuth et l'augmentation du flux d'arsenic à  $As/Ga = 2$  (Le flux de gallium est maintenu constant sur la durée d'épitaxie étudiée).

Dès le début de la croissance, la durée du transitoire est très faible, et l'incorporation de bismuth en reconstruction  $(1 \times 3)$  commence immédiatement. Le fort flux de bismuth incident entraîne très rapidement un changement de reconstruction de surface  $(1 \times 3) - (2 \times 1)$ . A la fin de ce changement de reconstruction, on observe directement un arrêt total de la variation de la courbure. Nous interprétons ce signal comme un arrêt d'incorporation du bismuth. Le bismuth adsorbé est utilisé pour former des gouttes en surface. Une fois les gouttes formées en une densité critique en relation avec la longueur de diffusion du bismuth, la suite de la « croissance » sous reconstruction  $(2 \times 1)$  consiste pour le bismuth à alimenter les gouttes existantes, les faisant grossir plutôt que de s'incorporer dans la couche. La croissance de GaAsBi s'arrête (visualisé par une contrainte stable sur la figure). Ce n'est qu'en fermant le cache de bismuth alors qu'on vient d'augmenter la quantité d'arsenic à la surface (rapport  $As/Ga = 2$ ) et que le flux de gallium est toujours incident que la croissance du GaAsBi reprend. La courbure recommence à évoluer, indiquant la présence d'une contrainte compressive significative. Ainsi, le bismuth présent sous forme de gouttes en surface agit comme une source de bismuth. Cette croissance se poursuit pendant environ 160nm, avec une contrainte constante. La fraction molaire moyenne de bismuth estimée dans la couche formée est de l'ordre de 1% en moyenne. On ne sait en effet pas si la couche est homogène. Ensuite, la pente de la courbe décroît, indiquant une diminution progressive de la quantité de bismuth qui s'incorpore dans la couche. Ceci peut s'expliquer par la consommation du bismuth dans la goutte arrive à épuisement et qu'il ne reste donc plus de bismuth excédentaire en surface disponible pour alimenter la croissance de GaAsBi. La croissance de la couche de GaAs reprend donc, avec une pente nulle, comme celle rencontrée habituellement, indiquant que l'épitaxie s'effectue hors contrainte.

Un tel phénomène n'a été observé qu'une fois, mais cette expérience a été riche d'enseignements. Elle nous a montré que la technique MIC est efficace pour repérer la formation de gouttes de bismuth. Les résultats que nous avons obtenus pendant toute notre étude expérimentale n'ont jamais mis en évidence un tel problème. On peut donc assurer que les matériaux qui ont été épitaxiés ne contenaient pas de gouttes de bismuth, du moins en quantité suffisante pour provoquer une croissance de GaAsBi parasite notable à l'arrêt du flux de bismuth.

### Récapitulatif

En conclusion, varier le flux de bismuth incident lors de l'épitaxie de GaAsBi permet de moduler la fraction molaire de bismuth dans un alliage GaAsBi et ce, durant les deux régimes de reconstruction. Toutefois, l'obtention d'une incorporation homogène dans les couches épitaxiées de GaAsBi nécessitera d'arrêter leur épitaxie avant l'épaisseur critique qui correspond au changement de reconstruction, pour bénéficier de l'incorporation de bismuth maximale observée tant que la reconstruction (1x3) persiste. Cette épaisseur « critique » est d'autant plus faible que le flux de bismuth est important, comme la transition entre les deux régimes de reconstruction intervient plus rapidement quand on augmente le flux de bismuth. Cela rendra donc difficile l'élaboration de couches épaisses de contenu homogène en bismuth, et ce d'autant plus que la fraction molaire visée dans la couche est importante.

Remarquons enfin qu'une augmentation plus importante du flux de bismuth conduira à la formation de gouttes de bismuth en surface, que nous n'avons pas cherché à mettre en évidence dans cette étude, même si la température la plus haute que nous ayons utilisée, ait peut-être conduit au départ de leur formation pour les conditions de croissance utilisées.

## **C-5 Influence de la vitesse de croissance**

La vitesse de croissance est également un paramètre important en épitaxie. Elle est faible en épitaxie par jets moléculaires (par rapport aux autres techniques d'épitaxie), de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m/h}$  à 2 $\mu\text{m/h}$ , ce qui permet aux éléments adsorbés en surface d'y diffuser pour s'établir dans les sites préférentiels permettant de contribuer à la formation d'un cristal de haute qualité. Les publications montrent que ce paramètre est important dans le cas du GaAsBi qui est épitaxié à basse température. Nous avons donc exploré son influence sur l'épitaxie de ces alliages. Auparavant, nous allons présenter les tendances relevées dans la littérature.

### **C-5-1 Etat de l'art**

Dans les articles publiés sur l'épitaxie et les propriétés du GaAsBi, de faibles vitesses de croissance sont majoritairement utilisées pour les alliages GaAsBi. Cette tendance

s'explique par le fait qu'il a été montré, pour le GaAs épitaxié à basse température, que de faibles vitesses de croissance sont requises comme la mobilité des espèces III et le temps de résidence des éléments, en particulier V, sont respectivement plus faibles et longs à ces températures [7][8]. Aussi, bien que la vitesse de croissance de la couche d'intérêt soit un paramètre essentiel dans la réalisation de structures par épitaxie par jets moléculaires, de faibles vitesses avaient été utilisées pour les premiers travaux sur l'épitaxie des alliages GaAsBi qui se déroule à basse température, et l'étude de l'effet de ce paramètre avait été laissée de côté.

Cependant, il est vite devenu d'intérêt lorsqu'il s'est agi d'augmenter la quantité de bismuth incorporé dans la couche ; trois articles en particulier concernent des études qui lui ont été consacrées et qui ont démontré son impact. X. Lu *et al.* [63] ont réalisé une première étude sur ce paramètre en 2008, mettant en évidence la relation entre l'incorporation du bismuth et la vitesse de croissance utilisée [5]. Ces auteurs ont également montré qu'à faible vitesse, la formation de gouttes de bismuth peut être plus facilement évitée, du fait, d'après eux, que les atomes de bismuth excédentaires présents à la surface de l'échantillon ont un temps de migration plus important pour se désorber.

De nouvelles informations furent ensuite obtenues par A.J. Ptak *et al.* [110]. Ces auteurs ont montré (Figure C-20) que, dans leurs conditions de croissance ( $T_s = 315^\circ\text{C}$ ,  $\text{As/Ga} \approx 1$ ), une incorporation totale du bismuth peut être obtenue sur une large gamme de flux de bismuth et de vitesse de croissance. Ces auteurs ont de plus montré que l'état de surface de la couche en croissance et son évolution dépendent fortement de ce paramètre. Ainsi, quand de grandes vitesses de croissance sont utilisées, ces auteurs ont observé que la surface présente une rugosité importante pour les faibles concentrations de bismuth tandis que les surfaces sont exemptes de gouttes pour les fortes concentrations. Ils expliquent ce résultat par le fait que, à haute vitesse, le bismuth n'aurait pas le temps de diffuser suffisamment à la surface de l'échantillon lorsque sa population est faible pour jouer efficacement son rôle de surfactant. La seule possibilité pour lui est donc de former des gouttes à la surface. Pour les faibles vitesses de croissance cependant, les gouttes se forment quand la concentration de bismuth est importante ; et leurs résultats montrent (Figure C-29) qu'il est plus facile d'obtenir de fortes concentrations en utilisant de fortes vitesses de croissance. D'après ces auteurs, il existerait donc deux régimes de croissance, l'un riche en bismuth, favorable aux faibles vitesses, l'autre limité cinétiquement, leur origine restant à comprendre.

L'équipe de Tiedje a enfin recherché une optimisation de la vitesse de croissance versus la température de substrat pour augmenter, autant que possible, la fraction molaire du bismuth dans la couche GaAsBi. Ils ont aussi observé qu'une large gamme de vitesse de croissance peut être utilisée et ont démontré une incorporation record du bismuth, avec une fraction molaire de bismuth de 22% dans une couche GaAsBi et ce, en utilisant une vitesse de  $1\mu\text{m/h}$  [65].

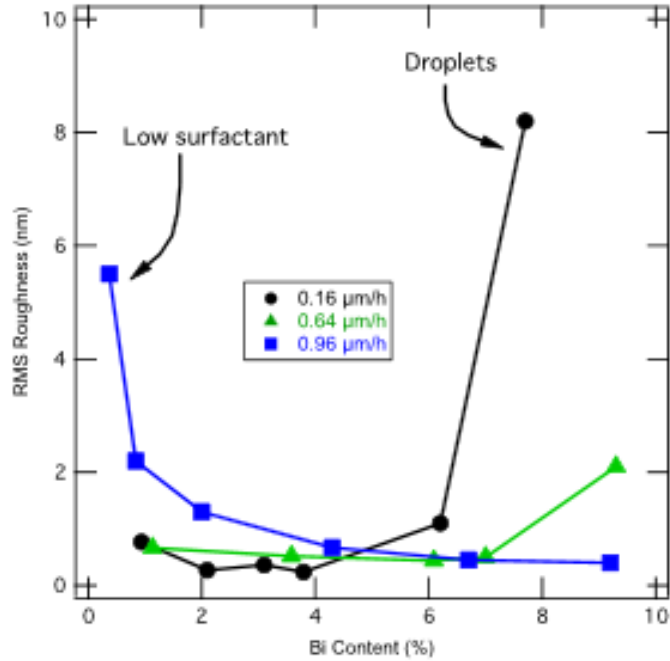


Figure C-29 : Variation de la rugosité de surface AFM (RMS) en fonction de la concentration de bismuth (a), concentrations de bismuth accessibles et état de surface selon la vitesse de croissance [86]

Toutefois, peu est donc encore connu sur l'évolution des mécanismes de croissance quand la vitesse de croissance est variée. Pour contribuer à cette compréhension, nous avons mené une étude sur l'influence de ce paramètre important pour la croissance de ces alliages, en tirant parti de la technique de courbure in situ dont nous disposons.

### C-5-2 Résultats expérimentaux

Pour cette étude, différentes couches ont été réalisées avec des vitesses de croissance différentes, de 0,1μm/h à 1,5μm/h, sous forme de multicouches, séparées par des barrières de GaAs. Des épaisseurs de 60nm ont été réalisées pour chaque couche. Trois multicouches ont successivement été élaborées, pour couvrir la gamme de vitesse d'intérêt tout en limitant l'épaisseur de GaAsBi totale et ainsi éviter de mettre en œuvre la relaxation plastique de leur contrainte.

Pour cette série de croissance, la température du substrat et le flux incident de bismuth ont été choisis constants, égaux respectivement à 280°C BandiT et  $2,37e^{-8}T$ . Le flux d'arsenic a été ajusté en fonction de la vitesse de croissance afin de rester dans des conditions proches de la stœchiométrie. Des rapports As/Ga de 1,2 ( $\pm 10\%$ ) ont été maintenus pour toutes les couches de GaAsBi réalisées, exceptée la couche réalisée à la plus petite vitesse de croissance avec un rapport de flux 2,1 ( $\pm 10\%$ )\*. La procédure que nous utilisons habituellement pour l'épitaxie des multicouches a été une nouvelle fois utilisée (paragraphe B-1-3). A chaque itération, la température de la cellule de gallium a été modifiée à la valeur correspondante à la vitesse de croissance visée pour la couche de GaAsBi suivante pendant la montée en température du substrat précédent la croissance des 90nm de GaAs à 580°C,

puis stabilisée. Après l'épitaxie du GaAs à haute température et donc à la nouvelle consigne de vitesse de croissance, le rapport As/Ga a été fixé à 1,2 (ajustement du flux As pour la nouvelle vitesse de croissance) et la rampe de refroidissement lancée pour la prochaine couche de GaAsBi à 280°C et à la nouvelle vitesse de croissance. Pour chaque multicouche, une couche de GaAs réalisée à 0,3µm/heure a servi de référence.

Nous avons étudié comment varie la courbure pendant les différentes croissances et avons tracé les courbes à la fois en durée et en épaisseur équivalente de GaAs pour comparer plus facilement les différences observées entre les couches élaborées avec des vitesses de croissance différentes. Comme pour les autres études, l'ordonnée et l'abscisse sont repositionnées à zéro en début de croissance de chaque couche de GaAsBi (ouverture simultanée des caches Ga et Bi).

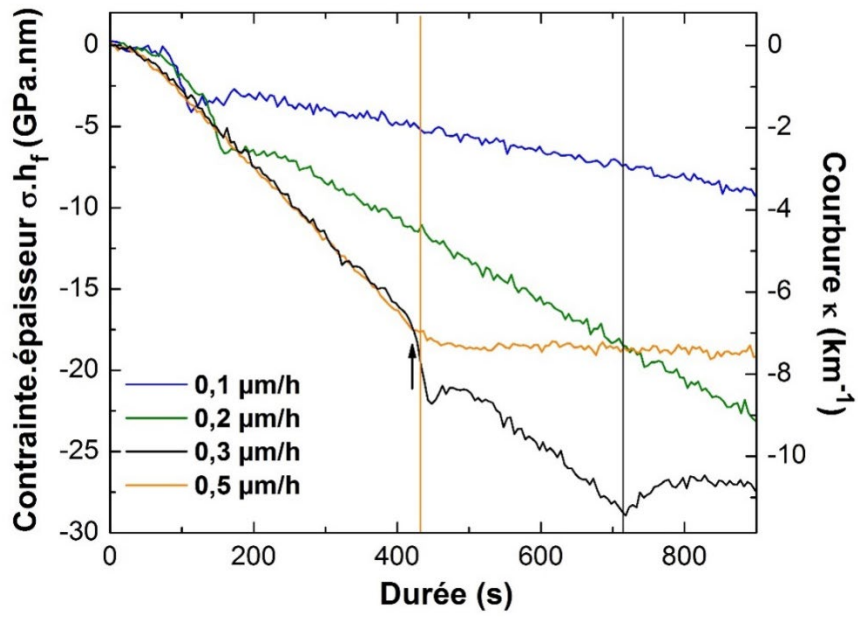
### Evolution de la courbure

Les Figure C-30 et C-31 montrent le suivi de courbure en fonction de la durée et de l'épaisseur de la couche équivalente de GaAs. Pour une meilleure lisibilité, nous avons représenté sur deux figures distinctes le cas des faibles (a) et fortes (b) vitesses d'épitaxie, quand l'abscisse est en durée d'épitaxie. Comme les vitesses de croissance ne sont pas les mêmes, la durée d'épitaxie varie pour ces couches de 60nm d'épaisseur ; les enregistrements pour lesquels la courbure est devenue constante sur la partie droite des graphes contiennent aussi l'information sur la courbure observée pendant la croissance de la couche de GaAs subséquente épitaxiée à la même température de substrat que pour le GaAsBi, après la fermeture du cache du bismuth.

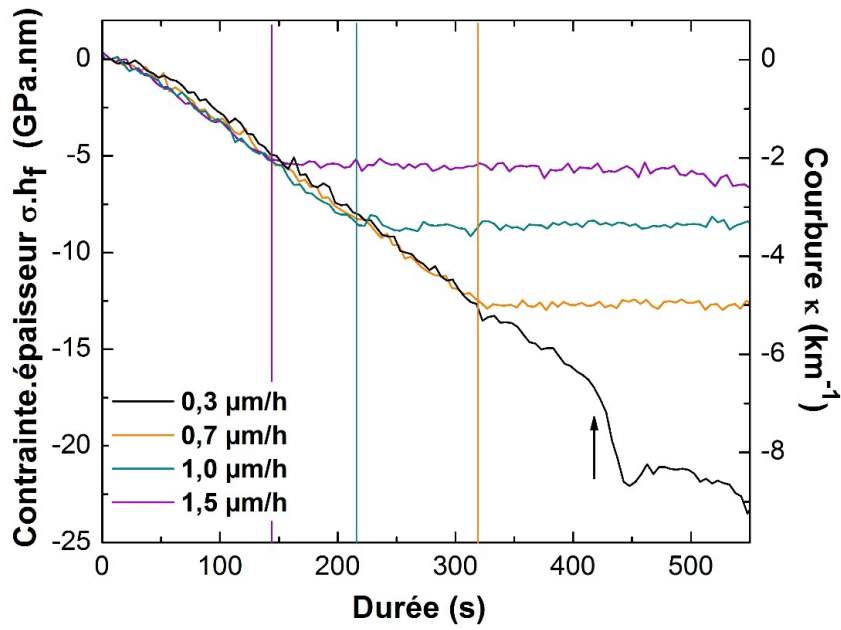
Pour les deux plus faibles vitesses (0,1 et 0,2 µm/h) de la Figure C-30(a), la croissance de la couche de GaAsBi se poursuit après la fin des graphiques (respectivement jusqu'à 2400s et 1200s). Dans la Figure C-31, l'épaisseur équivalente de GaAs est l'abscisse, toutes les variations de courbes s'arrêtent à 60nm. On remarque que, quelle que soit l'abscisse choisie, les eux reconstructions n'ont été observées que pour les trois vitesses de croissance les plus faibles : 0,1, 0,2, 0,3 µm/h. A partir de 0,5µm/h, cette transition n'est plus observée, le régime (1x3) est conservé pendant toute la croissance.

La gamme de flux accessible avec la cellule craqueur d'As ne nous a pas permis d'ajuster le flux à 1,2 pour la plus faible vitesse de croissance.





(a)



(b)

Figure C- 30 : Comparaison de la variation de courbure des couches en croissance à différentes vitesses d'épitaxie en fonction de la durée d'épitaxie (a) faibles vitesses et (b) fortes vitesses

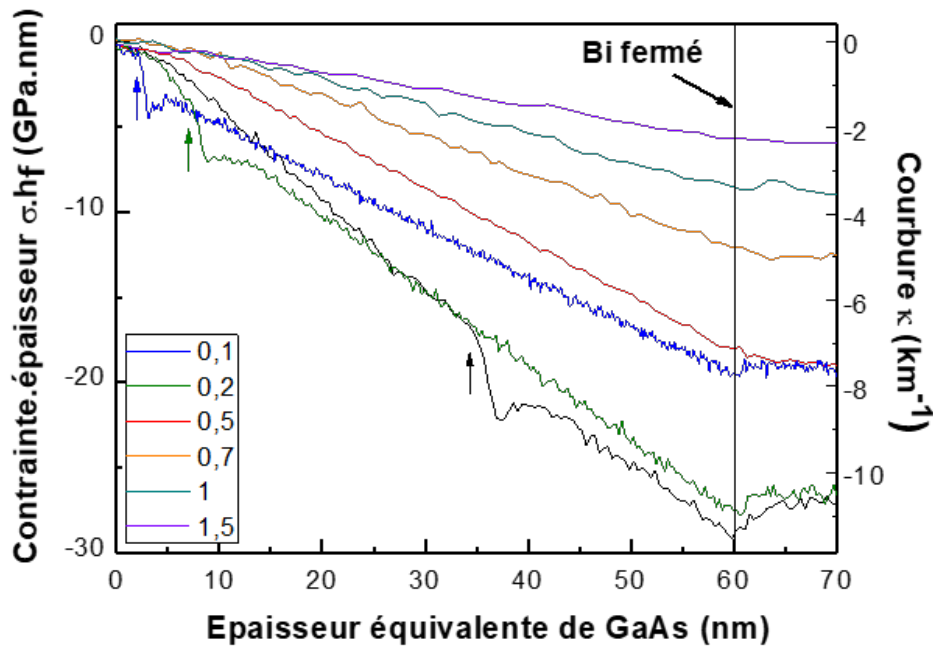


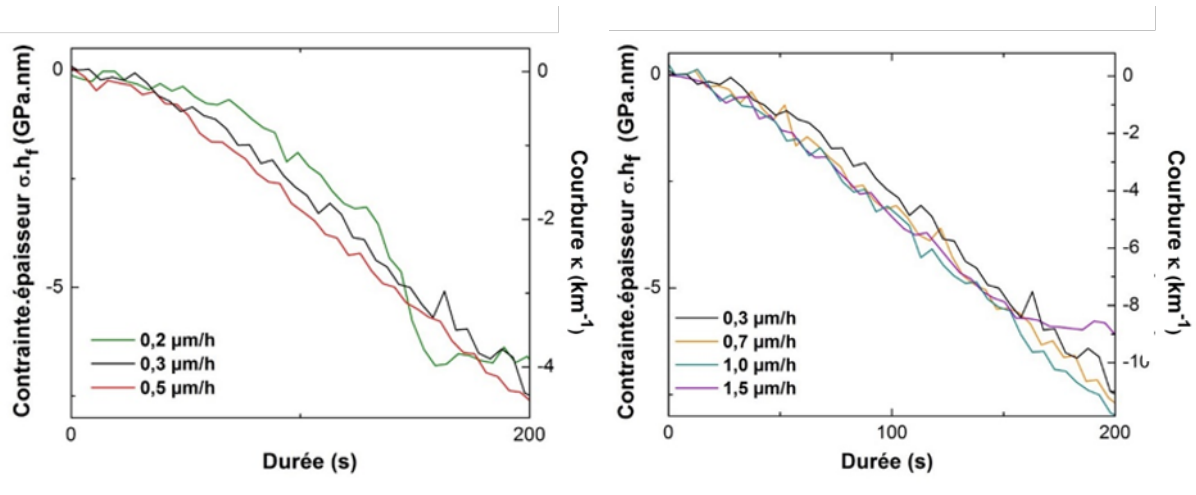
Figure C- 31 : Comparaison de la variation de courbure des couches en croissance à différentes vitesses d'épétaxie en fonction de l'épaisseur épétaxiée

Nous ne pourrions pas étudier comment se produit l'incorporation du bismuth en régime (2x1) pour ces trois vitesses de croissance. Nous ne pourrions pas étudier non plus le régime de reconstruction (1x3) correspondant à la plus faible vitesse de croissance, la reconstruction (2x1) apparaissant dès le départ de croissance. Nous constatons des différences notables entre les différentes courbes obtenues durant les croissances à vitesses différentes, que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent.

### Transitoire initial

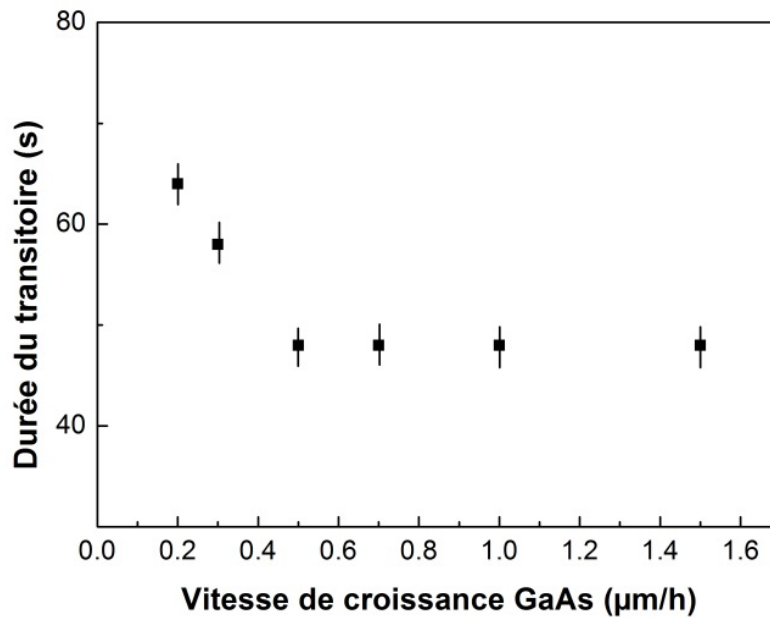
Comme la vitesse de croissance varie, nous observons une différence selon l'abscisse choisie. Le transitoire est plus simple à analyser en durée, la tendance est plus claire ; des zooms de la Figure C-30 (a) et (b) sont présentés sur la Figure C-32 (a) et (b). On observe que, pour les courbes à faibles vitesses, le transitoire diminue quand la vitesse de croissance augmente. En revanche, les courbes se superposent pour les fortes vitesses et le transitoire ne varie pas significativement (la courbe pour 0,3μm/h de référence est aussi présente sur cette figure et le transitoire y est légèrement plus long).

