

Contribution à l'étude de l'épitaxie par jets moléculaires à grande échelle de semi-conducteurs phosphorés

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Sébastien DHELLEMMES

Soutenue le 4 juillet 2006

Composition du jury :

Président : Pr R. Fauquembergue

Rapporteurs : Dr J. Massies

Dr J.-C. Harmand

Examineurs : Dr X. Marcadet

Dr C. Chaix

Directeur de thèse : Dr F. Mollot

Codirecteur de thèse : Dr X. Wallart

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, laboratoire dirigé par Monsieur Alain Cappy. Je le remercie de m'y avoir accueilli et de m'avoir permis d'y préparer ce travail. Je remercie aussi le Centre National de la Recherche Scientifique et la Région Nord-Pas-de-Calais pour leur soutien financier.

C'est Monsieur Francis Mollot qui a assuré l'encadrement de ce travail et je lui suis extrêmement reconnaissant. Ses qualités scientifiques ont été louées par nombre de mes prédécesseurs et la littérature à ce sujet est éloquente. Il a su par ailleurs faire usage à mon égard d'un subtil mélange de patience, de compréhension, de pédagogie et d'exigence. L'honnêteté intellectuelle m'oblige également à mentionner une qualité appréciable chez un directeur de thèse, quoi que discrète dans la plupart des publications scientifiques : l'humour. Un exemple parmi d'autres est l'exposition de photos subtilement légendées de son bureau, attrait majeur qui lui vaudrait les 3 étoiles au guide touristique de l'IEMN (si toutefois un tel guide existait) et qui, je l'avoue, a pu constituer au cours de l'une ou l'autre réunion quelque motif de distraction.

J'adresse des remerciements non moins chaleureux à Monsieur Xavier Wallart qui a co-encadré mon travail. Là encore, sa grande maîtrise de l'épitaxie, sa pédagogie, sa patience et ses précieux conseils ont largement contribué à ce travail.

J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur Renaud Fauquembergue, Professeur à l'université de Lille 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je suis reconnaissant envers Messieurs Jean Massies, directeur de recherche au CRHEA, et Jean-Christophe Harmand, directeur de recherche au LPN, pour avoir accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Madame Catherine Chaix, ingénieur de recherche à RIBER, et à Monsieur Xavier Marcadet, ingénieur de recherche à THALES (Alcatel-Thales III-V Lab), pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Je remercie Sylvie Godey, avec qui j'ai travaillé en permanence sur le bâti Riber 49. Cette collaboration fut tout à la fois fructueuse et sympathique, grâce à son calme, à sa patience et à sa bonne humeur. Ce travail en parfaite harmonie (de mon point de vue) m'a énormément appris et ce travail lui doit beaucoup. En outre, sa relecture attentionnée du présent manuscrit

a permis entre autres d'éviter quelques « ch'timicisms »¹. Ce fut donc un plaisir que de travailler avec Sylvie.

Mes remerciements s'adressent également à Arnaud Wilk, pour ses conseils et explications multiples sur le « 49 ».

Je remercie Christophe Coinon, qui m'a permis de me « faire les dents » (au sens figuré s'entend²) sur l'épitaxie à sources gazeuses, et sur plusieurs techniques de caractérisation (effet Hall, diffraction de rayons X) en démontrant qu'épitaxie pouvait rimer avec bonne humeur. Le remplacement de mon disque dur défaillant en pleine période de rédaction doit aussi beaucoup à sa maîtrise de l'informatique et des processus de commande. Je remercie également Dominique Vignaud pour l'initiation à la photoluminescence qu'il m'a prodiguée et bien d'autres conseils, Mohammed Zaknoute pour la réalisation et de la caractérisation des diodes, Jean-Louis Codron pour son aide et son expérience maintes fois sollicitée.

Je remercie Catherine Priester, théoricienne hors pair, pour ses nombreux éclaircissements et explications, et pour son enthousiasme à apporter de l'aide, et Jean-Michel Droulez pour m'avoir permis de réaliser des calculs sur la station ISEN-LCI, et d'en avoir patiemment expliqué les rouages au windowsien invétéré que je suis.

Je remercie Véronique Gysemergh d'avoir régulièrement déniché des publications en tous genres dans des délais très compétitifs, ainsi que Marie-Bénédicte Dernoncourt pour son aide et son efficacité dans toutes sortes de tâches plus annexes mais néanmoins capitales.