La variation de la durée du transitoire est présentée Figure C-32 (c). Quand la vitesse de croissance augmente, et que le flux de bismuth reste le même, il se produit deux phénomènes en surface : d'une part la population des espèces Ga et As augmentent au même rythme (le rapport As/Ga est maintenu le même) ; en revanche, la population de bismuth incidente reste toujours la même puisque le flux de bismuth n'est pas changé. Le fait que la durée du transitoire soit identique pour les fortes vitesses de croissance indique que la population de bismuth adsorbée à la surface sur la durée du transitoire est la même.



(a)

(b)



(c)

Figure C-32 : Zoom de la figure C-30, (a), et de la figure C-32, (b), pour visualiser le départ de croissance ; estimation des transitoires à  $\pm 5\text{s}$  en fonction de la vitesse de croissance (c)

Deux observations en sont tirées : d'une part, il ne semble pas qu'il y ait eu incorporation du bismuth sinon la durée du transitoire aurait varié avec la vitesse de croissance ; d'autre part, cela indique que la désorption de bismuth est insignifiante, ainsi que les échanges entre les atomes d'éléments V. Quel peut donc être le facteur déterminant l'augmentation de la durée du transitoire pour les faibles vitesses ? Nous pensons qu'il pourrait être lié à la proportion des éléments V, qui devient au détriment de l'arsenic quand la vitesse de croissance diminue. Comme nous avons déjà constaté dans le paragraphe C-4-2, une forte population (relative) de bismuth a une influence sur les mécanismes de surface qui déterminent l'incorporation de cet élément.

## Incorporation du bismuth

Les Figures C-30 et C-31 nous ont montré comment varie la courbure en fonction de la durée et de l'épaisseur de la couche équivalente de GaAs. Le fait que, quelle que soit l'abscisse choisie, les deux reconstructions n'aient été observées que pour les trois vitesses de croissance les plus faibles : 0,1, 0,2 et 0,3  $\mu\text{m}/\text{h}$  est lié à la dépendance du changement de reconstruction à la vitesse de croissance ; nous allons discuter ce point au paragraphe suivant. Rappelons que ce résultat nous empêchera d'étudier comment se produit l'incorporation du bismuth en régime (2x1) pour les plus fortes vitesses de croissance ( $>0,3\mu\text{m}/\text{h}$ ).

### *a) Croissance en reconstruction de surface (1x3)*

Le traitement des courbes expérimentales de la Figure C-30 a tout d'abord été effectué pour évaluer la fraction molaire du bismuth dans les différentes couches de cette série en régime d'incorporation de bismuth établi et pour les deux reconstructions de surface ; nous avons donc utilisé la variation de la courbure en fonction de l'épaisseur, et en avons extrait les contraintes, que nous avons toujours considéré correspondre aux contraintes élastiques, ce qui nous a permis de calculer la déformation pseudomorphique et ce faisant d'accéder aux fractions molaires associées. Les résultats sont présentés sur la Figure C-33. Lorsque l'épitaxie se déroule en reconstruction (1x3), on constate que la concentration diminue quand la vitesse de croissance augmente alors que le flux de bismuth est maintenu constant.

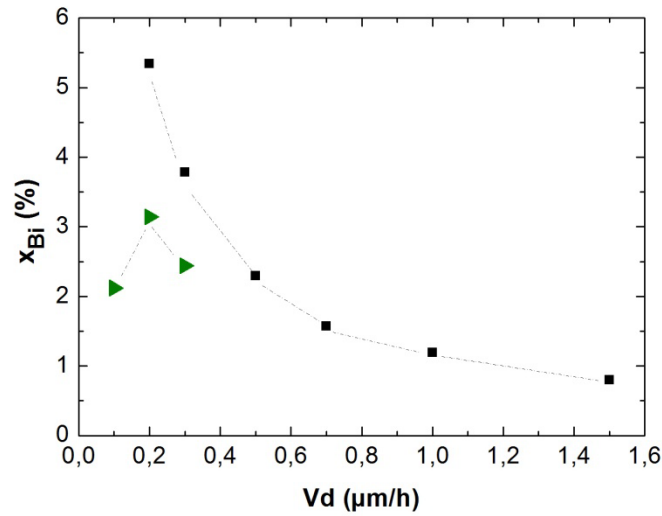
Quand on trace la fraction molaire de bismuth calculée en fonction de l'inverse de la vitesse de croissance (Figure C-33 b), on observe que sa variation est linéaire, pour le régime de croissance en reconstruction de surface (1x3). Cette abscisse s'exprime en heure/micromètre.

En prenant l'abscisse « durée d'épitaxie », le suivi de courbure fournit des informations supplémentaires précieuses. Le régime de croissance en reconstruction (1x3) étant établi, dans cette représentation temporelle, la pente de la variation de la courbure reste constante indépendamment de la vitesse de croissance utilisée.

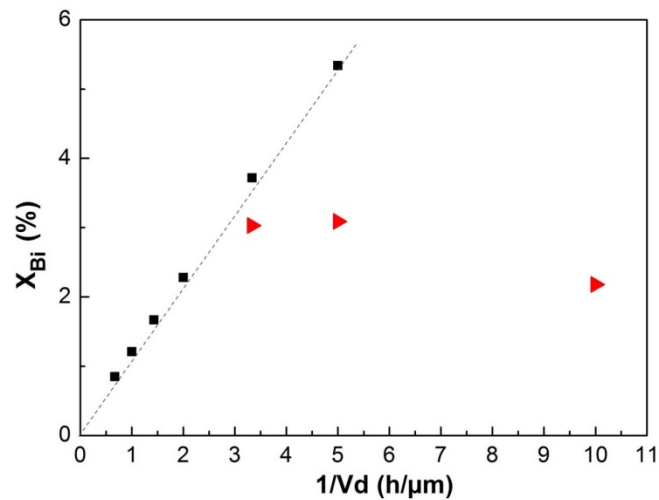
Cette pente est proportionnelle à la quantité de bismuth incorporé dans l'alliage en croissance par unité de temps. Le flux (exprimé en espèces (atomes ou molécules) / $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) de bismuth arrivant à la surface étant resté le même puisque la température de la cellule de bismuth n'a pas été modifiée pour cette série d'échantillons, nous constatons que l'incorporation du bismuth par unité de temps est donc constante pour ce régime de croissance en reconstruction de surface (1x3) pour la gamme de vitesses de croissance étudiée (0,2 à 1,5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ).

Cela signifie donc que l'incorporation du bismuth est totale, et explique que la variation de la fraction molaire soit proportionnelle à l'inverse de la vitesse de croissance. Ceci correspond au cas d'une espèce avec un coefficient d'incorporation égal à l'unité, comme une espèce du groupe III en condition de croissance usuelle, ou un dopant tel que le silicium. Remarquons que le fait que le taux d'incorporation du bismuth reste identique indépendamment de la vitesse de croissance nous confirme aussi que le taux de désorption

du bismuth de la surface de la couche en croissance à la température d'épitaxie utilisée, 280°C, est insignifiante.



(a)



(b)

Figure C-33 : Comparaison de la variation de la fraction molaire de bismuth incorporé dans les couches en fonction de la vitesse de croissance utilisée (a) et de son inverse (b), pour les deux reconstructions successives : carrés noirs (1x3), triangles et carrés rouges (2x1)

Prédire la concentration en bismuth pour une couche de GaAsBi réalisée en régime de reconstruction (1x3) est donc direct. Par exemple, pour élaborer une couche de GaAsBi de concentration équivalente à différentes vitesses de croissance dans ce régime de croissance, il suffit donc de modifier le flux de bismuth, proportionnellement aux vitesses de croissance,

comme l'ont déjà démontré Ptak et al. [110]. Nos résultats correspondant au régime de reconstruction (1x3) sont donc conformes aux résultats de ces auteurs. Enfin, le fait que, ce faisant, le taux d'incorporation du bismuth est maximal, et donc que la fraction molaire diminue anti-proportionnellement à la vitesse de croissance pour toute la gamme de vitesse de croissance explorée (0,2-1,5 $\mu\text{m}$ ), indique que l'augmentation de la durée du transitoire de départ (Figure C-32) pour laquelle nous avons proposé une origine liée à une modification des mécanismes de surface pour les plus faibles vitesses de croissance ne se produit plus lorsque l'incorporation du bismuth est engagée en régime de reconstruction (1x3). La faible alimentation de la surface par unité de temps des différentes espèces n'affecte pas le poids relatif des mécanismes de surface qui conduisent à l'incorporation du bismuth.

### *b) Croissance avec reconstruction (2x1)*

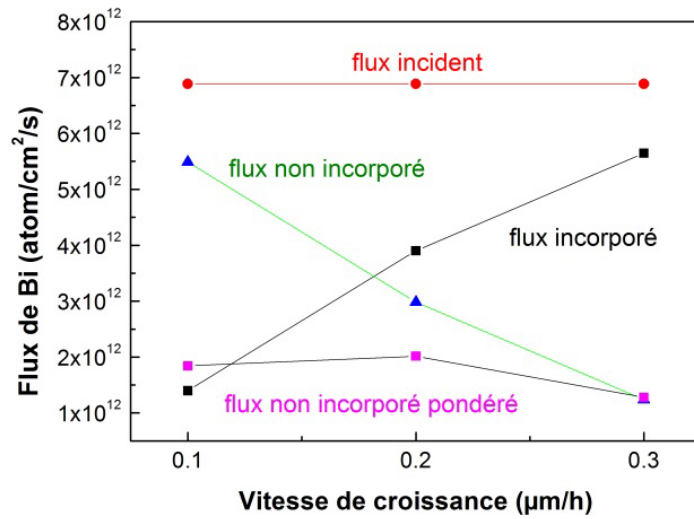
Le changement de reconstruction (1x3) – (2x1) n'a été observé que pour les trois vitesses de croissance les plus faibles, que nous pouvons donc seulement étudier. Dans le régime de croissance en reconstruction (2x1), quand on compare comment varie la fraction molaire de bismuth dans les deux régimes de reconstruction (1x3) et (2x1), on observe en premier lieu qu'à vitesse de croissance égale la concentration de bismuth est toujours mesurée plus faible en régime (2x1) que celle observée en régime (1x3). Ensuite, l'incorporation du bismuth suit tout d'abord la même tendance que pour la croissance en régime (1x3) pour les deux vitesses les plus élevées (0.2 et 0.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ ), l'incorporation du bismuth diminuant quand la vitesse de croissance augmente, et ce, avec une pente toutefois plus faible. En revanche, pour la vitesse la plus faible, 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ , la fraction molaire est à peu près la même, même plus faible qu'à 0,2 $\mu\text{m}/\text{h}$  ; hélas pour cette vitesse de croissance, nous n'avons pas de comparaison pour le régime (1x3) puisque la transition s'est produite trop rapidement, mais la fraction molaire devrait être constante si l'on se réfère à son évolution pour les autres vitesses de croissance. Nous devons garder en mémoire le fait que le rapport As/Ga était plus grand pour 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ , ce qui peut affecter l'incorporation de bismuth.

En revanche, comme précédemment pour la reconstruction (1x3), la situation est plus simple à comprendre si l'on étudie la variation de la courbure en fonction du temps sur la Figure C-30 pour les trois couches réalisées aux vitesses de croissance les plus faibles, pour la partie de croissance en reconstruction (2x1). Nous avons tracé la pente de la variation de courbure (contrainte.épaisseur  $\sigma \cdot h_f$ ) avec la durée de l'épitaxie, en fonction de la vitesse de croissance Figure C-34 (a). La pente, et donc la population de bismuth incorporée par unité de temps augmente avec la vitesse de croissance.

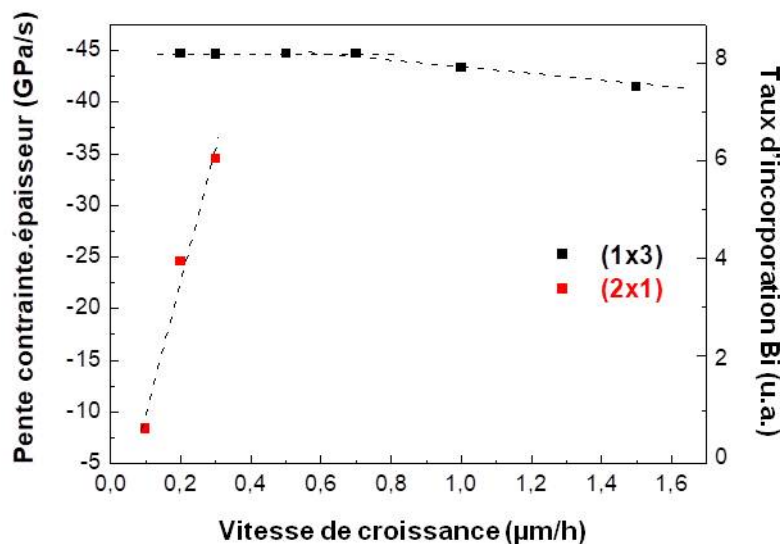
Ce résultat n'était pas accessible en considérant l'épaisseur comme abscisse. Il apparaît donc qu'encore une fois, le paramètre exploré, la vitesse de croissance, a un impact important sur l'incorporation du bismuth. Nous discuterons ce comportement dans le paragraphe D-2 « bilan ».

La fraction molaire de bismuth dans la partie des couches épitaxiées en reconstruction (1x3) (Figure 32) vaut 3.72% et 5.34% pour respectivement des vitesses de 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$  et 0,2 $\mu\text{m}/\text{h}$ . Nous n'avons pas pu la mesurer pour la vitesse de 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ , mais en extrapolant la courbe, elle vaudrait environ 11%. Ces valeurs sont inférieures à la limite d'incorporation du bismuth dans le GaAs, la concentration maximale ayant été atteinte par Lewis et al [65] valant

22% ; donc, même s'il existe dans cette couche épitaxiée à très basse température une certaine densité d'interstitiels, la concentration maximale devrait largement excéder 11%.



(a)



(b)

Figure C-34 : Dépendance en vitesse de croissance de la pente de la variation de la courbure avec la durée pour le régime de reconstruction (1x3), et (2x1) (a) ; Estimation des flux de bismuth mis en jeu lors de l'épitaxie en reconstruction (2x1) (b). Le flux non incorporé pondéré est le flux non incorporé pendant la croissance en régime (2x1) normalisé sur sa valeur à 0,3μm/h (cf texte) (b)

Considérant ces fractions molaires de bismuth comme référence d'une incorporation de bismuth complète (cf paragraphe précédent), et prenant en compte les fractions molaires en bismuth mesurées pour la partie d'épitaxie en régime (2x1), qui ont été déduites des courbures observées, nous avons estimé le flux de bismuth non incorporé en régime (2x1), en considérant qu'il était égal à la différence des deux précédents. Nous présentons les résultats obtenus sur la Figure C-34 (b).

Le flux de bismuth non incorporé varie linéairement avec la vitesse de croissance. Il augmente lorsque la vitesse de croissance diminue. Le flux non incorporé doit être consommé en surface par un autre mécanisme que la croissance, désorption ou gouttes. Ces deux mécanismes sont envisageables. Dans le premier cas, ce comportement peut indiquer que le temps d'adsorption avant l'incorporation du bismuth détermine l'efficacité de l'incorporation, ce qui se produit en régime de forte désorption. Dans ce cas, le flux non incorporé de bismuth correspondrait donc au flux de bismuth désorbé. Quand nous normalisons la valeur de ce flux à la vitesse de croissance  $0,3\mu\text{m/h}$  que nous prenons comme référence comme c'est la vitesse que nous utilisons habituellement, nous observons que le flux « normalisé » est à peu près constant ce qui soutient cette première hypothèse. L'autre hypothèse serait que le bismuth qui ne s'est pas incorporé reste à la surface et y forme des gouttelettes. Un argument qui réfute cette hypothèse est que la croissance de la couche de GaAsBi s'est arrêtée lorsque le cache de bismuth a été fermé, et que la reconstruction  $(1\times 3)$  a été immédiatement rétablie et ce, indépendamment de la vitesse de croissance utilisée. Or la présence de gouttes de bismuth aurait dû conduire à une croissance GaAsBi indésirée à partir de la fermeture du cache de la cellule de bismuth dès que la reconstruction de surface redevient  $(1\times 3)$ , comme nous l'avons vu au paragraphe C-4-3. En absence d'un flux incident de bismuth, l'incorporation du bismuth provenant des gouttes aurait donc dû donner lieu à la croissance d'une couche en alliage de GaAsBi par incorporation du bismuth dans le GaAs dont la vitesse de croissance est à  $0,1\mu\text{m/h}$ ,  $0,2\mu\text{m/h}$  et  $0,3\mu\text{m/h}$ . Sa concentration en bismuth devrait être respectivement de 11%, 7% et 3.69% (notre référence), et donc conduire à une épaisseur supplémentaire de GaAsBi non intentionnelle respectivement de 46nm, 23nm et 4.7nm si toutes les gouttes sont entièrement consommées. Ceci n'a pas été observé.

Aussi, nous concluons que la non-incorporation partielle du bismuth sur une surface reconstruite  $(2\times 1)$  provient d'une augmentation de la désorption du bismuth sur cette surface. Nous postulons que cet effet est lié au caractère métallique de cette surface saturée de bismuth, qui modifie le coefficient de désorption. Nous proposons que le taux de désorption de la surface se rapproche de celui d'une surface de bismuth pur, tel que celui disponible dans la cellule.

### Récapitulatif

Nous venons d'étudier l'influence de la vitesse de croissance sur l'incorporation de bismuth. Nous n'avons exploré que le cas pour lequel l'incorporation de bismuth se produit, sans la saturation repérée dans la littérature qui indique la présence de gouttes.

Nous avons montré que ce paramètre est un paramètre déterminant pour l'incorporation du bismuth, comme l'avaient trouvé les auteurs précédents [63], [110]. Toutefois, contrairement à leurs travaux, nous avons été capables de différencier l'influence de la reconstruction de surface sur l'efficacité de l'incorporation du bismuth. Nous avons ainsi à nouveau confirmé que l'incorporation du bismuth sur une surface reconstruite  $(1\times 3)$  est totale. Quand la couche est épitaxiée en reconstruction  $(2\times 1)$ , encore une fois, l'incorporation de bismuth est trouvée plus faible qu'en présence de la reconstruction  $(1\times 3)$ . Nous avons proposé que ce taux faible d'incorporation du bismuth lors de l'épitaxie de GaAsBi en



reconstruction (2x1) provient d'une désorption plus forte du bismuth sur cette surface recouverte de bismuth qui se rapprocherait de la désorption observée à partir de bismuth pur.

## **C-6 Conclusion**

Nous venons de montrer en utilisant le couplage entre les techniques de caractérisation in situ RHEED et MIC, à quel point le choix de conditions de croissance contrôlées est important pour l'épitaxie de ces alliages.

Nous avons montré que tous les paramètres sont déterminants. Avant de dresser un bilan complet sur ces travaux, nous allons d'abord vérifier leur validité, en particulier en ce qui concerne l'estimation des fractions molaires en cours de croissance que la technique MIC rend possible et aussi le résultat majeur que nous avons obtenu, qui conclut sur la présence d'une bi-concentration de bismuth dans les couches de GaAsBi, bi-concentration contrôlée par la reconstruction de surface et la dépendance de sa stabilité aux autres paramètres de croissance.

**D – Validation, bilan et perspectives de l'épitaxie des alliages GaAsBi contrôlée en temps réel**

---



Afin de valider les mesures et les analyses présentées dans la partie précédente, nous avons épitaxié des couches simples de GaAsBi/GaAs que nous avons caractérisées in-situ pendant leur épitaxie par RHEED et MIC. Nous avons ensuite confronté leurs fractions molaires de bismuth estimées à partir des mesures MIC à celles obtenues à l'aide de plusieurs techniques ex-situ : la diffraction des rayons X, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ainsi que la microscopie à force atomique et la microscopie électronique en transmission et à balayage. Nous avons ainsi obtenu des informations précises sur la qualité structurale, la composition chimique et la morphologie de ces structures. Cette étude n'est pas chronologique. Certaines de ces caractérisations ont été faites en cours de thèse, pour valider notre démarche, mais par souci d'homogénéité, nous les présentons en fin de manuscrit.

Nous avons aussi épitaxié des structures à couche simple de GaAsBi/GaAs à fort contenu de bismuth et étudié la possibilité d'améliorer leurs caractéristiques en utilisant une technique d'épitaxie alternée, pour laquelle la couche a été épitaxiée sous forme d'un superréseau GaAs-GaAsBi. Nous présenterons l'étude que nous avons menée sur ces échantillons, à l'aide des techniques in-situ et ex-situ.

Enfin, ayant ces résultats, nous pourrions tirer un bilan des études expérimentales que nous avons menées et proposer notre vision sur l'influence des paramètres expérimentaux sur l'épitaxie des alliages GaAsBi/GaAs, notamment sur l'incorporation du bismuth.

## **D-1 Validation de la démarche expérimentale**

### Epitaxie des structures

Deux couches simples de GaAsBi ont été épitaxiées sur GaAs en utilisant les mêmes conditions expérimentales, excepté le rapport atomique As/Ga égal à 1 et à 3. La température de substrat était de 280°C, tandis que le flux de bismuth était de  $1,42 \cdot 10^{-8}$  Torr.

Comme attendu compte-tenu des résultats de la partie C du manuscrit, ces échantillons pour lesquels le rapport de flux As/Ga en surface est changé, présentent une incorporation similaire de bismuth en régime de croissance sous la reconstruction (1x3), qui change dès que la reconstruction a transité vers la reconstruction (2x1). L'incorporation du bismuth devient alors plus faible pour l'échantillon épitaxié avec un rapport As/Ga de 3, comme le montre la Figure D-1 qui présente l'évolution de leur courbure mesurée pendant leur épitaxie.

Le début de la croissance de GaAsBi commence au début de la figure, et se termine à 100nm. Ces mesures, réalisées pendant la croissance de la couche, mettent en avant une différence d'incorporation entre les deux couches pour le régime de croissance de reconstruction (2x1), mais aucune différence pour l'incorporation en (1x3).

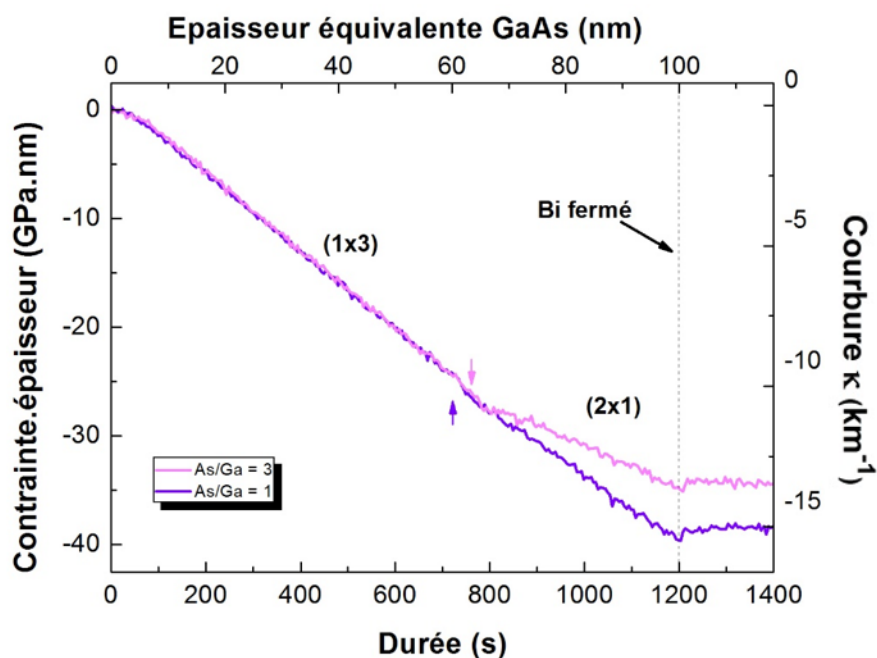
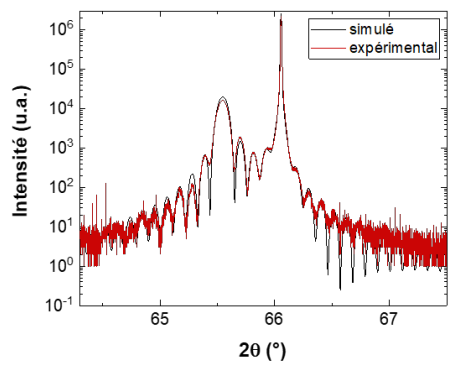


Figure D-1 : Mesures de courbure réalisées sur des couches de GaAsBi épitaxiées avec un rapport As/Ga de 1 et 3 –  $T_s=280^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{Bi}} = 1,42 \times 10^{-8}$  Torr,  $vd_{\text{GaAs}}=0,3\mu\text{m/h}$

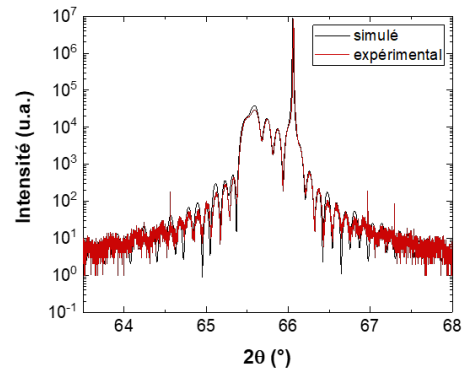
La Figure D-2 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons réalisés, et les images AFM correspondant à la surface des deux couches. La différence de morphologie de leurs surfaces montre encore une fois le rôle majeur de l'arsenic dans la croissance du GaAsBi. Ici, les deux surfaces ont été « figées » lors de la fin de la croissance, en effectuant une trempe (quenching). Pour cela, nous programmons un échelon de descente en température du substrat, hors flux d'arsenic ; la température du substrat diminue en réalité de  $50^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Le but était autant que faire se peut de préserver la morphologie de surface des deux couches, et de comparer ensuite leur morphologie par AFM.

La Figure D-2 (c et d) présente les morphologies de surface observées. Lorsque le rapport atomique As/Ga est égal à 1, on observe des « filaments » à la surface de l'échantillon. Ces filaments sont orientés parallèlement au grand méplat du substrat, selon la direction [1-10]. Lorsque ce rapport est augmenté à 3, ces filaments ne sont plus présents sur la surface de l'échantillon.

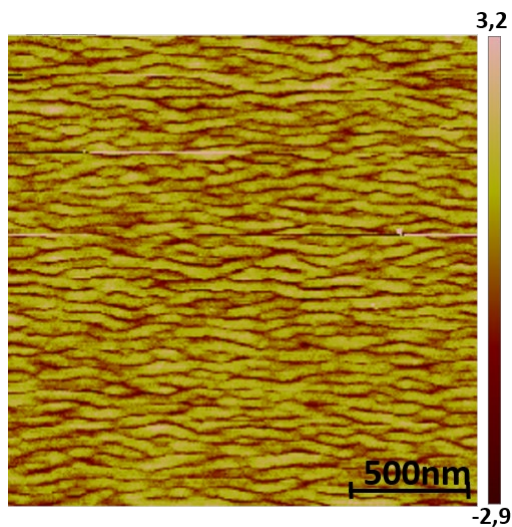
Ces filaments sont typiques d'une surface riche en bismuth d'une couche de GaAsBi, élaborées avec un rapport As /Ga faible, condition pour laquelle ils ont déjà été rencontrés dans la littérature [63]. D'une manière générale, ce type de morphologie de surface se forme en condition d'auto-assemblage [113]. Dans le cas de la surface de GaAsBi, les filaments sont très allongés, certainement du fait de l'anisotropie de la reconstruction (2x1) toutefois, nous l'avons vu au paragraphe A-3, forme de longues chaînes, orientée [110]. Les modélisations de la reconstruction (2x1) indiquent, pour rappel (cf paragraphe A-3), qu'elle correspond à 1 monocouche à peu près complète, qui est prévue être comme très lisse [50]. Il est impossible de savoir si cette morphologie est formée à la température de croissance ou pendant le refroidissement.



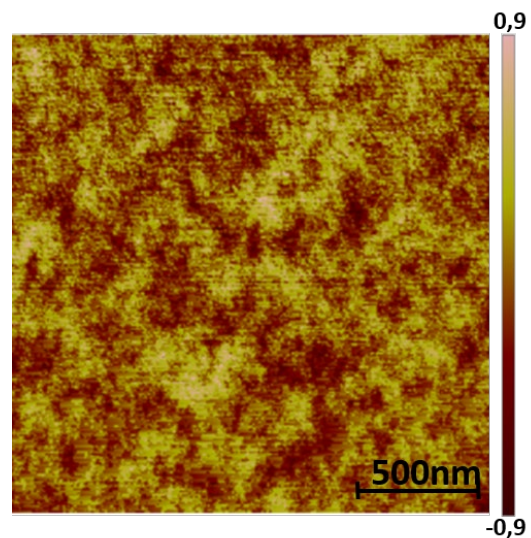
(a)



(b)



(c)



(d)

→  
[110]

Figure D-2 : Diffractogrammes des couches (a) Echantillon A ( $As/Ga=1$ ) et (b) Echantillon B ( $As/Ga=3$ ) et visualisation de leurs surfaces respectives par AFM (c)  $As/Ga = 1$  et (d)  $As/Ga=3$

Ici, la rugosité de surface moyenne de l'image présentée en (c) est évaluée à 0,50nm (RMS AFM). Cette légère rugosité est due à la présence de ces filaments, qui ont une périodicité d'environ 50nm.

Dans l'échantillon B, la rugosité mesurée par AFM est estimée à 0,20nm sur l'ensemble de l'image présentée et est donc particulièrement faible. Aucun filament n'est visible. La reconstruction (2x1) a été aussi « figée » à la surface de cette couche, mais apparaît comme totalement différente de celle de l'échantillon A. L'excès d'arsenic présent à la surface a changé la morphologie de la surface, et les filaments caractéristiques de la reconstruction (2x1) ne sont plus visibles. Il est possible que l'excès d'arsenic empêche l'évolution de la surface en descente en température ou que sa présence, par la compétition avec le bismuth qu'elle provoque conduise à une reconstruction (2x1) moins ordonnée et moins riche en bismuth.

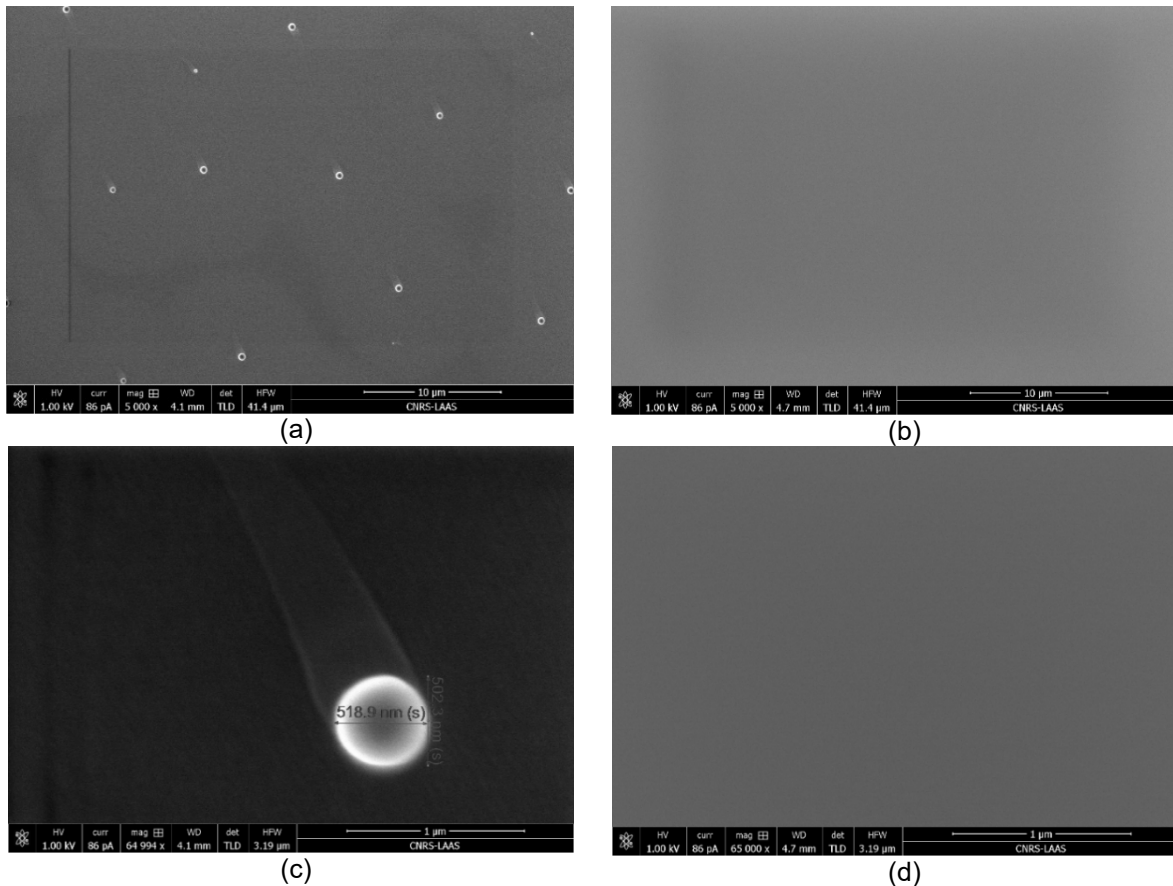


Figure D-3 : Images MEB des surfaces des échantillons A (a et c) et B (b et d) respectivement étudiés (a) et (b) à petit grandissement (low mag) et (c) et (d) plus fort grandissement (high mag).

Malgré sa très faible rugosité de surface, l'échantillon A présente des gouttes en surface, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon B.

La Figure D-3 présente les images des surfaces obtenues par MEB à faible échelle pour les deux échantillons. L'échantillon A, réalisé avec un rapport de flux As/Ga de 1, présente une faible densité de gouttes que l'on peut estimer sur la Figure D-3 (a) de l'ordre de  $10^5/\text{cm}^2$ . Cette densité est très faible pour un échantillon de GaAsBi. Dans la littérature, les densités sont généralement supérieures de deux ordres. Ces gouttes sont observables alors que le rapport V/III avait été soigneusement ajusté à 1 en utilisant la procédure que nous avons décrite au paragraphe C-2. Nous pensons que leur formation se fait sur des imperfections de surface locales, où se développent des facettes ou désorientations de la surface où ce rapport de flux est insuffisant. Ce problème avait été repéré dans la littérature [98] et c'est pour cette raison que les rapports As/Ga sont généralement choisis légèrement plus forts que 1 (1,1 à 1,3), ce qui permet d'éviter la présence de gouttes de Ga.

Ces gouttes ont des diamètres assez homogènes, d'environ 500nm (519nm sur la Figure D-3 (c)). Ces gouttes, toutes circulaires, sont prolongées par une « queue » orientée parallèlement au grand méplat, qui indique un déplacement des gouttes sur la surface pendant la croissance. En présence d'un excès d'arsenic, dans le cas de l'échantillon B réalisé avec un rapport de flux As/Ga de 3, aucune goutte n'a été observée en surface, par MEB.

(a)	Courbure		DRX		EDX
	$h_f$ (nm)	$x_{Bi}$ (%)	$h_f$ (nm)	$x_{Bi}$ (%)	$x_{Bi}$ (%)
<b>GaAsBi (2x1)</b>	39	2,48	47	2,9	3,1
<b>GaAsBi (1x3)</b>	61	2,92	51	3,2	3,3
<b>Substrat</b>					

(b)	Courbure		DRX		EDX
	$h_f$ (nm)	$x_{Bi}$ (%)	$h_f$ (nm)	$x_{Bi}$ (%)	$x_{Bi}$ (%)
<b>GaAsBi (2x1)</b>	42	1,57	39	2	1,9
<b>GaAsBi (1x3)</b>	58	2,93	57	3,3	3,3
<b>Substrat</b>					

*Tableau D-1 : Comparaison des épaisseurs et des concentrations en bismuth des deux parties des couches GaAsBi reconstruites (1x3) puis (2x1) : (a) échantillon A As/Ga = 1 et (b) échantillon B As/Ga = 3, estimées à partir du suivi de courbure, et par diffraction des rayons X et EDX*

Considérons maintenant les diffractogrammes de rayons X de ces deux échantillons. Le tableau D-1 regroupe les résultats trouvés en diffraction de rayons X, et les résultats extraits des mesures de courbure par la technique MIC.

On constate des différences entre les 2 échantillons. En reconstruction (1x3) et par mesure de courbure, la concentration de bismuth est la même dans les 2 échantillons, et l'épaisseur de la couche varie de quelques nm. L'épaisseur trouvée pour la couche en (2x1) est proportionnelle. Les concentrations varient avec une concentration plus faible dans le cas de la couche As/Ga = 3, comme visualisée par la courbure présentée en Figure D-1.

Lorsque l'on considère les mesures de diffraction, on observe des concentrations et des épaisseurs différentes de celles attendues.

Afin de compléter ces informations, des mesures par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur ces échantillons.

L'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a été menée en Espagne, à l'Université Autonome de Madrid, par Basilio Garcia Carretero dans le cadre d'une collaboration entre les deux équipes. Pour le TEM, les observations ont été effectuées au centre de microcaractérisation Raimond Castaing de l'Université Paul Sabatier au côté de Fuccio Cristiano.

La Figure D-4 présente les résultats des mesures RBS qui ont été réalisées sur les 2 échantillons. L'équipement et le principe de la technique ont été décrits dans la partie A du manuscrit ; le logiciel SIMNRA 7.0 a été exploité afin de réaliser les simulations présentées.



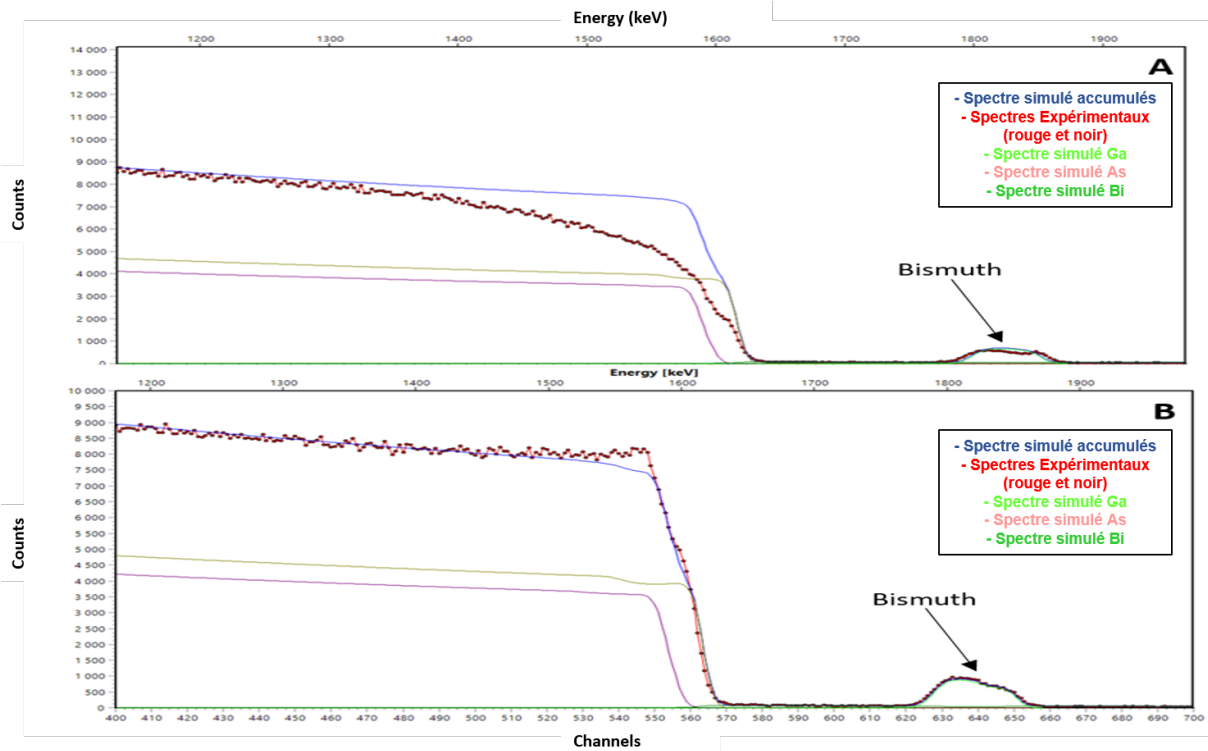


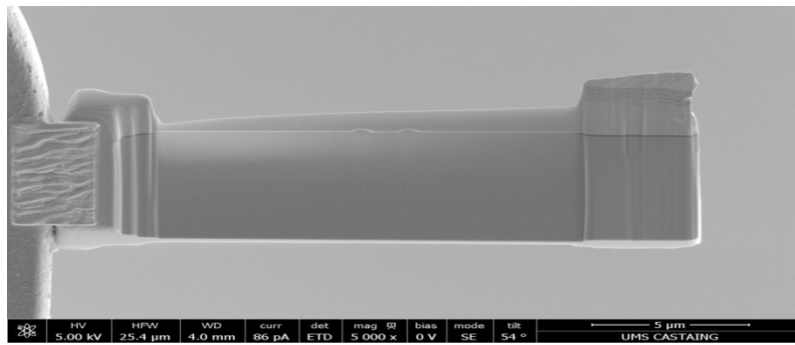
Figure D- 4 : Spectres de RBS obtenus sur les échantillons A et B (Univ. Autonome de Madrid)

Dans le cas de l'échantillon A, L'interprétation des mesures n'a pas pu être conduite, certainement du fait de la présence des gouttes de gallium à la surface de cet échantillon, qui ont dégradé le profil.

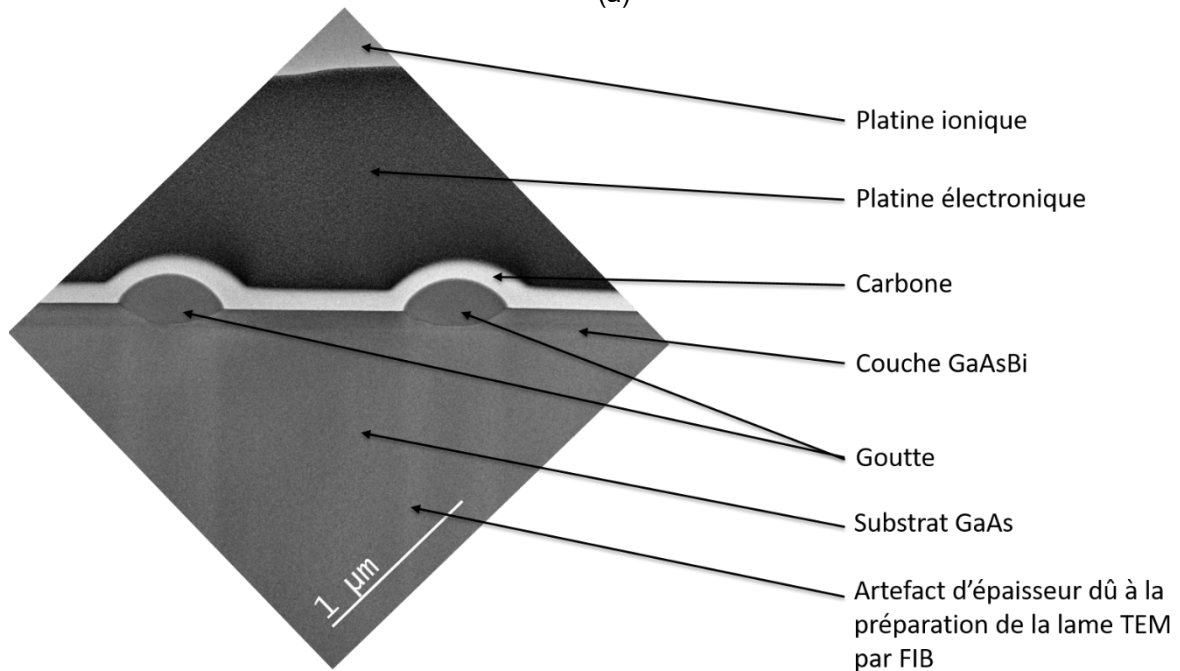
Dans le cas de l'échantillon B, la simulation a pu être menée et a permis de simuler les profils RBS expérimentaux. Ainsi, les épaisseurs et les concentrations exactes de l'échantillon ont pu être quantifiées. Les résultats sont rapportés dans le Tableau D-2.

	Épaisseur $h_f$ (nm)	Concentration bismuth (%)
<b>GaAsBi (2x1)</b>	43	2,6
<b>GaAsBi (1x3)</b>	55	3,6
<b>Substrat</b>		

Tableau D-2 : Tableau récapitulatif des résultats RBS de l'échantillon B



(a)



(b)

Figure D-5 : Echantillon A vu par TEM (a) lame TEM observée par FIB après sa préparation et (b) image de la lame dans le microscope électronique en transmission

En comparant ces données à celles trouvées par courbure et par mesure de diffraction de rayons X, on observe que les épaisseurs sont similaires à celles trouvées par mesure de courbure. En revanche, les valeurs de concentration sont différentes de celles obtenues par les deux autres techniques. La technique de mesure par RBS étant une mesure absolue, les concentrations seront comparées en prenant comme valeur de référence celles trouvées par cette méthode de mesure.

Afin de compléter cette étude et de comprendre d'où proviennent les différences observées entre les valeurs procurées par les trois techniques précédentes, nous avons réalisé des lames TEM à partir des deux échantillons, afin de les étudier par cette technique.

Les lames TEM ont été fabriquées dans les mêmes conditions, à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) au centre de microcaractérisation Raimond Castaing et ont été observées dans un microscope électronique en transmission de type JEM-ARM200F. Les lames TEM ont

toutes été réalisées en coupes transversales parallèlement au grand méplat. Pour l'échantillon A, le choix a été fait de préparer la coupe au niveau de deux gouttes.