Un merci tout particulier pour sa disponibilité, son sens du service sans faille et sa bonne humeur légendaire à Pierre Armand, en lui souhaitant une bonne retraite.

Je remercie tous ceux que j'ai injustement oubliés dans cette rubrique et qui m'ont aidé au cours de ce travail. Je remercie également les lecteurs qui liront cette rubrique jusqu'au bout, malgré des phrases débutant presque toutes par la même formule.

Je terminerai en rendant hommage à l'« amicale du bureau 103 ». Je remercie donc Ludovic Desplanque, Thomas Gehin et Eric Lefebvre qui m'y ont accueilli et avec qui j'ai passé des moments fort sympathiques, des discussions plus ou moins scientifiques aux calembours douteux, sans oublier les séquences culinaires. Mais le bureau 103 est une institution en mouvement et renouvellement, et suite à un mercato animé, je me suis retrouvé, pour achever ce manuscrit, en compagnie d'Alexandre Beck et de Sophie Barbet, dans une ambiance toujours excellente.

¹ Je fais allusion à quelques tournures littéraires typiques du Nord de la France.

² Même si nous verrons plus loin que les dents (et le dentifrice) contiennent du phosphore...

A ma famille.

TABLE DES MATIERES

Introduction	5
---------------------	----------

Chapitre I L'épitaxie par jets moléculaires : concilier phosphore et production	9
--	----------

1. Le phosphore	11
A. Histoire du phosphore	11
B. Le phosphore dans la nature	12
C. Préparation et utilisation du phosphore	14
D. Les formes allotropiques du phosphore	14
a) Phosphore blanc	15
b) Phosphore rouge	16
c) Phosphore noir	17
d) Phosphore liquide et gazeux	18
E. Les composés du phosphore	18
2. Phosphore et épitaxie : retour aux sources	21
A. Principe de l'épitaxie par jets moléculaires	21
B. Quid du phosphore ?	23
C. Sources à décomposition de GaP ou InP	24
D. Sources gazeuses	27
E. Sources solides à base de phosphore élémentaire	29
3. Les bâtis d'épitaxie industriels	32
A. Quels défis pour la production de masse ?	32
B. La production d'arséniures	34
C. La question des phosphures	35
4. Conclusion et objectifs de ce travail	37
5. Bibliographie	38

Chapitre II Etude du comportement du bâti sur quelques aspects sensibles de la réalisation de couches pour composants micro et optoélectroniques	41
---	-----------

1. Le bâti Riber	49
A. Le système global	43
B. Les cellules	45
C. Le pompage et les équipements du bâti	48
2. Caractérisation des interfaces As-P	49
A. Problématique des interfaces	49
a) Les commutations d'éléments III	50
b) Les commutations d'éléments V	50
B. Mesures de décroissance des flux d'éléments V	52
C. Etude de couches HEMT GaInP/InGaAs/GaAs	56
a) Etude de la structure HEMT GaInP/InGaAs	57
b) Rôle de l'habillage	60
c) Etude des interfaces	63
D. Etude des couches HEMT GaInP/GaAs	64
a) Optimisation de la structure	64
b) Variation du délai de commutation	68
c) Variation du temps de pompage de l'As	73
d) Variation du temps d'exposition au phosphore	75
e) Autres procédés de commutation ou d'habillage	77
f) Discussion des résultats : différents types d'interface	79