La Figure D-5 présente la lame TEM qui a été réalisée pour l'échantillon A après sa préparation par FIB (Figure D-5 (a)), et observée au microscope TEM (Figure D-5(b)). Du carbone et du platine ont été déposés à la surface de l'échantillon préalablement à la préparation de la lame par FIB, afin de protéger la surface de l'échantillon pendant la découpe et l'amincissement de la lame.

Considérons tout d'abord l'échantillon A, épitaxié avec un rapport As/Ga de 1. La lame TEM réalisée est une coupe transversale parallèle au grand méplat du substrat, qui inclut la présence de deux gouttes, afin de pouvoir étudier leur structure.

Sur cette lame TEM, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux deux gouttes présentes. Grâce à des mesures de diffraction, nous avons pu établir que les gouttes présentes à la surface de cet échantillon n'étaient pas cristallines mais amorphes.

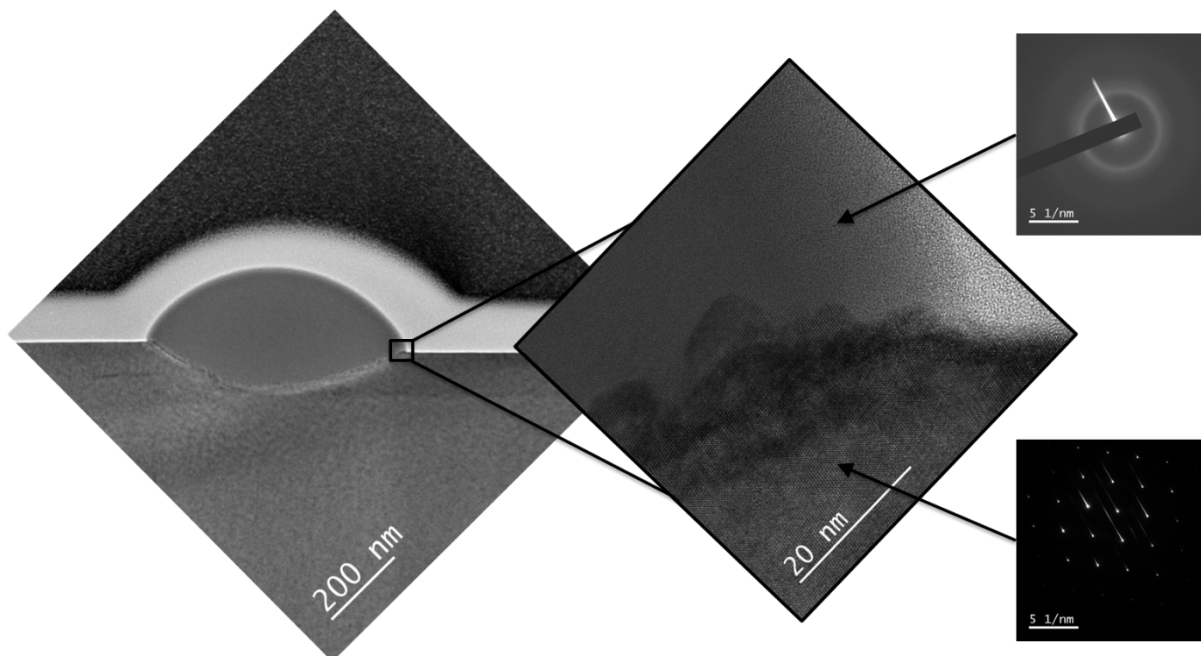


Figure D-6 : Images de microscopie et de diffraction réalisées dans une des gouttes et dans la couche de GaAsBi

La Figure D-7 présente les images TEM à haute résolution réalisées sur cet échantillon. Sur chaque zone de l'échantillon, une image de diffraction a été réalisée. L'intérieur de la goutte présente un anneau de diffraction (vrai pour la diffraction obtenue en DRX, et pas en microscopie), indiquant que le matériau y est amorphe. La couche de GaAsBi présente le diagramme de diffraction d'un monocristal.

Nous avons également cherché des dislocations au sein de l'échantillon. Pour cela, nous nous sommes éloignés de l'axe de zone pour nous mettre en conditions de deux ondes selon  $\langle 220 \rangle$ , conditions optimales pour observer des dislocations dans le cas d'une lame

réalisée en coupe transversale. Aucune dislocation n'a pu être observée dans ce cas. Ce n'est pas surprenant dans la mesure où l'épaisseur totale est largement inférieure à l'épaisseur critique de relaxation plastique attendue (environ (400 à 500 nm)). D'autre part, la géométrie transversale n'est pas favorable pour leur mise en évidence.

Enfin, des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été réalisées de chaque côté des gouttes, ainsi qu'entre les gouttes et sur les gouttes. Ces mesures ont été effectuées sur les images STEM correspondantes.

Ces images ont servi de base pour établir les concentrations de chaque élément dans les couches correspondantes.

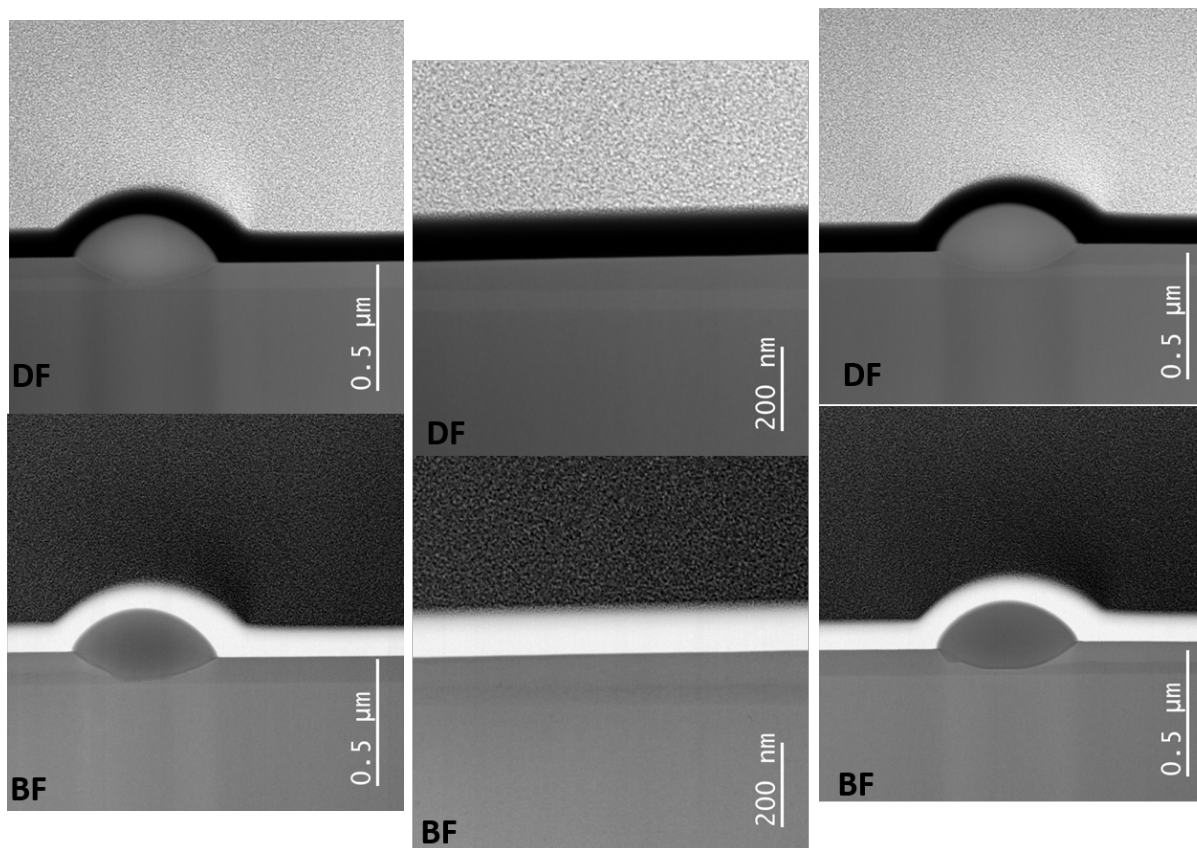


Figure D-7 : Images STEM des trois zones sélectionnées pour l'analyse EDX, en champ sombre (DF) et en champ clair (BF)

Toutes ces quantifications ne sont pas présentées ici. Cependant nous avons remarqué que la partie supérieure de la couche visible sous les traces de déplacement des gouttes ne contient quasiment pas de bismuth ( $x_{Bi} < 0,4\%$ ).

La Figure D-8 présente les cartographies quantitatives des différents éléments présents dans l'échantillon au niveau d'une des gouttes. Les 5 éléments que l'on peut trouver ici sont les 3 éléments constitutifs de l'alliage dont la présence est attendue, gallium, arsenic

et bismuth, mais également le carbone et l'oxygène, qui sont des contaminants provenant de la préparation et surtout du transport FIB – TEM.

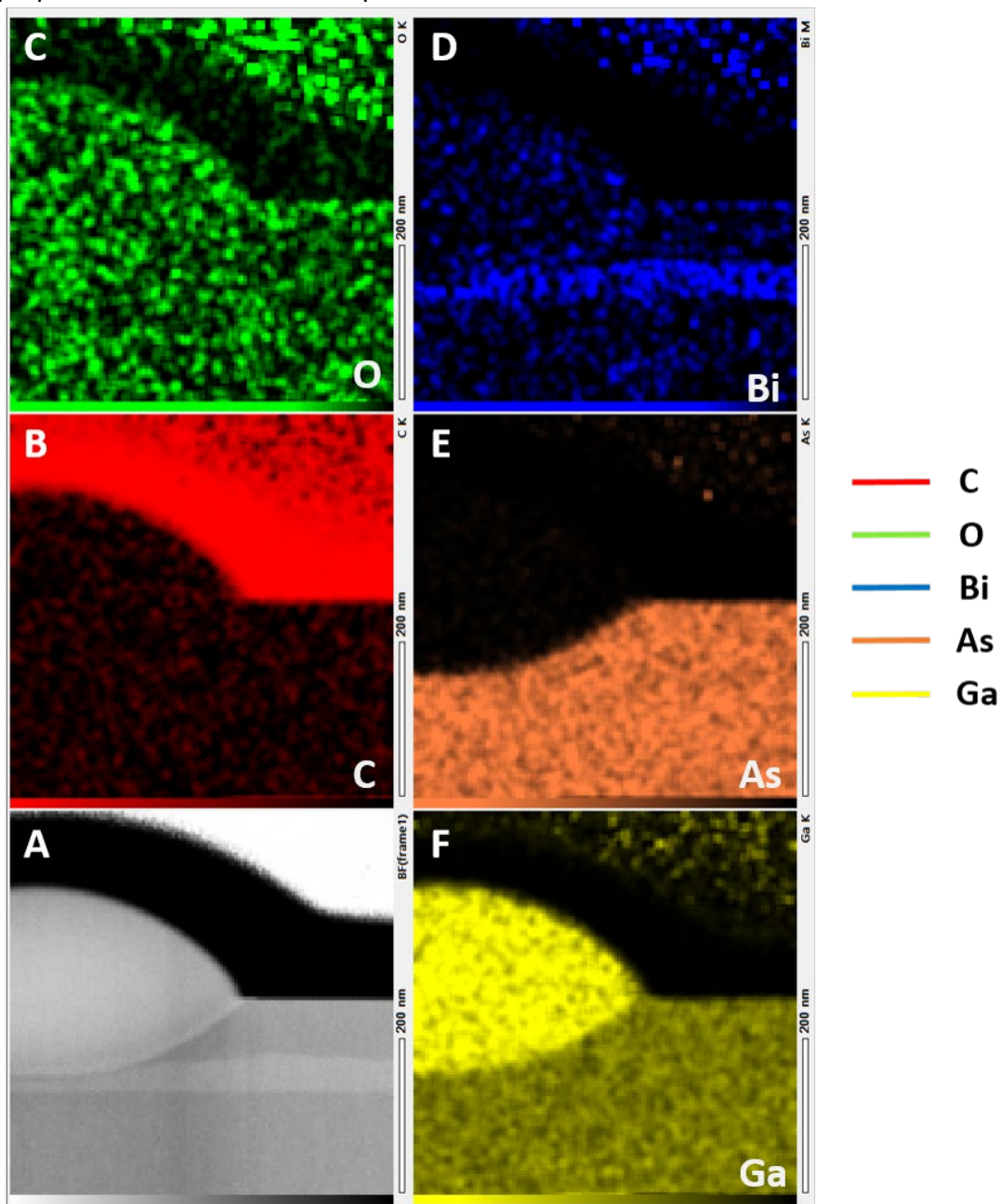


Figure D-8 : Visualisation HAADF (image A) et cartographies quantitatives EDX des différents éléments présents dans l'échantillon

A partir de ces cartographies, nous avons été en mesure d'identifier la nature de la goutte présente, qui est une goutte de gallium amorphe (en fait, elle doit être semi-liquide, vu que le point de fusion du gallium est 30°C). Nous avons également obtenu le profil de concentration de chaque élément.

La Figure D-9 présente les quantifications des 5 éléments présents dans l'échantillon. Le début de la couche de GaAsBi commence à 40nm, au niveau des pointillés, et la fin de la couche se situe à 130nm, avec une augmentation de l'oxygène et du bismuth, signifiant la présence d'oxyde de bismuth en surface. Ces courbes présentant un faible rapport signal sur

bruit, la différence de concentration de bismuth entre les 2 couches n'est pas clairement observable. Nous avons donc préféré utiliser une autre méthode afin de quantifier plus finement la concentration de bismuth dans la couche. Pour cela, nous avons défini plusieurs régions dans l'échantillon, en faisant comme hypothèse que l'épaisseur au sein d'une même région restait la même.

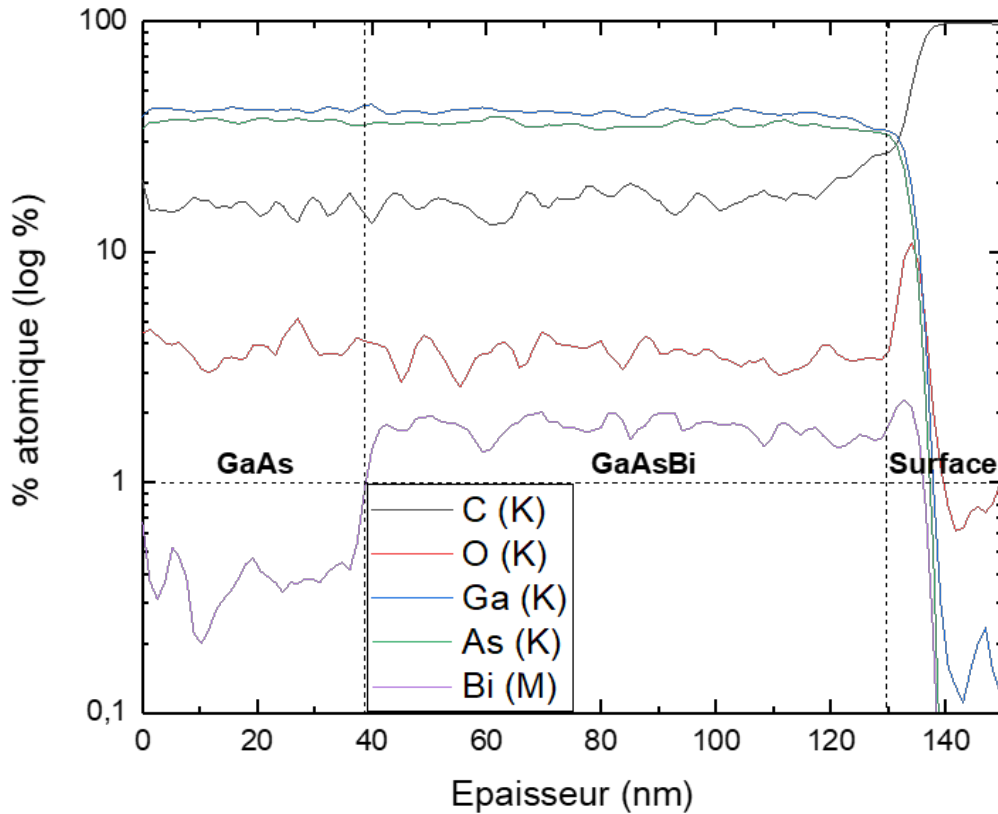


Figure D-9 : Quantification des éléments présents dans l'échantillon A de GaAsBi

La Figure D-10 présente la quantification du bismuth dans une zone donnée, intégrée sur une certaine épaisseur. Ce profil de concentration est celui de la partie de droite de la Figure D-8, partie ne contenant aucune goutte.

Il faut également tenir compte des coefficients de Cliff et Lorimer.

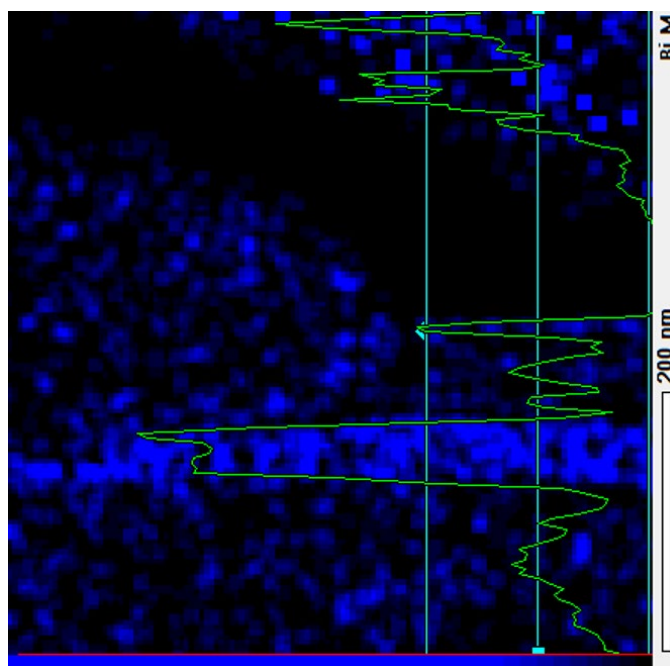


Figure D-10 : Profil qualitatif de la concentration de bismuth dans une zone de l'échantillon A

Comme présenté précédemment, le logiciel de quantification utilisé prend en compte ces coefficients pour associer chaque pic d'énergie détecté à une transition énergétique au sein d'un échantillon. Pour chaque tension d'accélération utilisée, ces coefficients sont différents et sont calculés théoriquement.

Dans le microscope que nous avons utilisé, le coefficient de Cliff et Lorimer était donné comme étant  $\text{Bi (M)} = 1,954$ . En utilisant ce coefficient sur notre échantillon, les concentrations trouvées étaient très loin de celles attendues, et peu cohérentes avec nos autres mesures. Nous avons donc recalibré ces coefficients pour le bismuth (GaBi), ainsi que pour l'arsenic (GaAs). Le gallium est considéré comme élément de référence ( $\text{Ga (K)} = 1$ ). Nous avons décidé dans notre cas que la mesure MIC était correcte, et nous sommes basés sur cette hypothèse pour recalculer les coefficients de Cliff et Lorimer, dans un échantillon pour lequel nous connaissions déjà les concentrations. Le coefficient  $\text{Bi(M)}$  a été calculé dans la couche de GaAsBi, et le coefficient  $\text{As(K)}$  dans le substrat de GaAs en supposant les concentrations telles que  $[\text{Ga}] = 50\%$  et  $[\text{As}] = 50\%$ .

$$\begin{aligned} \text{As (K)} &= 1,333 \\ \text{Bi (M)} &= 2,538 \end{aligned}$$

Ainsi, les nouveaux coefficients obtenus nous ont permis de réaliser les quantifications EDX présentées dans la suite.

En utilisant ces coefficients de Cliff et Lorimer expérimentaux, on retrouve une concentration de 3,30% avec une reconstruction (1x3) et 3,08% pour une reconstruction (2x1) pour une zone de l'échantillon ne contenant aucune goutte.

En appliquant la même démarche, des mesures STEM ont été réalisées sur l'échantillon B.

Les images STEM montrées en Figure D-11 représentent les cartographies réalisées qui nous ont permis d'établir le profil EDX de quantification de l'échantillon. La différence de concentration de bismuth dans la couche (visible, mais peu contrastée sur l'image en champ sombre (DF)) est notée par les pointillés et correspond au changement de reconstruction au sein de l'échantillon (1x3) – (2x1), et les deux carrés blancs représentent les deux zones sélectionnées pour faire la quantification de l'échantillon.

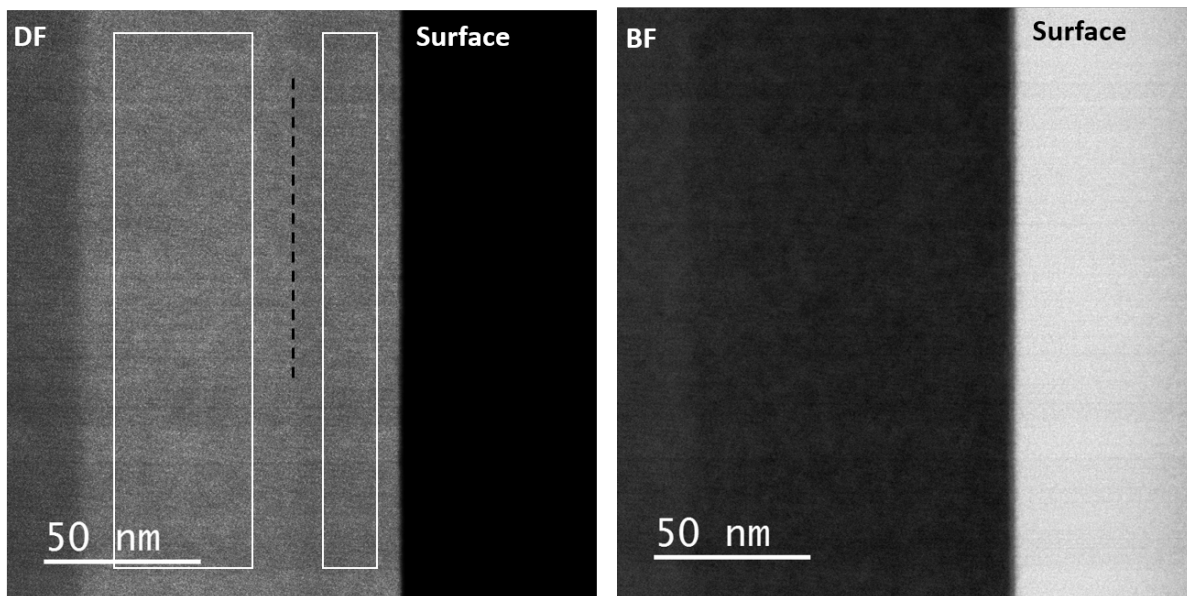


Figure D-11 : Images STEM de l'échantillon B réalisées en champ sombre (DF) et en champ clair (BF) avec en pointillés la délimitation entre les 2 reconstructions de surface (1x3) et (2x1)

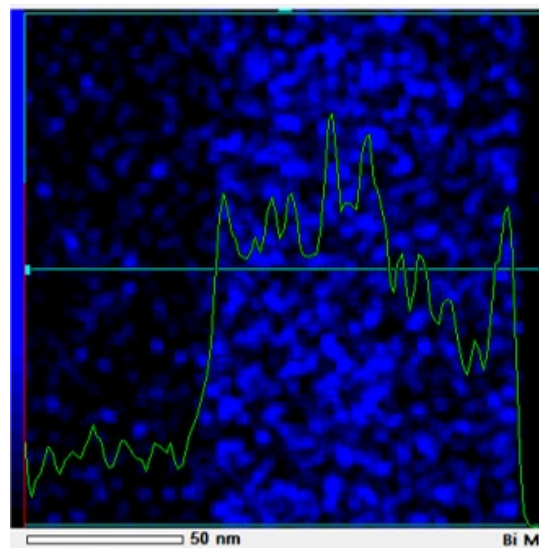


Figure D-12 : Profil qualitatif de la concentration de bismuth



La Figure D-12 présente le profil qualitatif de la concentration de bismuth dans l'échantillon. Elle est trouvée constante lors de la croissance (1x3) mais tend à diminuer pendant la croissance de la couche de GaAsBi en (2x1).

En mesurant chaque concentration dans une zone de notre choix, nous avons relevé une concentration de bismuth de 3,30% dans la partie de croissance en (1x3) et de 1,9% dans la partie (2x1). Ces concentrations sont les concentrations moyennes présentes dans les rectangles sélectionnés.

<b>A</b>		in situ		ex situ	
		MIC	DRX	RBS	TEM
surface					
<b>(2x1)</b>	h	39nm	47nm	-	47nm
	XBi	2,48%	2,91%	-	3,08%
<b>(1x3)</b>	h	61nm	51nm	-	-
	XBi	2,92%	3,24%	-	3,30%
Substrat					

<b>B</b>		in situ		ex situ	
		MIC	DRX	RBS	TEM
surface					
<b>(2x1)</b>	h	42nm	39nm	43nm	-
	XBi	1,57%	2,03%	2,6%	1,9%
<b>(1x3)</b>	h	58nm	57nm	55nm	-
	XBi	2,93%	3,25%	3,6%	3,3%
Substrat					

Tableau D-3 : Comparaison de toutes les valeurs estimées à l'aide des techniques in situ et ex situ pour les échantillons A et B

Toutes les valeurs obtenues avec les techniques sont montrées dans le tableau D-3. Pour les deux échantillons A et B considérés, on remarque un écart entre les valeurs de concentration en bismuth obtenues par suivi de courbure in-situ, par diffraction de rayons X, TEM et RBS. Cet écart de 10% entre ces différentes techniques (courbures et autres techniques ex situ).

Nous avons attribué cet écart à différents paramètres. Tout d'abord, la température à laquelle nous avons effectué les mesures de caractérisation in situ et ex situ est différente (respectivement température d'épitaxie (280°C) et température ambiante). Les mesures de diffraction, de microscopie et de RBS ont été réalisées à température ambiante. Il est envisageable que le coefficient de dilatation thermique soit différent pour les deux matériaux GaAs et GaAsBi, ce qui pourrait en partie expliquer les différences trouvées. De plus, l'approximation sur les coefficients de rigidité  $C_{ij}$  et sur le paramètre de maille de GaBi choisis égaux aux valeurs du GaAs peut entacher d'erreur les simulations effectuées en courbure, diffraction des rayons X et diffusion de Rutherford, de même que la précision de la mesure expérimentale des coefficients de Cliff et Lorimer pour le TEM peut jouer un rôle dans ces différences.

En résumé, il nous est impossible à ce stade de statuer sur la précision des valeurs sur la fraction molaire en Bi des couches de GaAsBi obtenue par la technique MIC. Il faudra accumuler des résultats, et tenter d'affiner les valeurs des différentes grandeurs, autant que faire se peut. Néanmoins, toutes les techniques ont confirmé la présence d'une bi-concentration dans nos échantillons, et pour cela, la technique MIC est précieuse puisqu'elle permet de détecter le passage entre les reconstructions, et l'écart des concentrations en bismuth en régime de croissance en présence d'une reconstruction successivement (1x3) et (2x1), en cours de croissance.

### **D-1-1 Optimisation de la croissance**

Nous avons étudié si les conditions que nous utilisons sont adaptées pour l'épitaxie d'une couche de GaAsBi possédant une concentration de bismuth telle que celle qui serait adaptée aux applications de cet alliage.

Nous avons donc visé une fraction molaire de bismuth de 6%, qui correspond à celle de l'alliage GaAsBi qui devrait présenter une énergie de bande interdite de 1.0eV.

Nous avons appliqué pour élaborer cet échantillon, appelé D dans la suite une vitesse de croissance du GaAs de 1 $\mu$ m/h qui a été généralement utilisée dans la littérature par les groupes de recherche développant des composants en bismures dilués, sur la base des travaux de Ptak et al. [110] qui ont montré qu'augmenter la vitesse devrait permettre d'éviter la formation de gouttes de bismuth dans les alliages de forte concentration (cf paragraphe C-5-1). Nous avons vu en plus dans la partie précédente qu'augmenter la vitesse retarde l'apparition de la reconstruction (2x1) ce qui est favorable, toutefois augmenter la concentration en bismuth l'avance.

La Figure D-13 présente le suivi de courbure de cet échantillon. Nous avons observé le changement de reconstruction à une épaisseur de 88nm, qui est signalé par la flèche. Nous

observons peu de différence de pente entre les reconstructions (1x3) et (2x1), ce qui est dû à un changement minime dans l'incorporation du bismuth (6,2 – 5,9%).

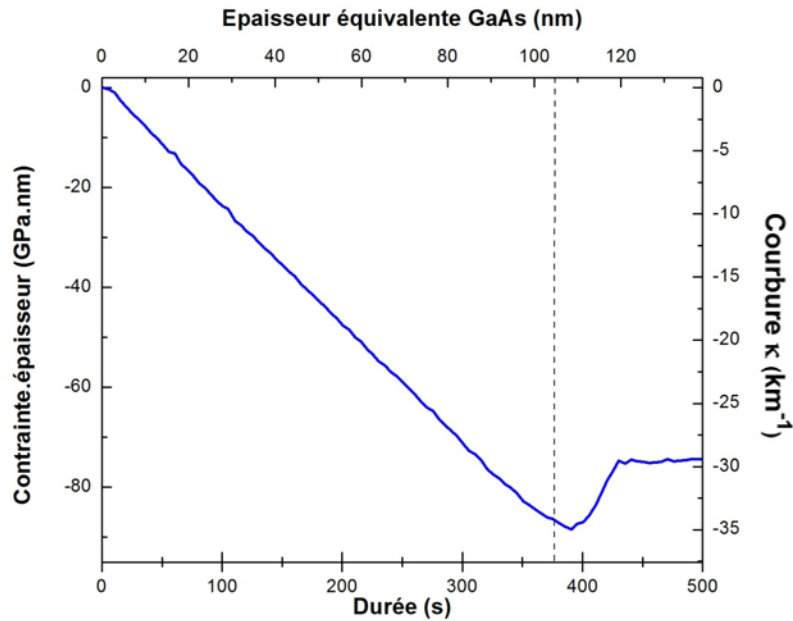


Figure D-13 : Suivi de courbure de l'échantillon D, couche d'un alliage GaAsBi avec une grande concentration de bismuth (6-7%)

La Figure D-14(a) contient les diffractogrammes de rayons X (expérimental et simulé) correspondant à cet échantillon. Deux fractions molaires de bismuth  $y$  ont été identifiées : une incorporation de 6,64% de bismuth pour le régime de reconstruction (1x3) et une concentration de 6% pour une reconstruction (2x1). De plus, on observe que la simulation n'est pas en bon accord avec le diffractogramme expérimental (faiblesses des franges de Pendellösung), ce qui suggère que la cristallinité du GaAsBi est médiocre. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une *rocking curve* Figure D-14(b). La largeur à mi-hauteur trouvée est de  $0.01905^\circ$ , qui est effectivement élevé et n'est pas très satisfaisant.

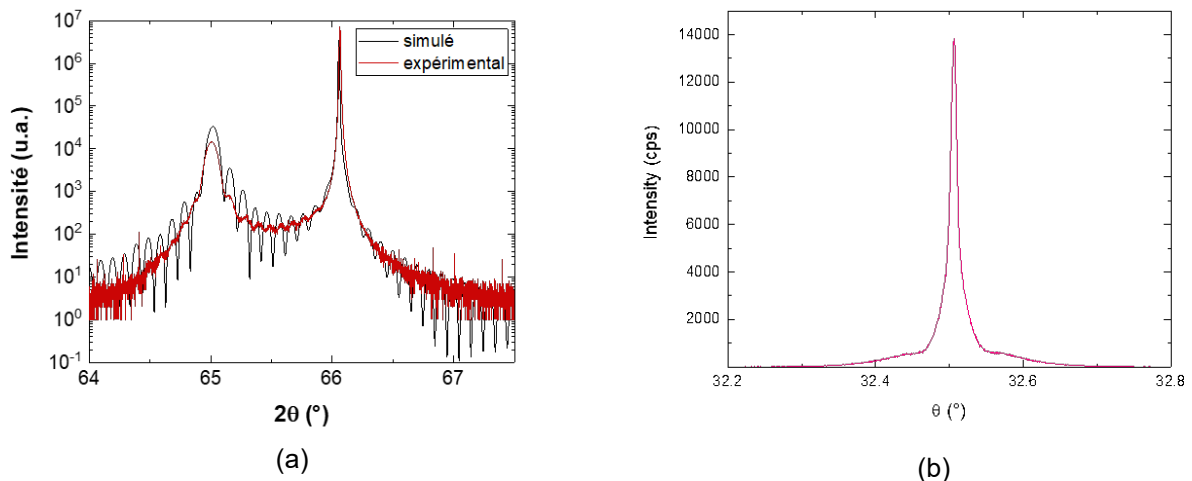


Figure D-14 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon D : (a) Diffractogramme de rayons X  $2\theta$  et (b) *rocking curve*

La présence d'une grande densité de gouttes a été observée sur la surface. Nous craignons que ces gouttes ne soient des gouttes de bismuth. Pourtant, nous n'observons pas de croissance parasite de GaAsBi après la fermeture de bismuth. Elles pourraient aussi être des gouttes de gallium, vu que nous n'observons pas de marche au changement de reconstruction, qui est liée à un excès d'arsenic. Aussi craignons-nous d'avoir utilisé un flux d'arsenic un peu trop faible. L'observation de la coupe transversale de cet échantillon par TEM et EDX a montré (figure D-8) que ces gouttes sont composées de Bi et de Ga-Bi. Nous pensons que n'ayant pas utilisé assez d'arsenic (rapport trop proche de 1), la surface est saturée par le bismuth, ce qui entraîne la formation de gouttes des deux types.

En conclusion, on constate que malgré une grande concentration de bismuth dans la couche, la faible qualité cristalline de l'alliage ainsi que la grande densité de gouttes en surface rendent impossible son intégration dans quelque dispositif que ce soit.

Nous avons décidé d'épitaxier une couche dans les mêmes conditions de croissance, formée d'un super réseau. Cet échantillon est appelé par la suite échantillon E. Nous avons intercalé 0,5nm de GaAs tous les 5nm de GaAsBi. Pour conserver une concentration similaire, nous avons visé une fraction molaire du bismuth dans le GaAsBi de 7%. Le but était de prévenir le risque de former des gouttes de bismuth en intercalant une couche de GaAs, qui se nourrirait du bismuth excédentaire présent en surface pour former une couche de GaAsBi.

De plus, nous sommes convaincus que bénéficier conjointement d'un bon état de surface, sans présence de gouttes, et d'une incorporation efficace du bismuth, tout en assurant une concentration homogène de bismuth dans toute la couche, n'est envisageable que si la reconstruction de surface, donc reste de type (1x3) sur toute la durée de croissance de la couche.

Nous espérons aussi prévenir le changement de reconstruction en faisant croître l'alliage sous forme de SR.

L'épaisseur du SR est de 80nm d'épaisseur (+5nm pour le transitoire initial) épitaxiés à 280°C avec un rapport de flux As/Ga de 1, une vitesse de croissance de 1µm/h et une température de bismuth de 490°C.

La Figure D-15 présente la variation de courbure mesurée pendant croissance alternée du super-réseau de GaAsBi. La croissance de GaAsBi commence au début du graphique, à gauche, après la croissance d'une couche de GaAs sur le substrat, et se termine après la fin du SR de GaAsBi.

Au début de la croissance, un court retard d'incorporation est observé, comme toujours. Puis, la croissance commence avec une incorporation moyenne significative, malgré les intercalements des couches de GaAs. Ce temps de ségrégation ne réapparaît pas après chaque couche de GaAs, ce qui signifie que la reconstruction totale (1x3) à la surface de l'échantillon est maintenue pendant la croissance des 0,5 nm de GaAs intercalés. De plus, la contrainte globale constante correspond à une fraction molaire de 6,1% dans le superréseau.

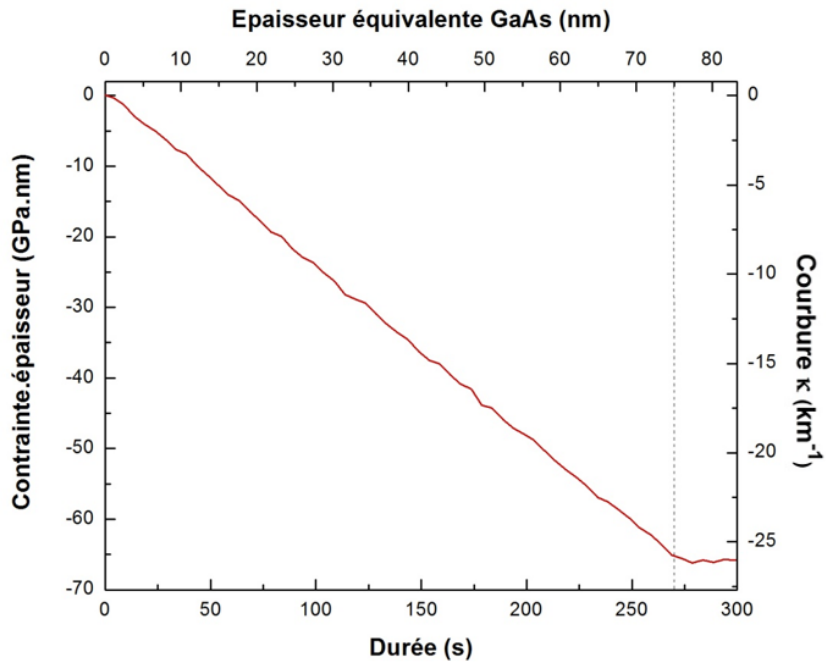


Figure D-15 : Suivi de l'échantillon E, couche de GaAsBi épitaxiée en mode pulsé, avec un tampon GaAs à basse température (ligne en pointillés : fermeture du cache de bismuth)

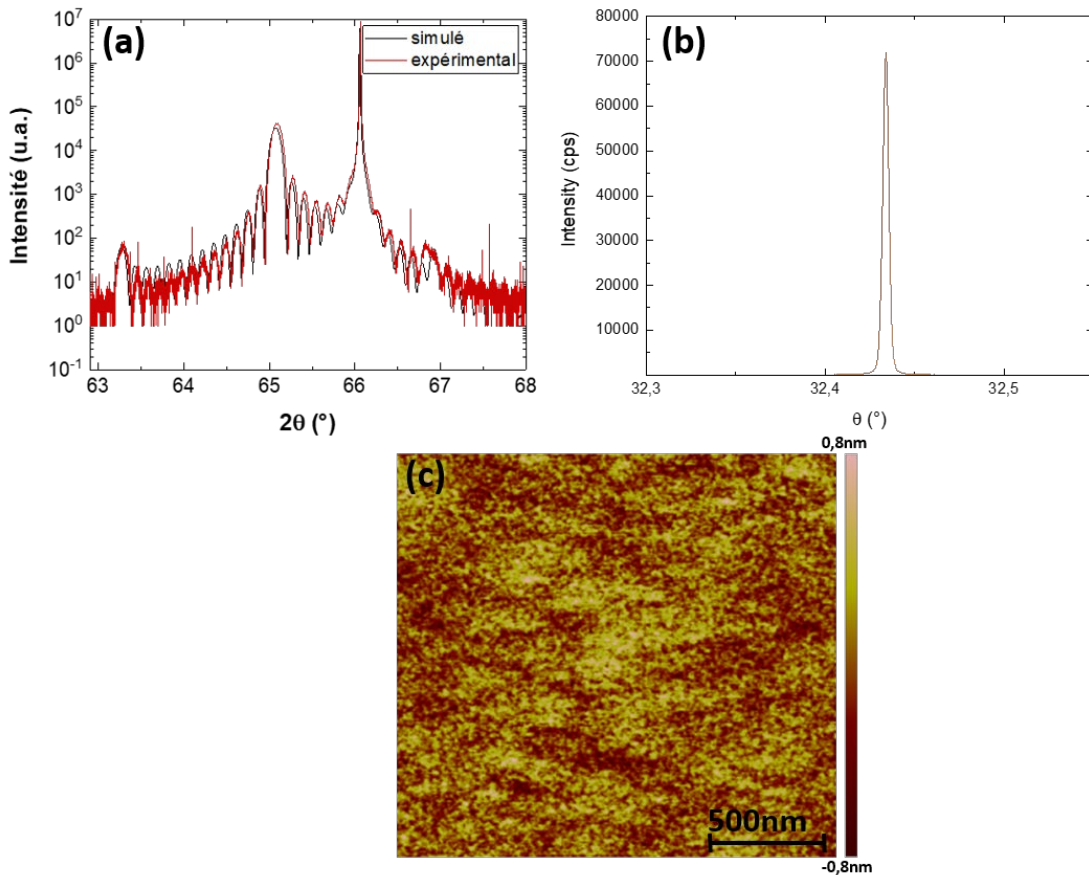


Figure D-16 : Caractéristiques de l'échantillon E : (a) diffractogramme de rayons X- $2\theta$ , et (b) rocking curve ( $\theta$ ), (c) Image AFM de la surface

Cette croissance ne présente aucun changement de reconstruction de surface. En intercalant 0,5nm de GaAs tous les 5nm de GaAsBi, nous avons donc diminué l'accumulation de bismuth en surface, qui a été consommé pendant la croissance des couches de GaAs. On observe sur le suivi de courbure avec avoir zoomé, des marches qui indiquent la croissance d'un super réseau. Etudions maintenant les caractéristiques de cet échantillon.

La Figure D-16a nous présente les diffractogrammes de rayons X (expérimental et simulé) de cet échantillon E qui nous ont permis de déterminer les épaisseurs et les concentrations : 78nm de GaAsBi avec une concentration de 6,35% de bismuth dans la couche. Nous avons également vérifié la bonne cristallinité de l'échantillon, en effectuant une « *rocking curve* ». La largeur à mi-hauteur du pic ( $0,00414^\circ$ ) nous indique que la cristallinité de l'échantillon est bonne, ce qui est confirmé par la présence de franges de Pendellösung sur le diffractogramme de la Figure D-16a qui montre que les limites physiques de cette couche (SR) (surfaces et interfaces) sont planes. De plus, le fait que la largeur à mi-hauteur étant beaucoup plus faible pour cet échantillon que pour le précédent ( $0,00414^\circ$  ici contre  $0,1905^\circ$  pour l'échantillon D) démontre une meilleure cristallinité. La morphologie de la surface a également été étudiée, et une faible rugosité (RMS) y est détectée : 0,513nm. Enfin, comme attendu, aucune goutte n'est observée en surface par MEB (Figure D-16(d)).

Des mesures TEM et STEM ont également été réalisées, afin d'observer les périodes de ce super-réseau, et sa structure exacte. Aucun défaut n'a été observé en TEM.

Les Figure D-17a et Figure D-17b présentent les images à haute résolution respectivement en champ sombre et en champ clair de l'échantillon. Les Figure D-17d et Figure D-17e présentent le super réseau GaAs/GaAsBi, dont les périodes sont visibles sur la figure D-17d. Le carré blanc sur la Figure D-17c indique la zone utilisée pour réaliser la quantification. Le profil de concentration qualitatif du bismuth est présenté en Figure D-17e. Une seule concentration de bismuth est détectée, égale à 5,98%, et l'épaisseur totale de la couche est de 80nm.

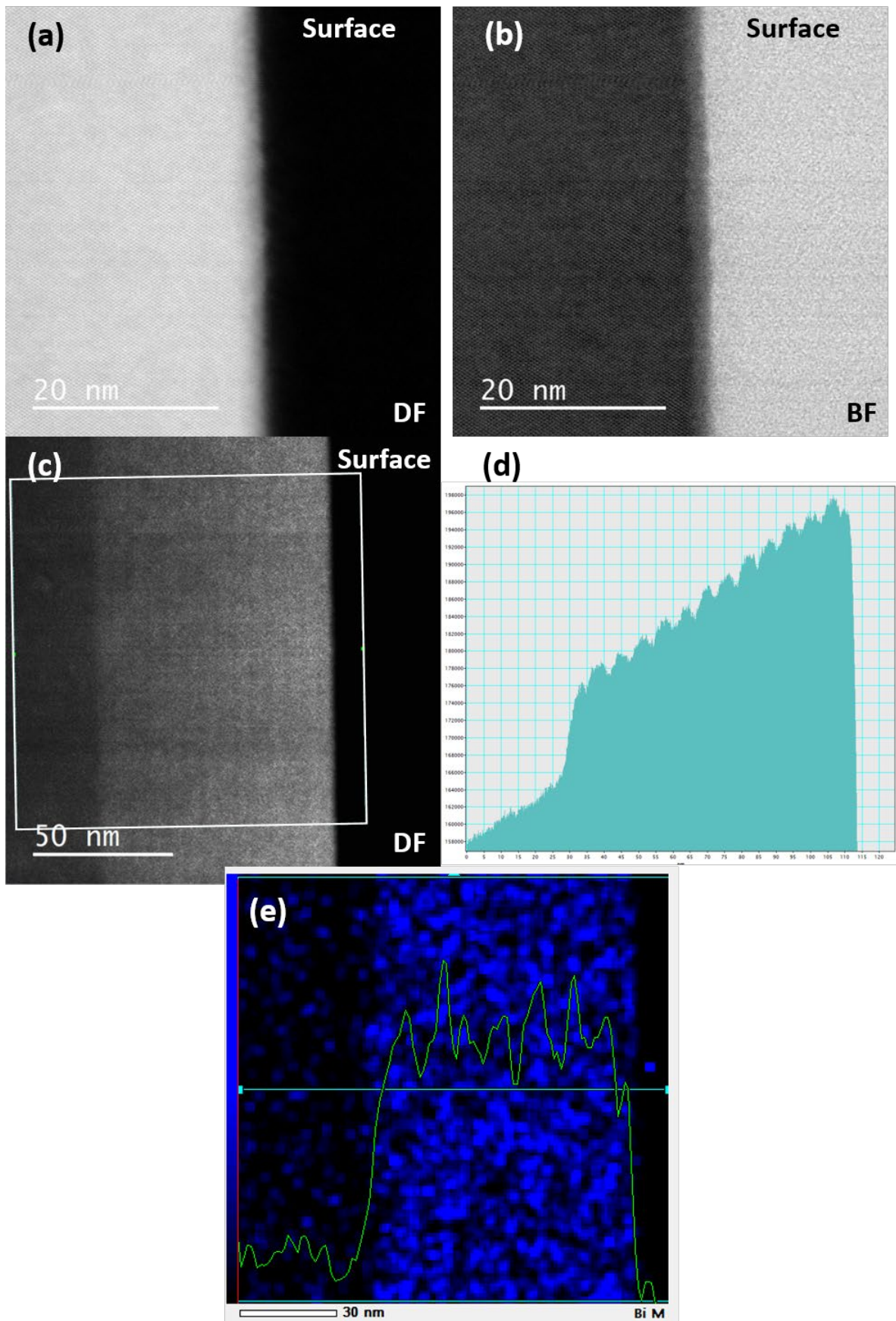


Figure D-17 : Observation de l'échantillon E (SR) par STEM a) en champ sombre, b) en champ clair, c) zone utilisée pour la quantification des éléments, d) profil d'intensité de courbure HAADF mesuré dans le carré blanc sur l'image c) ; e) Profil de concentration du bismuth (EDX)

Ces observations sont en léger désaccord avec celles réalisées par mesure de courbure et de diffraction des rayons X. Elles ont donc été vérifiées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

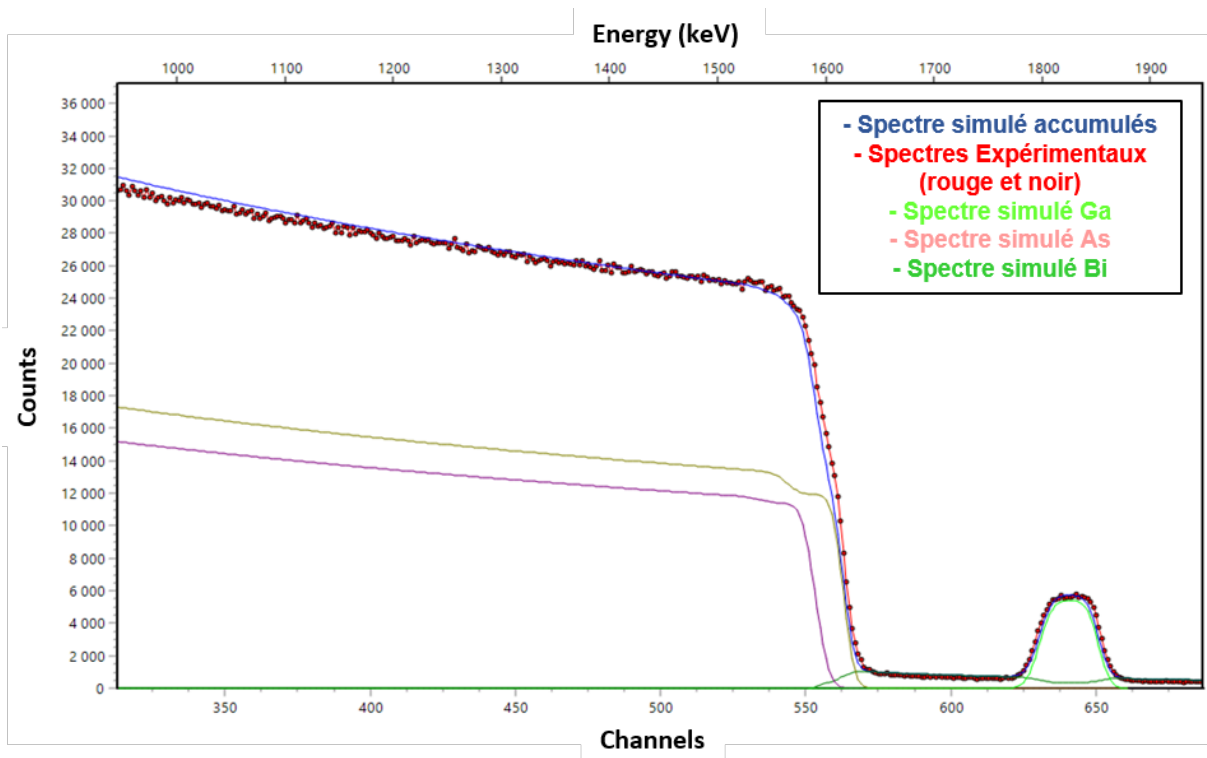


Figure D-18 : spectres expérimentaux et simulés du super-réseau GaAs-GaAsBi par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) (Univ. Autonome de Madrid)

La Figure D-18 présente les spectres expérimentaux et simulés de RBS. Aucune variation d'intensité n'indique la géométrie périodique de ce super-réseau. On y retrouve une fraction molaire de 7% de bismuth, avec une épaisseur totale de 79nm. La fraction molaire est un peu plus forte que la fraction molaire que nous attendions. Peut-être correspond-elle à la concentration des couches de GaAsBi du super réseau. L'épaisseur est en bon accord avec celle attendue et estimée à l'aide des autres techniques.

En intercalant des petites couches de GaAs pendant la croissance de GaAsBi, nous avons donc pu nous affranchir du changement de reconstruction. En gardant l'épaisseur de GaAs intercalée très petite, nous observons seulement un faible changement de concentration en bismuth dans la couche, et une seule concentration est trouvée sur toute l'épaisseur de la couche et ce, par plusieurs moyens de caractérisation confirmant que le changement de reconstruction ne s'est pas produit. On trouve en moyenne une concentration de bismuth de 6,1%, 6,36% et 7% de bismuth dans la couche par MIC, DRX et RBS respectivement, avec une épaisseur de 80nm.



## D-2 Bilan des résultats expérimentaux

Nous avons étudié exhaustivement l'effet des paramètres de croissance principaux, et pouvons maintenant les comparer. Nous présentons les tendances observées pour les différents ponts critiques de l'épitaxie du GaAsBi, sur le tableau D-4.

Paramètre variable			<b>As/Ga</b>	<b>Tsubstrat</b>	<b>Flux Bi</b>	<b>Vitesse de croissance</b>
Valeur des paramètres	As/Ga		<b>oui, de 1 à 8</b>	constant, $\approx 1,1$	constant, $\approx 1,1$	constant, $\approx 1,1$
	Tsubstrat		constant, 280°	<b>de 422°C à 280°</b>	constant, 280°	constant, 280°
	Flux de Bi		constant $F_{Bi} < F_{Bi\text{ limite}}$	constant $F_{Bi} < F_{Bi\text{ limite}}$	<b>de <math>2,6 \cdot 10^{-8} T F_{Bi} &lt; F_{Bi\text{ limite}}</math> à <math>6,8 \cdot 10^{-8} T (&gt; F_{Bi\text{ limite}})</math></b>	constant $F_{Bi} < F_{Bi\text{ limite}}$
	Vcroissance (GaAs)		constant, 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$	constant, 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$	constant, 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$	<b>de 0,1<math>\mu\text{m}/\text{h}</math> à 1,5<math>\mu\text{m}/\text{h}</math></b>
Rôle du paramètre variable	Transitoire		constant, $\approx$ quelques nm	constant, $\approx$ quelques nm	oui, $\alpha F_{Bi}$	oui, $\alpha V_c$
	Taux d'incorp. de Bi (lorsque le paramètre exploré augmente)	(1x3)	constant	constant	constant	constant
		(2x1)	diminue	diminue	constant	augmente
	transition	Durée épitaxie avant départ RHEED ( $t_{tr}$ )	constant	Varie, $\log(t_{tr})$ ou $\sigma \cdot h_f$ $\alpha f(T_s)$	Oui, $t_{tr} \alpha f(F_{Bi})$	Oui, augmente loi inconnue*
		largeur $\Delta\sigma \cdot h_f$	augmente	identique	identique	identique
			varie	constant	aléatoire	Inconnue*

Tableau D-4 : Influence des paramètres de croissance sur l'épitaxie du GaAsBi, relevée à partir de nos études expérimentales

\*pas assez de points disponibles

Nous avons regroupé les commentaires que nous avons apportés tout au long de l'analyse que nous avons effectuée sur les résultats obtenus des épitaxies de multicouches GaAs-  $n_x(\text{GaAsBi-GaAs})/\text{GaAs}$  menées sous contrôle in situ par RHEED et EPIX dans la partie C du manuscrit, et confirmés par les caractérisations ex situ que nous avons menées sur des couches dédiées.

## D-2-1 Le transitoire de départ

Nous avons observé une variation de courbure très lente au départ, avant qu'un régime de courbure établi s'impose et ce, quelles que soient les conditions expérimentales. Dans tous les cas, nous avons observé ce transitoire alors qu'était déjà apparue la reconstruction (1x3) à l'ouverture simultanée des caches des cellules de gallium (qui initie la croissance d'une couche) et de bismuth.

Nous avons relié cette étape initiale de croissance au phénomène de ségrégation qui a été peu discuté dans la littérature pour ces alliages, mais très tôt repéré et identifié [52]. En effet, ce phénomène est connu, présent pour d'autres alliages III-V, arséniures et phosphures et nitrures, pour lesquels il a été très étudié dans le passé. Nous rappelons qu'il s'explique par un enrichissement de la surface en l'espèce ajoutée à la matrice, lorsque ses propriétés atomiques sont en général très différentes de celles des autres atomes (cf paragraphe A-1-2). Cette étape est nécessaire pour permettre le départ de l'incorporation de cette espèce. Des origines thermodynamiques et cinétiques ont été avancées pour expliquer la mise en œuvre de ce phénomène. Ce phénomène conduit à l'incorporation graduelle de l'espèce sur quelques monocouches (4 à 5), jusqu'à ce que la concentration de l'alliage soit stabilisée pour la suite de la croissance. Une monocouche (environ) de cette espèce restera à la surface pendant la durée de l'épitaxie et sera épuisée à l'arrêt du flux de l'espèce, provoquant à nouveau une incorporation parasite de cet élément dans la couche suivante, avec une variation graduelle de sa composition jusqu'à épuisement.

Ce phénomène a été identifié lors d'observations par TEM de couches de bismures dilués. Mais quelquefois, aucune zone graduelle n'a été observée aux deux interfaces. C'est le cas de notre équipe, pour laquelle l'étude TEM de certaines couches de GaAsBi/GaAs n'a pas identifié ce type d'interface [114].

Dans notre cas, nous observons par la technique de courbure MIC un départ d'épitaxie qui nous laisse penser qu'il est mis en œuvre lors des épitaxies que nous avons menées. Nous sommes en mesure de connaître la fin de cette étape à partir du changement de courbure (aux incertitudes près, évaluées à 10% des valeurs estimées).

Le Tableau D-5 montre comment il dépend des paramètres expérimentaux que nous avons explorés simultanément. Alors que la durée de ce mécanisme est indépendante du rapport de flux des espèces As/Ga et de la température d'épitaxie, elle reste aussi constante quand on fait varier la vitesse de croissance sauf pour les faibles vitesses pour lesquelles elle augmente. En revanche, sa durée de maintien est proportionnelle au flux de bismuth incident.

Il apparaît donc tout d'abord que la durée du transitoire observé est longue, et que l'épaisseur qui lui correspond (équivalente GaAs) est beaucoup plus importante que les épaisseurs relevées dans le cas de la ségrégation d'un de leurs éléments pour les autres alliages III-V. C'est une différence qu'il nous semble important de mettre en avant.

Une seule variation peut donc être relevée : la durée de ce transitoire initial dépend au premier ordre du flux de bismuth comme attendu pour le phénomène de ségrégation.

Forts de cette observation, nous avons calculé la quantité d'atomes de bismuth qui ont été adsorbés pendant la durée de son maintien.

La majorité des épitaxies que nous avons effectuées l'ont été en utilisant une vitesse de croissance (vd) pour GaAs de 0,3µm/h, ce qui implique une incorporation d'atomes de gallium égal à :  $vd \cdot n_{\text{Ga}}^{\text{site}} \text{ atomes/cm}^2/\text{sec} = 1,88 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2/\text{s}$  où  $n_{\text{Ga}}^{\text{site}}$  correspond au nombre de sites d'incorporation pour le gallium, soit  $n_{\text{Ga}}^{\text{site}} = 6,25 \cdot 10^{14} \text{ atomes/cm}^2/\text{sec}$  (couverture complète par le gallium : 1 monocouche).

Nous avons considéré qu'aucun élément ne subit de désorption à la température d'épitaxie qui a été notre référence, 280°C pendant les croissances que nous avons effectuées en régime de reconstruction (1x3) comme l'a montré notre étude, en accord avec les mesures de la littérature. Ces alliages contenaient une fraction molaire de l'ordre de 5 % comme celles que nous avons élaborées, Nous allons donc considérer que tous les atomes de bismuth adsorbés s'incorporent dès que le transitoire est dépassé.

Le flux d'atomes de bismuth adsorbé qui s'incorpore en régime établi dans une couche de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  ( $x=5\%$ ) est donc égal à  $F_{\text{Bi}}^{\text{ads}} = x_{\text{Bi}} \cdot F_{\text{Ga}}$ , soit  $9,4 \cdot 10^{12} \text{ atomes/cm}^2/\text{sec}$ . Pendant le transitoire, le nombre d'atomes de bismuth qui se sont adsorbés pendant la durée du transitoire (mesurée durer de 50 à 60 secondes), s'élève à :

$$F_{\text{Bi}}^{\text{ads}} \cdot d_{\text{tr}} : \text{ soit } n_{\text{Bi}} = 4,7 \cdot 10^{14} \text{ à } 5,7 \cdot 10^{14} \text{ atomes/cm}^2$$

Cette quantité d'atomes de bismuth correspond à un taux d'occupation des sites de surface :

$$n_{\text{Bi}} / n_{\text{Ga}}^{\text{site}} = n_{\text{Bi}} / n_{\text{Ga}}^{\text{site}} = 0,75 - 0,9 \text{ monocouche}$$

Il apparait donc que pendant la durée de la transition environ 0,8 monocouche couvre la surface du GaAs avant que ne démarre l'incorporation du bismuth.

Or ce taux atomique est proche du taux atomique de la reconstruction (1x3) (composition d'un ensemble de domaines reconstruits (4x3)). En d'autres termes, l'incorporation graduelle du bismuth dans le GaAs, telle qu'associée à un phénomène de ségrégation, n'est ici pas nécessaire pour expliquer la présence de ce transitoire, qui peut tout simplement correspondre à la durée nécessaire au bismuth pour établir la reconstruction qu'il adoptera par la suite pour la première partie de la croissance de la couche.

Les atomes de bismuth incidents en surface vont naturellement en premier lieu se dimériser pour stabiliser la surface en la configuration la plus stable. Ce sera le mécanisme le plus énergétiquement favorable qu'ils pourront mettre en oeuvre avant de commencer à s'incorporer, l'incorporation étant un mécanisme plus coûteux énergétiquement dans ce système hétéroépitaxial où les liaisons atomiques Ga-V (V, Bi ou As) ont une énergie très différente. Si leur longueur de diffusion est suffisante pour enrichir les reconstructions de surface (4x3), jusqu'à atteindre leur configuration la plus riche en bismuth, peu de bismuth sera incorporé dans cette phase initiale. La légère courbure qui est observée sur sa durée reste à être expliquée. Elle peut provenir d'une contrainte de surface liée à la différence d'énergie de surface entre les reconstructions c(4x4) et (1x3) ou à un autre mécanisme qu'il reste à élucider.

D'une manière générale, cette hypothèse, qui est cohérente avec certaines observations de la littérature dont celle du LAAS, qui n'ont pas repéré de gradualité de concentration de bismuth aux interfaces des couches est également en accord avec le fait que la température de substrat n'affecte pas la durée du transitoire. De plus, la durée du transitoire reste constante avec le rapport atomique As/Ga varie indique que cette reconstruction est très

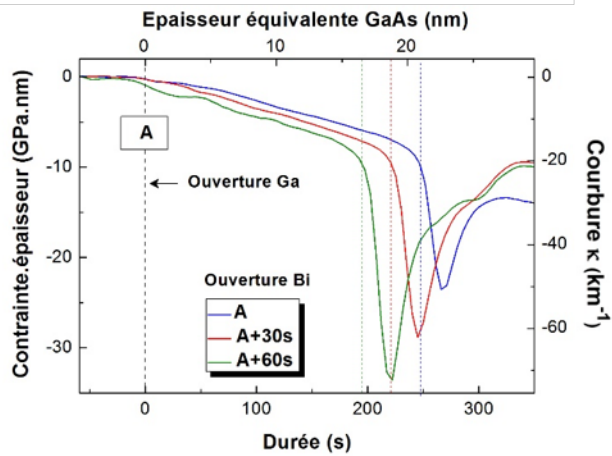
stable puisqu'elle se forme même en condition d'excès très fort d'arsenic et à forte vitesse de croissance.

Enfin, le fait que la durée du transitoire augmente lorsque la vitesse de croissance diminue fortement, alors que le flux de bismuth incident reste le même et le rapport atomique As/Ga reste égal à  $\approx 1$ , peut indiquer que le bismuth devenant excédentaire en surface par rapport au flux d'As adsorbé (comme la vitesse est faible) et la population de bismuth devenant importante au fur et à mesure que la durée du transitoire augmente, l'excès de bismuth empêche la reconstruction (1x3) de se former efficacement et conduit à la formation de gouttes de bismuth, processus qui doit être encore moins coûteux énergétiquement, jusqu'à ce que finalement la reconstruction (2x1) se forme et que commence l'incorporation du bismuth. La population de bismuth qui s'adsorbe et également le bismuth des gouttes seront alors consommés. Cette interprétation est en accord avec les observations de Lu et [63].

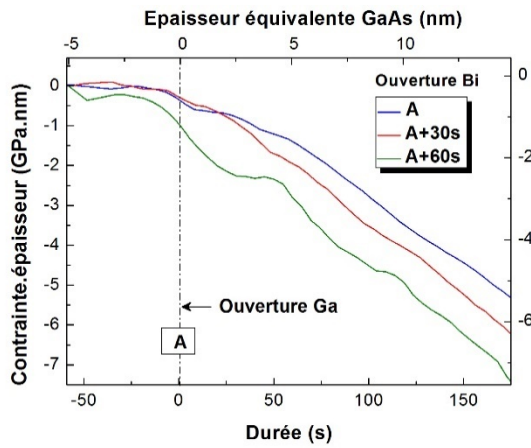
Une procédure efficace proposée dans la littérature [61] pour prévenir le phénomène de ségrégation est d'anticiper son apparition en saturant la surface avec l'élément avant d'initier la croissance. Nous avons appliqué cette solution qui consiste à ouvrir en premier lieu le cache de bismuth hors croissance sous flux d'arsenic, et de retarder l'ouverture de celui de gallium d'une durée qui correspond à la moitié de la durée du transitoire -30s- et d'une durée qui excède légèrement la durée du transitoire -60s-. Pour cette expérience, nous avons utilisé un substrat d'épaisseur 150 $\mu\text{m}$  ; la courbure de l'échantillon (plaquette entière) est donc plus forte (cf ordonnée de droite sur la figure D-19) et les variations plus sensibles.

La Figure D- 19 montre l'effet d'une telle procédure sur la courbure de l'échantillon enregistrée à partir de l'ouverture du cache de bismuth. On observe plusieurs caractéristiques intéressantes :

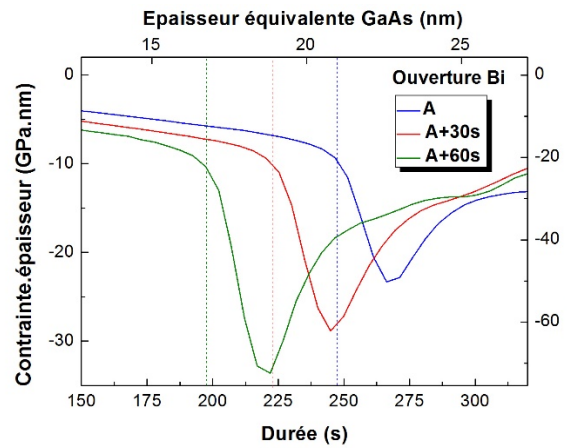
- Dès l'ouverture du bismuth, la surface se reconstruit (1x3) immédiatement dans les trois cas (non montré)
- L'ouverture préalable du bismuth réduit effectivement la durée du transitoire bien qu'il soit difficile de mesurer précisément le départ de la croissance effective du GaAsBi.
- Elle réduit également le temps critique d'initiation du changement de reconstruction qui se produira pourtant plus de 200 secondes plus tard, après la croissance d'une vingtaine de nanomètres de GaAsBi. Et l'écart est très clair dans ce cas, mesurable : il ne correspond pas pour les courbes rouges et vertes au retard d'ouverture du gallium qui enclenche le départ de la croissance de GaAs+Bi, mais environ à sa moitié. Cela signifie donc le bismuth est effectivement resté en surface lorsque les deux caches ont été ouverts simultanément, mais qu'il n'est pas complètement efficace en surface. Il est possible que l'envoi du flux de gallium perturbe la reconstruction (1x3) qu'il a construit avec l'arsenic, et ceci hors croissance.
- L'ouverture précoce du bismuth conduit à l'apparition d'un phénomène ondulatoire de la courbure qui perdure quand la croissance de l'alliage GaAsBi est établie. Ce comportement est peut-être lié à la remarque précédente.



(a)



(b)



(c)

Figure D- 19 : Variation de courbure lorsque la croissance de GaAsBi est initiée en ouvrant le cache Ga simultanément (bleu) au cache de bismuth ou 30s (rouge) ou 60 secondes (verte) après : (a) courbe complète, (b) zoom sur le transitoire initial, ; (c) zoom sur le changement de reconstruction.  
 Autres conditions : surface continûment sous flux d'arsenic -  $0,3\mu\text{m/h}$  GaAs -  $T_s = 280^\circ\text{C}$  - Épaisseur du substrat  $150\mu\text{m}$

L'ouverture préalable du cache de bismuth anticipe effectivement la couverture la surface par le bismuth mais ne la réalise pas complètement.

On remarque dans cette série de croissance l'apport d'un substrat fin qui amplifie les mécanismes de surface. Ainsi, on peut observer d'une part l'augmentation du pic de la courbure observée au changement de reconstruction, qui semble indiquer une perturbation importante du système contraint que constitue l'échantillon -substrat + couche en croissance – quand la reconstruction (2x1) se forme et l'apparition d'oscillations pendant la croissance en reconstruction (1x3).

La conclusion que nous tirons de ces études est que le transitoire de départ n'est à notre avis pas un phénomène de ségrégation avec incorporation, mais plutôt que c'est l'étape préalable nécessaire pour recouvrir la surface d'une reconstruction (1x3) jusqu'à sa saturation avant que ne soit lancée l'incorporation effective du bismuth en présence de la reconstruction (1x3).

## D-2-2 Les reconstructions en croissance

Nous avons mis en évidence pour la première fois que la surface de GaAsBi change généralement de reconstruction après une certaine durée d'épitaxie. Cette observation, à notre connaissance, est inédite, et nous avons pu la faire grâce à l'observation couplée de la reconstruction de surface par RHEED et de l'évolution de la courbure de l'échantillon contraint par MIC.

### Changement de reconstruction

Discutons tout d'abord les conditions d'apparition de cette étape singulière de la croissance de ces alliages. Comme rappelé dans le Tableau D-5, la durée de croissance avant que ne soit initié ce changement de reconstruction (repérage par RHEED) dépend de tous les paramètres expérimentaux, excepté du rapport As/Ga. En revanche, la durée de la transition qui suit son observation par RHEED ne dépend que de ce dernier paramètre.

L'interprétation de ces dépendances n'est pas directe, même si leur ensemble peut fournir des indications. Nous avons donné des hypothèses en présentant les résultats, toutefois ce ne sont que des propositions. Le fait que ce changement de reconstruction ne dépende pas de l'excès des espèces arsenic à la surface indique que la compétition entre le bismuth et l'arsenic qui s'en trouve pourtant amplifiée ne semble pas avoir d'effet négatif sur la mise en œuvre de l'apparition de la reconstruction (2x1). Pourtant, cette reconstruction est très riche en bismuth ( $\approx 1\text{mc Bi}$ ) et nous avons constaté dans les paragraphes A-3 et C-2-2, que les échanges d'espèces qu'implique cette transition sont lourds. Il s'agit de déplacer les atomes d'arsenic de la première sous-couche où cette espèce atomique est majoritaire pendant que la surface est reconstruite (4x3). Dans les différentes configurations de cette reconstruction, plus ou moins riches en bismuth, on constate que les atomes d'arsenic sont toujours liés à la sous-couche gallium sous-jacente avec laquelle ils possèdent des liaisons plus fortes que les atomes de bismuth qui vont les remplacer. Dans la littérature, il est souvent évoqué que les échanges se font au profit de l'arsenic qui est un élément constitutif majoritaire de l'alliage. Dans notre cas, cela signifierait que l'échange inverse se produit. Quelle peut être la force motrice de l'échange que nous observons ?

Appuyons-nous sur la dépendance de l'apparition du changement de reconstruction lorsque la température de substrat diminue. Dans le paragraphe C-3-2, nous avons avancé que le mécanisme de changement de phase de surface est activé thermiquement. Cette hypothèse soutient les observations expérimentales, même si la loi d'Arrhenius attendue n'est pas parfaitement suivie. L'énergie d'activation de cette transformation serait environ de 1,15eV, ce qui est une énergie d'activation qui se rencontre pour ce type d'évènement. Nous avons aussi proposé que ce changement de reconstruction soit contrôlé par l'énergie de contrainte de la surface. Il a en effet été proposé lors de sa modélisation que cette reconstruction (2x1) soit très favorable énergétiquement car la formation de dimères purs Bi-Bi permettrait aux atomes de bismuth une relaxation plus aisée sur la surface. Le fait que le changement de reconstruction soit activé thermiquement indique que ce changement est néanmoins coûteux en énergie.

Nous avons vu par ailleurs que ce changement de reconstruction est sensible au flux de bismuth, que l'apport plus grand d'atomes de bismuth sur la surface avance la formation de la reconstruction (2x1), Il en est de même lorsque la vitesse de croissance diminue fortement alors que le flux de bismuth est conservé important, ce qui revient au même : La présence d'une plus grande population de bismuth en surface par unité de temps accélère très fortement l'apparition du changement de reconstruction.

La transformation d'une reconstruction (1x3) en (2x1) est donc facilitée en présence d'une forte population de bismuth disponible en surface, et ceci même si ce bismuth est simultanément incorporé très efficacement, avec un taux d'incorporation unité.

Quand la population de bismuth augmente en surface, le rapport d'espèces qui augmente le plus est le rapport des espèces V, Bi/As. Il apparaît clair que la compétition entre le bismuth et l'arsenic se fait alors au bénéfice du bismuth.

Par contre, le seul paramètre de croissance qui joue sur la durée nécessaire à l'établissement de la reconstruction (2x1) est le rapport As/Ga. La compétition entre l'arsenic et le bismuth quand la population d'arsenic augmente rend difficile la formation de la reconstruction (2x1).

Enfin, ce paramètre affecte aussi la variation de courbure qui présente une marche au changement de reconstruction. Cette marche est quasi-inexistante pour les rapports très proches de l'unité. Cette variation est quelquefois très forte et est d'autant plus visible que le substrat est fin. Ce phénomène demande encore des études avant de pouvoir être compris.

### *Incorporation du bismuth*

#### *a) Incorporation du bismuth en reconstruction (1x3)*

La reconstruction (1x3) conduit à un taux d'incorporation total, comme celui des éléments III. Comme le montre le Tableau D-5 la fraction molaire d'une couche ne dépendra d'aucun des paramètres étudiés.

Comme pour toutes les espèces constitutives de ce type, la fraction molaire de bismuth ne dépendra que du flux de bismuth et pourra être réduite si l'évaporation du bismuth de la surface se fait à un taux élevé, donc si la température d'épitaxie est trop forte. Ainsi, d'après les travaux de la littérature [54] et nos propres observations, l'incorporation ne se fera pas au-delà de 400°C, et l'influence de ce paramètre pourra encore jouer un rôle lorsque les épitaxies seront effectuées entre 400° et 300°C. Tout dépendra du flux de bismuth incident et de la vitesse de croissance. La désorption sera d'autant plus gênante que la vitesse sera lente et le flux de bismuth faible. Pour préserver une incorporation constante, Il faudra compenser le flux de bismuth incorporé en augmentant d'autant son flux incident.

#### *b) Incorporation du bismuth en reconstruction (2x1)*

Pour la croissance en régime de reconstruction (2x1), la situation est plus complexe. L'incorporation du bismuth est affectée par tous les paramètres, sauf par le flux de bismuth.

Le paramètre qui a une influence la plus négative est le rapport d'As/Ga qui devra être maintenu proche de l'unité.

Il apparaît dans nos analyses en partie C, que le problème qui se pose dans ce régime d'incorporation soit lié à une désorption beaucoup plus forte du bismuth qu'en régime (1x3). Nous avons observé que cette évaporation d'une surface très riche en bismuth est du même ordre de grandeur que l'évaporation sur du bismuth pur. Le fait que le flux de bismuth affecte peu le taux de bismuth incorporé soutient cette hypothèse.

De ce fait, pour optimiser l'incorporation du bismuth dans ce régime, il faudra, autant que faire se peut, trouver un compromis entre la diminution de la température de substrat et l'augmentation de la vitesse de croissance. A 0,3 $\mu$ m/h, l'incorporation sur cette surface sera totale pour une température de substrat de 270°C.

### Conditions d'uniformité de composition

Pour obtenir des couches de bismuth de composition uniforme, il est possible de les épitaxier en conditions (2x1), en utilisant une température élevée (350°C par exemple) et une vitesse de croissance faible (0,3 $\mu$ m/h), de manière à provoquer le changement de reconstruction immédiatement, et ensuite, travaillant dans un régime de forte évaporation, il faudra identifier le flux de bismuth qui conduira à la fraction molaire souhaitée dans la couche de GaAsBi.

Une autre façon consiste à utiliser une température de croissance plus faible (280°C), une vitesse raisonnable (0,5 $\mu$ m/h), et un flux de bismuth qui procure la fraction molaire de GaAsBi dans l'alliage visé.

Toutefois, l'utilisation de super-réseaux est plus confortable. On peut travailler en reconstruction (1x3) à plus haute température, avec une vitesse moyenne (0,5 $\mu$ m/h), et avec un flux de bismuth plus important. La croissance de couches de GaAs intermédiaires évitera le passage vers la reconstruction (2x1) tout en assurant une fraction molaire importante de façon moins risquée, l'excès s'incorporant dans le GaAs.

Dans tous les cas, il sera nécessaire de travailler avec un rapport atomique As/Ga proche de l'unité.

Dans ces conditions, il devrait être possible d'aboutir à des matériaux GaAsBi épitaxiés sur GaAs avec des propriétés structurales et électroniques correctes.





## **Conclusion Générale**

---



Les alliages GaAsBi sont des semiconducteurs III-V candidats à un large panel d'applications dont l'avenir est lié à la capacité de dominer leurs élaborations. Il est en effet encore nécessaire de porter des efforts pour mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu pendant leur épitaxie, afin de la maîtriser et d'aboutir à des alliages dont les propriétés ouvriront l'accès à la large gamme spectrale dans le proche et moyen infrarouge qu'ils devraient pouvoir couvrir. Relevant ce défi, nous avons mené une étude exhaustive sur le rôle de tous les paramètres de croissance impliqués dans l'épitaxie sur GaAs des alliages GaAsBi, dans le but d'en acquérir une compréhension fine qui soit un guide pour parvenir à une épitaxie maîtrisée de ces alliages.

Dans une première partie, nous avons présenté ces alliages particuliers, en termes de propriétés structurales et électroniques et d'applications visées. Incorporé dans des matériaux III-V, le bismuth leur permet d'atteindre des longueurs d'onde dans le proche et moyen infrarouge, de grand intérêt pour les domaines applicatifs des capteurs, laser, détecteurs, photovoltaïque et spintronique. Dans cette perspective, il faut donc considérer des structures pseudomorphiques, ne présentant aucune relaxation de leurs contraintes élastiques, qui impliquerait la présence de défauts. Nous avons expliqué les relations entre la contrainte biaxiale subie par un matériau désaccordé sur son substrat, la déformation associée et la composition de l'alliage, et montré comment se déroulera leur relaxation et les défauts qui seront formés à partir d'un seuil d'épaisseur. Lors de leur épitaxie, deux reconstructions de surface (1x3) et (2x1) sont principalement observées, que nous avons décrites à partir des modèles qui ont été proposés. Ces reconstructions, observées par de nombreux groupes, conduisent à des fractions molaires de bismuth différentes dans la couche ; la concentration maximale a été associée aux croissances réalisées en reconstruction (2x1). Suite à cela, deux modèles de croissance ont pu être proposés. Ils considèrent un régime constant de la croissance du GaAsBi sans se préoccuper de la reconstruction de surface.

Pour étudier l'épitaxie de ces alliages, nous avons utilisé un bâti de nouvelle génération, disposant de nombreux outils in-situ. Ainsi, nous avons réalisé en temps réel un suivi de l'épitaxie des couches de GaAsBi/GaAs à l'aide principalement d'une mesure de diffraction électronique en incidence rasante RHEED et d'une mesure optique MIC de la courbure de l'échantillon contraint en rotation, qui venait d'être inventée au LAAS. Ces deux techniques nous ont permis de suivre en temps réel l'évolution de la surface et du matériau GaAsBi au cours de son épitaxie, en particulier d'observer la reconstruction de la surface et d'estimer la composition chimique de l'alliage en croissance. Plusieurs techniques de caractérisation ex situ telles que la diffraction des rayons X, et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ainsi que la microscopie électronique en transmission ont été utilisées afin de valider et compléter les informations obtenues par les analyses in-situ sur les matériaux épitaxiés.

La deuxième partie de ce manuscrit a été consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus pendant la croissance des couches de GaAsBi et à leur analyse. Afin de comprendre les mécanismes qui régissent cette croissance, nous avons étudié exhaustivement et indépendamment l'effet de chaque paramètre expérimental afin d'observer l'impact de celui-ci sur la croissance, à l'aide du suivi de courbure et des différentes techniques in-situ à notre disposition.

Nous avons observé systématiquement une variation de courbure très faible au début des épitaxies, qui indique un retard d'incorporation du bismuth, que nous avons relié au

mécanisme de ségrégation de bismuth en surface qui avait été repéré se produire pour les alliages à bismuth dilué. Nous avons étudié la dépendance de sa durée aux conditions d'épitaxie. Considérant que les atomes de bismuth se lient en premier lieu à la surface pour la reconstruire, et que ces liaisons de surface sont moins coûteuses énergétiquement que leur incorporation dans le volume, nous proposons que ce transitoire soit en fait lié à l'enrichissement progressif de la surface en bismuth qui se recouvre progressivement de motifs reconstruits (4x3), qui composent la reconstruction (1x3), jusqu'à leur saturation en bismuth à partir de laquelle seulement peut se produire l'incorporation du bismuth pour former l'alliage épitaxié. Une telle hypothèse impose le fait que la région perturbée par cette étape ne contient pas de bismuth, conduit à la croissance de GaAs et qu'il faut prendre en compte ce phénomène dans la définition du design des hétérostructures pour réaliser les épaisseurs visées pour ces alliages, notamment dans le cas de puits quantiques. C'est ce qui a déjà été fait en EJM et en MOCVD.

De même, à la fin de l'épitaxie du GaAsBi, alors que le flux de bismuth a été arrêté, dès que la reconstruction (1x3) est retrouvée, l'incorporation parasite de bismuth ne se produit pas puisque les conditions pour son incorporation ne seront plus remplies à savoir une surface reconstruite (1x3) composée de motifs (4x3) saturés en arsenic. La reconstruction (1x3) reste présente en surface lorsque la croissance de GaAs est poursuivie à basse température, assurant son rôle bénéfique de surfactant. Cette étape ne présente donc pas de problème à prendre en compte quand on projette une telle épitaxie.

Nous avons aussi mis en évidence un changement de reconstruction de surface pendant la croissance, -de la reconstruction (1x3) à la reconstruction (2x1), qui n'avait pas encore été identifié, alors qu'il se produit systématiquement lors de la croissance de GaAsBi/GaAs, au moins à partir d'espèces  $As_4$ . Nous avons montré que le seuil d'apparition de la reconstruction (2x1) dépend fortement de la température du substrat et de celle du bismuth ainsi que de la vitesse de croissance, mais pas du rapport de flux As/Ga appliqué ; en revanche, ce dernier paramètre affecte fortement la dynamique de la transition entre les deux reconstructions.

Nous avons également montré que la concentration maximale en bismuth qu'il est possible d'obtenir pour des conditions expérimentales données est obtenue en régime de croissance en reconstruction (1x3). L'incorporation du bismuth sur une surface reconstruite (1x3) est totale, pour les températures d'épitaxie pour lesquelles sa désorption de surface devient négligeable. En revanche, sur une surface reconstruite (2x1), l'incorporation de bismuth dépend fortement de toutes les conditions de croissance : rapport des espèces adsorbées arsenic et gallium, température de substrat et enfin vitesse de croissance. En particulier deux résultats importants qui apportent une aide à la compréhension de l'épitaxie de ces composés III-V ont été acquis : i) le changement de reconstruction est activé thermiquement, la reconstruction (2x1) apparaît plus rapidement à haute température. ii) il est possible de préserver la reconstruction (1x3) et ainsi de maintenir le haut taux d'incorporation du bismuth quelle que soit la température, en utilisant la technique de superréseaux GaAsBi - GaAs (2 à 3mc) qui préviendra l'enrichissement en bismuth de la surface qui conduit à la formation de la reconstruction (2x1), et la formation de gouttes pour les couches à fortes concentrations de bismuth. Il convient dans cette perspective de moduler les épaisseurs des deux couches élémentaires GaAsBi et GaAs, et d'augmenter la concentration en bismuth de l'alliage GaAsBi, ce qui reste à étudier.

Ces résultats semblent contraires à ceux de la littérature qui indiquent que la reconstruction (2x1) est la plus favorable pour l'incorporation du bismuth dans GaAs. Mais il n'en est rien. Ces derniers ont en effet été obtenus dans des conditions de croissance, à haute température de substrat, pour lesquelles la transition entre les reconstructions se produit dès le départ de la croissance. La croissance en reconstruction (1x3) dans cette gamme de température ne peut se faire qu'en régime d'évaporation forte, donc conduisant à un taux d'incorporation faible. Les résultats de la littérature ne sont pas contradictoires avec nos résultats. En revanche, nos travaux permettent d'élargir cette vision.

Toutes ces observations ont été faites à l'aide de mesures in situ, grâce au couplage des techniques de caractérisation RHEED et MIC et été obtenues alors que le substrat était en rotation pendant la croissance préservant l'uniformité spatiale de la composition des matériaux épitaxiés donc des conditions réelles d'épitaxie, utilisées par les communautés académiques et industrielles.

Des caractérisations ex situ ont été réalisées à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, de microscopie à force atomique et de microscopie électronique en transmission, sur deux couches minces simples de GaAsBi dont nous avons sélectionné les conditions d'épitaxie : température d'épitaxie 280°C et vitesse de croissance du GaAs 0,3µm/h, valeurs de référence de ces travaux, et deux valeurs pour les rapports des espèces As et Ga en surface : ≈1 et 3.

Il apparaît une correspondance moyenne (10%) entre les fractions molaires de bismuth déterminées par mesures in-situ, et ex situ par diffraction des rayons X, spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou encore par microscopie électronique en transmission. Les différences proviennent à notre avis des approximations faites sur les coefficients de dilatation thermique, les coefficients de rigidité et paramètres de maille utilisés pour ces alliages lors de la réalisation des simulations en diffraction et en spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. Pour la microscopie en transmission, les coefficients de Cliff et Lorimer ont été déterminés expérimentalement, ce qui peut aussi expliquer les petites différences trouvées. Toutefois, le résultat que nous avons obtenu, à savoir la relation entre la bi-composition en bismuth souvent rencontrée dans les couches de GaAsBi/GaAs et le changement de reconstruction qui intervient au cours de leur croissance, a été confirmé.

Ainsi, une vision exhaustive de la croissance de GaAsBi sur GaAs a pu être acquise, par la mise en lumière de l'influence des paramètres de croissance sur les différents mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration de ces alliages III-V si particuliers.

Maintenant, force est de constater que de nombreuses études restent à mener afin de maîtriser totalement l'intégration de ces couches dans des dispositifs. La prochaine étape est d'ajuster les conditions de croissance afin d'utiliser pour leur croissance une température plus élevée, pour augmenter la qualité optique des matériaux. L'objectif suivant, projet de l'équipe, serait d'épitaxier des couches épaisses III-V-Bi/GaAs pour les intégrer dans des cellules solaires à multijonction (MJSC multi-junction solar cells) de haut rendement où elles assureraient la fonction d'absorption IR de la sous-cellule à 1eV.

- D'une part, de viser leur intégration dans des MJSC métamorphiques. L'épitaxie de couches de GaAsBi métamorphiques relaxées plastiquement devra alors être étudiée, et le couplage des techniques de caractérisation RHEED et MIC sera très riche d'enseignements.

- D'autre part, de les intégrer dans des MJSC accordées sur GaAs (ou Ge). Les alliages quaternaires GaAsN<sub>2</sub>Bi pourraient être ici de bons candidats. L'ajout simultané de l'azote et du bismuth dans le GaAs permettrait de réduire plus fortement l'énergie de bande interdite sans induire de contraintes trop grandes dans la couche. En effet, ce sont des alliages à contrainte compensée, et les concentrations en bismuth et en azote nécessaires pour obtenir la longueur d'onde d'intérêt pour cette application (1 eV) seraient plus faibles que dans les couches GaInAsN alternatives, limitant les contraintes locales.

Ces alliages III-V-Bi, GaAsBi(N), sont donc intégrés dans la prospective de l'équipe, mais pourront contribuer à bien d'autres applications où les propriétés singulières de leur structure de bande et propriétés de spin électronique pourront mises à profit, dans les domaines de l'optoélectronique et de la spintronique.

A ces perspectives très ouvertes, il ne faut pas oublier de rajouter les études fondamentales sur leur épitaxie et la compréhension de leurs propriétés, qui soulèvent encore beaucoup de questions dans la communauté du domaine. Les résultats que nous avons obtenus, par l'éclairage original apporté par les caractérisations in situ que nous avons utilisées, contribuent à faire progresser ces connaissances.

## Liste des acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy (microscope à force atomique)
BEP	Beam Equivalent Pressure (valeur de pression équivalente de flux mesurée à la jauge)
BF	Bright Field (champ clair)
DF	Dark Field (champ sombre)
EELS	Spectrométrie électronique à perte d'énergie
EJM	Epitaxie par jets moléculaires
FIB	Focused Ion Beam (MEB avec un faisceau d'ions focalisés)
HR-DRX	Diffraction des Rayons X à Haute Résolution
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIC	Magnification Inferred Curvature (technique de suivi de courbure pendant l'épitaxie du LAAS MIC <sup>®</sup> )
RBS	Rutherford Backscattering (technique de rétrodiffusion Rutherford)
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction (diffraction des électrons de hautes énergies)
TEM	Transmission Electronic Microscopy (Microscopie Electronique en Transmission)





# Bibliographie

- [1] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, 2009.
- [2] S. Gehrsitz, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Köhler, et F. K. Reinhart, « Compositional dependence of the elastic constants and the lattice parameter of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  », *Physical Review B*, vol. 60, n° 16, p. 11601-11610, oct. 1999.
- [3] M. P. Polak, P. Scharoch, et R. Kudrawiec, « First-principles calculations of bismuth induced changes in the band structure of dilute Ga–V–Bi and In–V–Bi alloys: chemical trends versus experimental data », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 9, p. 094001, sept. 2015.
- [4] Y. Takehara *et al.*, « Lattice Distortion of GaAsBi Alloy Grown on GaAs by Molecular Beam Epitaxy », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 1A, p. 67-69, janv. 2006.
- [5] S. Tixier *et al.*, « Molecular beam epitaxy growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 14, p. 2245-2247, avr. 2003.
- [6] O. Delorme, L. Cerutti, E. Tournié, et J.-B. Rodriguez, « Molecular beam epitaxy and characterization of high Bi content GaSbBi alloys », *Journal of Crystal Growth*, vol. 477, p. 144-148, nov. 2017.
- [7] A. Janotti, S.-H. Wei, et S. B. Zhang, « Theoretical study of the effects of isovalent co-alloying of Bi and N in GaAs », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 11, p. 115203, févr. 2002.
- [8] Y. Zhang, A. Mascarenhas, et L.-W. Wang, « Similar and dissimilar aspects of III – V semiconductors containing Bi versus N », *Physical Review B*, vol. 71, n° 15, avr. 2005.
- [9] K. Alberi, O. D. Dubon, W. Walukiewicz, K. M. Yu, K. Bertulis, et A. Krotkus, « Valence band anticrossing in  $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$  », *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 5, p. 051909, juill. 2007.
- [10] M. Usman, C. A. Broderick, A. Lindsay, et E. P. O'Reilly, « Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs », *Physical Review B*, vol. 84, n° 24, déc. 2011.
- [11] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, et K. Oe, « Temperature Dependence of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  Band Gap Studied by Photoreflectance Spectroscopy », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, n° Part 1, No. 2A, p. 371-374, févr. 2003.
- [12] S. Imhof *et al.*, « Clustering effects in Ga(AsBi) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 13, p. 131115, mars 2010.
- [13] J. Yoshida, H. Yamamizu, T. Kita, et K. Oe, « Optical transitions in new semiconductor alloy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  with temperature-insensitive band gap », in *Conference Proceedings. 2001 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. 13th IPRM*, Nara, Japan, 2001, p. 109-112.
- [14] R. N. Kini, L. Bhusal, A. J. Ptak, R. France, et A. Mascarenhas, « Electron Hall mobility in GaAsBi », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 4, p. 043705, août 2009.
- [15] I. P. Marko *et al.*, « Optical gain in GaAsBi/GaAs quantum well diode lasers », *Scientific Reports*, vol. 6, p. 28863, juill. 2016.
- [16] X. Liu *et al.*, « Continuous wave operation of GaAsBi microdisk lasers at room temperature with large wavelengths ranging from 1.27 to 1.41  $\mu\text{m}$  », *Photon. Res., PRJ*, vol. 7, n° 5, p. 508-512, mai 2019.
- [17] H. Makhloufi, « Epitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits/boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [18] J. Occena *et al.*, « Bi-enhanced N incorporation in GaAsNBi alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 24, p. 242102, juin 2017.
- [19] J. Hwang et J. D. Phillips, « Band structure of strain-balanced GaAsBi/GaAsN superlattices on GaAs », *Physical Review B*, vol. 83, n° 19, mai 2011.

- [20] A. J. Shalindar, P. T. Webster, S. T. Schaefer, et S. R. Johnson, « InAsBi Materials », in *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier, 2018, p. 181-196.
- [21] J. Hader, S. C. Badescu, L. C. Bannow, J. V. Moloney, S. R. Johnson, et S. W. Koch, « Auger losses in dilute InAsBi », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, n° 19, p. 192106, mai 2018.
- [22] L. Zhang *et al.*, « Nanoscale distribution of Bi atoms in InP 1-x Bi x », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 1-11, sept. 2017.
- [23] K. Wang *et al.*, « InPBi Single Crystals Grown by Molecular Beam Epitaxy », *Scientific Reports*, vol. 4, n° 1, mai 2015.
- [24] O. Delorme, L. Cerutti, E. Tournié, et J.-B. Rodriguez, « In situ determination of the growth conditions of GaSbBi alloys », *Journal of Crystal Growth*, vol. 495, p. 9-13, août 2018.
- [25] M. K. Rajpalke *et al.*, « Growth and properties of GaSbBi alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 14, p. 142106, sept. 2013.
- [26] D. Utsa, R. Thangavel, et S. Dhar, « First principles study of the structural, electronic and optical properties of epitaxial GaSb<sub>1-x-y</sub>N<sub>y</sub>Bi<sub>x</sub>, lattice matched to GaSb », *Materials Research Express*, vol. 5, n° 11, p. 115901, sept. 2018.
- [27] J. Occena *et al.*, « Mapping the composition-dependence of the energy bandgap of GaAsN<sub>z</sub>Bi alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 115, n° 8, p. 082106, août 2019.
- [28] O. Delorme *et al.*, « GaSbBi/GaSb quantum well laser diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 22, p. 222106, mai 2017.
- [29] W. A. Jesser et D. Kuhlmann-Wilsdorf, « On the Theory of Interfacial Energy and Elastic Strain of Epitaxial Overgrowths in Parallel Alignment on Single Crystal Substrates », *phys. stat. sol. (b)*, vol. 19, n° 1, p. 95-105, 1967.
- [30] V. A. Shchukin et D. Bimberg, « Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces », *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, n° 4, p. 1125-1171, juill. 1999.
- [31] Y. Androussi *et al.*, « Plastic stress relaxation in highly strained In<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>As/GaAs structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 25, p. 3450-3452, juin 1995.
- [32] G. Grenet *et al.*, « Surface spinodal decomposition in low temperature Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As grown on InP (001) by molecular beam epitaxy », *Applied Surface Science*, vol. 123-124, p. 324-328, janv. 1998.
- [33] D. F. Reyes *et al.*, « Bismuth incorporation and the role of ordering in GaAsBi/GaAs structures », *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, n° 1, p. 23, 2014.
- [34] E. Luna, M. Wu, J. Puustinen, M. Guina, et A. Trampert, « Spontaneous formation of nanostructures by surface spinodal decomposition in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> epilayers », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 18, p. 185302, mai 2015.
- [35] A. Rocher, F. W. O. Da Silva, et C. Raisin, « Dislocations d'interface et défauts de volume dans l'hétérostructure GaSb/GaAs », *Revue de Physique Appliquée*, vol. 25, n° 9, p. 957-961, 1990.
- [36] Franck, « One-dimensional dislocations. I. Static theory », p.12.
- [37] J. W. Matthews et A. E. Blakeslee, « Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations », *Journal of Crystal Growth*, vol. 27, p. 118-125, déc. 1974.
- [38] D. J. Eaglesham, E. P. Kvam, D. M. Maher, C. J. Humphreys, et J. C. Bean, « Dislocation nucleation near the critical thickness in GeSi/Si strained layers », *Philosophical Magazine A*, vol. 59, n° 5, p. 1059-1073, mai 1989.
- [39] B. W. Dodson et J. Y. Tsao, « Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 17, p. 1325-1327, oct. 1987.
- [40] R. Beanland, « Multiplication of misfit dislocations in epitaxial layers », *Journal of Applied Physics*, vol. 72, n° 9, p. 4031-4035, nov. 1992.
- [41] G. Landa, R. Carles, C. Fontaine, E. Bedel, et A. Muñoz-Yagüe, « Optical determination of strains in heterostructures: GaAs/Si as an example », *Journal of Applied Physics*, vol. 66, n° 1, p. 196-200, juill. 1989.
- [42] R. T. Murray, C. J. Kiely, et M. Hopkinson, « General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 4, p. 325-330, mars 2000.

- [43] V. Swaminathan, « Effect of n- and p-Type Doping on the Microhardness of GaAs, (Al,Ga)As and Ga(As,Sb) Active Layers in 0.82 and 0.87  $\mu\text{m}$  Injection Lasers », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, n° 12, p. 2468, 1983.
- [44] R. France, C.-S. Jiang, et A. J. Ptak, « *In situ* strain relaxation comparison between GaAsBi and GaInAs grown by molecular-beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, vol. 98, n° 10, p. 101908, mars 2011.
- [45] M. Yamaguchi, C. Amano, et Y. Itoh, « Numerical analysis for high-efficiency GaAs solar cells fabricated on Si substrates », *Journal of Applied Physics*, vol. 66, n° 2, p. 915-919, juill. 1989.
- [46] V. P. LaBella, M. R. Krause, Z. Ding, et P. M. Thibado, « Arsenic-rich GaAs (0 0 1) surface structure », *Surface Science Reports*, vol. 60, n° 1-4, p. 1-53, déc. 2005.
- [47] A. Ohtake et N. Koguchi, « Two types of structures for the GaAs (001) -c(4×4) surface », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 25, p. 5193-5195, déc. 2003.
- [48] A. Duzik, J. C. Thomas, A. van der Ven, et J. M. Millunchick, « Surface reconstruction stability and configurational disorder on Bi-terminated GaAs (001) », *Physical Review B*, vol. 87, n° 3, janv. 2013.
- [49] C. B. Duke, « Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds », *Chem. Rev.*, vol. 96, n° 4, p. 1237-1260, janv. 1996.
- [50] F. Bastiman, A. G. Cullis, J. P. R. David, et S. J. Sweeney, « Bi incorporation in GaAs (100) -2×1 and 4×3 reconstructions investigated by RHEED and STM », *Journal of Crystal Growth*, vol. 341, n° 1, p. 19-23, févr. 2012.
- [51] P. Laukkanen *et al.*, « Anomalous Bismuth-Stabilized (2×1) Reconstructions on GaAs (100) and InP (100) Surfaces », *Physical Review Letters*, vol. 100, n° 8, févr. 2008.
- [52] M. Masnadi-Shirazi, D. A. Beaton, R. B. Lewis, X. Lu, et T. Tiedje, « Surface reconstructions during growth of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> alloys by molecular beam epitaxy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 338, n° 1, p. 80-84, janv. 2012.
- [53] R. F. C. Farrow, « The stabilization of metastable phases by epitaxy », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 1, n° 2, p. 222, 1983.
- [54] E. C. Young, S. Tixier, et T. Tiedje, « Bismuth surfactant growth of the dilute nitride GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> », *Journal of Crystal Growth*, vol. 279, n° 3-4, p. 316-320, juin 2005.
- [55] F. Turco et J. Massies, « Strain-induced In incorporation coefficient variation in the growth of Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub> As alloys by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 24, p. 1989-1991, déc. 1987.
- [56] V. Thierry-Mieg, F. Laruelle, et B. Etienne, « RHEED studies of Ga desorption from GaAs and of As desorption from Si-doped GaAs during growth interruption », *Journal of Crystal Growth*, vol. 127, n° 1, p. 1022-1024, févr. 1993.
- [57] C. H. Li, L. Li, D. C. Law, S. B. Visbeck, et R. F. Hicks, « Arsenic adsorption and exchange with phosphorus on indium phosphide (001) », *Physical Review B*, vol. 65, n° 20, mai 2002.
- [58] O. Dehaese, X. Wallart, O. Schuler, et F. Mollot, « As Surface Segregation during the Growth of GaInP on GaAs », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, n° Part 1, No. 11, p. 6620-6624, nov. 1997.
- [59] T. Nakai et K. Yamaguchi, « Analysis of Sb-As Surface Exchange Reaction in Molecular Beam Epitaxy of GaSb/GaAs Quantum Wells », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 6A, p. 3803-3807, juin 2005.
- [60] O. Dehaese, X. Wallart, et F. Mollot, « Kinetic model of element III segregation during molecular beam epitaxy of III-III'-V semiconductor compounds », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 1, p. 52-54, janv. 1995.
- [61] J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, et M. Van Rompay, « Surface segregation of third-column atoms in group III-V arsenide compounds: Ternary alloys and heterostructures », *Physical Review B*, vol. 40, n° 9, p. 6149-6162, sept. 1989.
- [62] R. Kaspi et K. R. Evans, « Sb-surface segregation and the control of compositional abruptness at the GaAsSbGaAs interface », *Journal of Crystal Growth*, vol. 175-176, p. 838-843, mai 1997.

- [63]X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, et M. B. Whitwick, « Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> », *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 19, p. 192110, mai 2008.
- [64]L. Wang *et al.*, « Novel Dilute Bismide, Epitaxy, Physical Properties and Device Application », *Crystals*, vol. 7, n° 3, p. 63, févr. 2017.
- [65]R. B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, et T. Tiedje, « Growth of high Bi concentration GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 8, p. 082112, août 2012.
- [66]P. D. James Speight, *Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition*. McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto, 2005.
- [67]G. J. Davies et D. Williams, « The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy | E.H.C. Parker
- [68]K. Zhang, W. Hwang, D. L. Miller, et L. W. Kapitan, « Carbon doping of GaAs and (In,Ga)As in solid source molecular beam epitaxy using carbon tetrabromide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 17, p. 2399-2401, oct. 1993.
- [69]« Épitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits-boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi ».
- [70]D. Khokhlov, *Lead chalcogenides: physics & applications*. New York: Taylor & Francis, 2003.
- [71]G. Springholz et G. Bauer, « Molecular beam epitaxy of strained PbTe/EuTe superlattices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n° 19, p. 2399-2401, mai 1993.
- [72]S. M. Newstead, R. A. A. Kubiak, et E. H. C. Parker, « On the practical applications of MBE surface phase diagrams », *Journal of Crystal Growth*, vol. 81, n° 1, p. 49-54, févr. 1987.
- [73]V. V. Preobrazhenskii, D. I. Lubyshev, K. Regiński, et J. Muszalski, « The effect of the MBE growth rate on the surface phase diagram for GaAs (001) », *Thin Solid Films*, vol. 267, n° 1, p. 51-53, oct. 1995.
- [74]M. R. Fahy *et al.*, « MBE growth of lattice-matched and mismatched films on non-(001) GaAs substrates », *Thin Solid Films*, vol. 306, n° 2, p. 192-197, sept. 1997.
- [75]M. C. Gallagher, R. H. Prince, et R. F. Willis, « On the atomic structure and electronic properties of decapped GaAs (001)(2 × 4) surfaces », *Surface Science*, vol. 275, n° 1, p. 31-40, sept. 1992.
- [76]F. Brunner, A. Knauer, T. Schenk, M. Weyers, et J.-T. Zettler, « Quantitative analysis of in situ wafer bowing measurements for III-nitride growth on sapphire », *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 10, p. 2432-2438, mai 2008.
- [77]« On the origin of the metastable & beta;-Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films | Elsevier Enhanced Reader »
- [78]J. D. Perkins *et al.*, « Nitrogen-Activated Transitions, Level Repulsion, and Band Gap Reduction in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> with x < 0.03 », *Physical Review Letters*, vol. 82, n° 16, p. 3312-3315, avr. 1999.
- [79]R. France et A. J. Ptak, « Low-misfit epilayer analyses using *in situ* wafer curvature measurements », *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 29, n° 3, p. 03C115, mai 2011.
- [80]A. ARNOULT et J. COLIN, « Method for measuring the curvature of a reflective surface and associated optical device », WO2018215507A1, 29-nov-2018.
- [81]H. Fitouri, I. Moussa, A. Rebey, et B. El Jani, « Study of GaAsBi MOVPE growth on (100) GaAs substrate under high Bi flow rate by high resolution X-ray diffraction », *Microelectronic Engineering*, vol. 88, n° 4, p. 476-479, avr. 2011.
- [82]D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2<sup>e</sup> éd. Springer US, 2009.
- [83]S. J. Pennycook *et al.*, « Scanning Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization », in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, W. Zhou et Z. L. Wang, Éd. New York, NY: Springer New York, 2006, p. 152-191.

- [84] G. W. Lorimer, « Quantitative X-ray microanalysis of thin specimens in the transmission electron microscope; a review », *Mineralogical Magazine*, vol. 51, n° 359, p. 49-60, mars 1987.
- [85] M. Mayer, « Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) », p. 26.
- [86] C. T. Foxon, J. A. Harvey, et B. A. Joyce, « The evaporation of GaAs under equilibrium and non-equilibrium conditions using a modulated beam technique », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 34, n° 10, p. 1693-1701, oct. 1973.
- [87] J. C. Garcia, C. Neri, et J. Massies, « A comparative study of the interaction kinetics of As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> molecules with Ga-rich GaAs (001) surfaces », *Journal of Crystal Growth*, vol. 98, n° 3, p. 511-518, nov. 1989.
- [88] Z. Ye *et al.*, « Thermodynamic analysis of growth of ternary III-V semiconductor materials by molecular-beam epitaxy », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, n° 1, p. 146-151, janv. 2011.
- [89] V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, O. P. Pchelyakov, et B. R. Semyagin, « Experimental determination of the incorporation factor of As<sub>4</sub> during molecular beam epitaxy of GaAs », *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202, p. 170-173, mai 1999.
- [90] A. K. Ott, S. M. Casey, et S. R. Leone, « Laser ionization mass spectrometry measurements of arsenic sticking and incorporation during GaAs(1 0 0) homoepitaxy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, n° 4, p. 326-336, nov. 1997.
- [91] E. S. Tok, J. H. Neave, J. Zhang, B. A. Joyce, et T. S. Jones, « Arsenic incorporation kinetics in GaAs(001) homoepitaxy revisited », *Surface Science*, vol. 374, n° 1-3, p. 397-405, mars 1997.
- [92] A. Suda et N. Otsuka, « Arsenic flux dependence of incorporation of excess arsenic in molecular beam epitaxy of GaAs at low temperature », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 11, p. 1529-1531, sept. 1998.
- [93] J. H. Neave, P. K. Larsen, J. F. van der Veen, P. J. Dobson, et B. A. Joyce, « Effect of arsenic species (As<sub>2</sub> OR As<sub>4</sub>) on the crystallographic and electronic structure of mbe-grown GaAs(001) reconstructed surfaces », *Surface Science*, vol. 133, n° 1, p. 267-278, oct. 1983.
- [94] J. Y. Kim, D. Bassi, et L. Jostad, « Reflection high-energy electron diffraction dynamics study of GaAs, AlAs, and Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As layer growth under As<sub>4</sub> and/or As<sub>2</sub> molecular beam species », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 20, p. 2107-2109, nov. 1990.
- [95] T. Sugaya, T. Nakagawa, Y. Sugiyama, Yasuhiko Tanuma, et K. Yonei, « Effects of As<sub>2</sub> flux for fabrication of GaAs/AlGaAs quantum wires on V-grooved substrates in molecular beam epitaxy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 186, n° 1, p. 27-32, mars 1998.
- [96] H. Künzel, « Molecular beam epitaxy of III-V compounds », *Physica B+C*, vol. 129, n° 1-3, p. 66-80, mars 1985.
- [97] M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, et K. Oe, « Metastable GaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 10B, p. L1235, oct. 2003.
- [98] G. Vardar, S. W. Paleg, M. V. Warren, M. Kang, S. Jeon, et R. S. Goldman, « Mechanisms of droplet formation and Bi incorporation during molecular beam epitaxy of GaAsBi », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 4, p. 042106, janv. 2013.
- [99] R. D. Richards *et al.*, « Molecular beam epitaxy growth of GaAsBi using As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> », *Journal of Crystal Growth*, vol. 390, p. 120-124, mars 2014.
- [100] S. Tixier, M. Adamczyk, E. C. Young, J. H. Schmid, et T. Tiedje, « Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth », *Journal of Crystal Growth*, vol. 251, n° 1-4, p. 449-454, avr. 2003.
- [101] M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, et R. M. Tromp, « Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001) », *Physical Review B*, vol. 42, n° 18, p. 11682-11689, déc. 1990.
- [102] J. Massies, N. Grandjean, et V. H. Etgens, « Surfactant mediated epitaxial growth of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As on GaAs (001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 1, p. 99-101, juill. 1992.

- [103] R. R. Wixom, L. W. Rieth, et G. B. Stringfellow, « Sb and Bi surfactant effects on homo-epitaxy of GaAs on (001) patterned substrates », *Journal of Crystal Growth*, vol. 265, n° 3, p. 367-374, mai 2004.
- [104] W. L. Sarney, S. P. Svensson, E. M. Anderson, A. M. Lundquist, C. Pearson, et J. M. Millunchick, « The influence of growth temperature on Sb incorporation in InAsSb, and the temperature-dependent impact of Bi surfactants », *Journal of Crystal Growth*, vol. 406, p. 8-11, nov. 2014.
- [105] N. Grandjean et J. Massies, « Epitaxial growth of highly strained  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  on GaAs (001): the role of surface diffusion length », *Journal of Crystal Growth*, vol. 134, n° 1, p. 51-62, nov. 1993.
- [106] J. Massies et N. Grandjean, « Surfactant effect on the surface diffusion length in epitaxial growth », *Physical Review B*, vol. 48, n° 11, p. 8502-8505, sept. 1993.
- [107] T. B. O. Rockett *et al.*, « Influence of growth conditions on the structural and optoelectronic quality of GaAsBi », *Journal of Crystal Growth*, vol. 477, p. 139-143, nov. 2017.
- [108] T. Hayakawa, M. Morishima, et S. Chen, « Surface reconstruction limited mechanism of molecular-beam epitaxial growth of AlGaAs on (111)B face », *Applied Physics Letters*, vol. 59, n° 25, p. 3321-3323, déc. 1991.
- [109] L. H. Li, G. Patriarche, E. H. Linfield, S. P. Khanna, et A. G. Davies, « Effects of using As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> on the optical properties of InGaAs quantum rods grown by molecular beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n° 10, p. 103522, nov. 2010.
- [110] A. J. Ptak *et al.*, « Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 338, n° 1, p. 107-110, janv. 2012.
- [111] J. Steele *et al.*, « Mechanism of periodic height variations along self-aligned VLS-grown planar nanostructures », *Nanoscale*, vol. 7, nov. 2015.
- [112] O. Delorme, L. Cerutti, E. Tournié, et J.-B. Rodriguez, « In situ determination of the optimized growth conditions of GaSbBi alloys », 2019.
- [113] V. Shchukin, N. N. Ledentsov, et D. Bimberg, *Epitaxy of Nanostructures*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
- [114] H. Makhloufi *et al.*, « Molecular beam epitaxy and properties of GaAsBi/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy: effect of thermal annealing », *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, n° 1, p. 123, mars 2014.

**Titre :** Incorporation du bismuth dans GaAs – Compréhension et maîtrise par couplage de mesures en temps réel de courbure et diffraction électronique

**Résumé :** Ces dernières années, de nombreux efforts ont été fait pour étendre la gamme des dispositifs dans l'infrarouge. La filière GaAs est une des premières en lice, permettant facilement d'atteindre ces longueurs d'ondes, grâce à la formation de ternaires ou quaternaires associés. Dans ce cadre, l'étude des nouveaux alliages III-V comme le GaAsBi est particulièrement intéressante, grâce notamment à sa grande ingénierie de structure de bande, et de son splitting spin orbit. Il est également possible de le faire croître pseudomorphiquement, c'est-à-dire en accord de maille avec d'autres matériaux III-V. Son développement est donc très important et prometteur notamment pour des applications telles que les cellules solaires à 1eV, les photocathodes à 1,3 $\mu$ m ou encore les matériaux thermoélectriques ou la spintronique. Cependant, la croissance de ce ternaire représente un challenge dans son élaboration, et ses propriétés sont encore mal connues. En épitaxie par jets moléculaires, il est possible de contrôler avec précision tous les différents paramètres de croissance et ainsi maîtriser avec une grande précision la structure (paramètres de la couche) et les propriétés du matériau. L'ajout d'outils de mesure in-situ couplés à notre bâti nous a également permis d'avoir des informations précieuses sur le matériau et de pouvoir agir rétroactivement sur la croissance en cours. Ainsi, une étude poussée sur l'élaboration de cet alliage et de ses paramètres de croissance a permis de mettre en avant les différents mécanismes de croissances mis en jeu, ainsi que d'explorer une partie des propriétés de cet alliage, très dépendant de l'épaisseur et de la concentration en bismuth de la couche. L'association du suivi de la courbure, couplé à la diffraction électronique en incidence rasante et à la visualisation de la rugosité de surface nous a permis d'obtenir des résultats significatifs et originaux. De plus, des techniques de diffraction de rayons X, photoluminescence, spectroscopie Raman, effet Hall et microscopie électronique en transmission ont également été utilisées pour étudier les propriétés structurales, optiques et électroniques de ce nouvel alliage.

**Mots clés :** Epitaxie, semiconducteurs III-V, bismures dilués, mécanismes de croissance

**Title :** Bismuth incorporation into GaAs – Understanding and control with real time coupling curvature measurement and electronic diffraction

**Summary :** Research has been needed in large infrared devices, especially around 1.3 $\mu$ m in GaAs field. GaAsBi and derived alloys offer a large band structure engineering, make them a good candidate for 1eV solar cells, 1.3 $\mu$ m photocathodes or thermoelectric materials and spintronic. Though, the epitaxy of those III-V alloys is a challenge. In fact, they have a high lattice mismatch and bismuth incorporation is proved highly dependant of the growth conditions. First, we will present the context of our study : we will detail their required properties for applications, and place ourselves among literature. We will also describe the exploited techniques. Precise growth parameters can be selected by molecular beam epitaxy and they determine the structural characteristics of our material. We also have an original technique of real time coupling curvature measurement exploited with synchronized electronic diffraction. Bismuth incorporation study was made with those informations, obtained by varying growth conditions. Ex-situ techniques as X-Rays diffraction, Raman spectroscopy, Hall effect and Transmission Electronic Microscopy were also used to confirm our original results. Then, we explained the different experimental studies we made on growth and characterisation of those alloys. We pointed out a change in surface reconstruction during the growth, from the (1x3) reconstruction to the (2x1). We started to study the bismuth incorporation for the 2 surface reconstructions during growth, varying growth conditions : substrate temperature and elements fluxes. We exhibit a higher incorporation with the (1x3) reconstruction, and increasing for higher V/III flux ratio. Those conditions gave us growing GaAsBi layers with 2 different bismuth concentration. Then, we demonstrated the thermal activation of surface reconstruction transition, with the apparition of a surface stress, increasing with V/III ratios. Thirdly, we also validate our results on bismuth content by comparing their values with X ray diffraction. We applied this technique to elaborate (Ga)AlAsBi layers. We proved that optimize growth conditions are different from those found for GaAsBi. We obtained content layers up to 3% of aluminium. Thanks to his work, we obtained a comprehensive knowledge of bismuth incorporation in GaAs, and we developed it to consider further perspective for GaAsBi.

**Keywords :** Epitaxy, III-V semiconductors, dilute bismide, growth mechanisms, bismides