E.	Illustration de la qualité des interfaces par la réalisation d'une structure laser	82
a)	Etude du quaternaire GaInAsP	84
b)	Etude du ternaire InAsP	85
c)	Conclusion	87
F.	Conclusion sur les interfaces	88
3.	Etude du dopage carbone au CBr₄	89
A.	Contexte : les sources de dopage « p » au carbone	89
B.	Description de la source de CBr ₄ du bâti Riber 49	91
C.	Influence des paramètres de croissance sur le dopage	93
a)	Variation du flux de CBr ₄ et du flux d'arsenic	93
b)	Variation de la température de croissance	96
c)	Comparaison avec le dopage au béryllium	99
D.	Réalisation de diodes pour TBH	101
E.	Conclusion	103
4.	Bibliographie	105
Chapitre III	Modélisation du flux des cellules d'épitaxie	109
1.	Le choix du modèle de simulation	111
A.	Objectifs et principe du calcul	111
B.	Représentation géométrique des cellules	112
C.	Le calcul par intégrations	115
a)	Principe du calcul	115
b)	Calcul du flux d'un élément de surface à un autre	116
c)	Le programme	117
D.	Le modèle Monte-Carlo	118
a)	Principe général et paramètres	118
b)	Représentation du flux sur le plateau	121
c)	Quelle unité pour le flux ?	123
d)	La question du bruit	125
2.	Etude des cellules verticales	127
A.	Cellules cylindriques	127
B.	Cellules coniques	130
a)	Etude de l'influence de l'angle du cône à hauteur de cellule constante	131
b)	Etude à surface de source constante	135
c)	Etude à rayon de sortie constant	136
C.	Cellules à insert	137
D.	Comparaison entre cellules à insert et cellules coniques	142
E.	Conclusion	145
3.	Etude des cellules inclinées	146
A.	Cellules cylindriques	146
B.	Cellules coniques	151
a)	Distribution du flux pour une cellule conique	151
b)	Etude de l'influence de l'angle du cône	153
C.	Cellules à insert	156
D.	Comparaisons entre cellules à insert et cellules coniques « virtuelles »	160
E.	Conclusion	162
4.	Bibliographie	164
Conclusion		167
Annexe : présentation du programme de calculs des flux		171
A.	Point de départ de la particule sur la source	172
B.	Trajectoire dans la cellule	173
C.	Trajectoire dans le bâti	176
D.	Calcul des directions	177

Introduction

La possibilité de réaliser des hétérostructures mettant à profit les effets de confinement quantique a largement contribué à l'essor des matériaux semi-conducteurs de type III-V. Ces derniers trouvent de nombreuses applications dans les technologies de la communication et sont aujourd'hui largement répandus dans la microélectronique hyperfréquences et les applications laser, notamment pour les télécommunications.

L'augmentation constante des débits de communication stimule la montée en fréquence des composants. Cela attise l'intérêt pour les matériaux contenant du phosphore, tels que l'InP ou ses alliages (GaInP, InAsP, GaInAsP).

Deux techniques de croissance de cristaux semi-conducteurs se partagent actuellement le terrain. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une méthode de croissance en ultravide basée sur la réaction de flux moléculaires sur un substrat, permettant l'empilement de couches dont l'épaisseur peut varier du nanomètre à quelques microns. Face à elle, le dépôt chimique en phase vapeur à base d'organométalliques (MOCVD) fait réagir sur un substrat des flux à plus haute pression en régime d'écoulement visqueux.

La MOCVD a pu intégrer des sources de phosphore à base de phosphine ou de triéthylphosphore. En revanche, l'application de l'EJM à l'épitaxie des phosphures s'est heurtée aux difficultés posées par les différentes formes allotropiques du phosphore. La génération d'un flux stable et reproductible à partir de sources solides s'est avérée délicate : les sources employant du phosphore rouge s'épuisent rapidement, tandis que l'utilisation du phosphore blanc est rendue complexe par son inflammabilité. La solution des sources gazeuses à base d'hydrures a donné satisfaction au point de vue de la stabilité et de la reproductibilité. Cependant, la haute toxicité de l'arsine et de la phosphine exige un environnement sécurisé et les volumes de gaz employés nécessitent un dispositif de pompage ultravide et de retraitement adéquat. L'obtention de flux de phosphore stables et reproductibles dans des conditions de sécurité et environnementales acceptables est donc problématique.

Le passage au stade de la production industrielle s'est par ailleurs accompagné de nombreux défis et d'exigences accrues : reproductibilité, uniformité, mais aussi sécurité et maîtrise des coûts, le tout avec des machines d'épitaxie de plus grand volume. Si l'EJM a pu faire sa place comme méthode de croissance industrielle dans le cas des arséniures, le problème de la

cohabitation des sources de phosphore et d'arsenic la pénalise en ce qui concerne l'épithaxie des phosphures. La technique de dépôt chimique en phase vapeur à base d'organométallique a conquis une position dominante, du fait de la maîtrise des sources d'éléments V. Alcatel a certes choisi l'EJM à sources gazeuses pour des composés phosphorés dans le cadre d'une production de composants à forte valeur ajoutée. Mais pour les productions de plus gros volumes, la solution des sources gazeuses pour l'EJM est fortement compromise par la problématique du pompage ultravide de l'hydrogène dégagé par l'arsine et par la phosphine, particulièrement contraignante pour des réacteurs de grand volume dans un contexte de production de masse. Seules les sources solides permettent l'utilisation de systèmes de pompage habituellement employés en EJM sans poser les problèmes environnementaux liés aux hydrures.

C'est dans ce contexte qu'est né le laboratoire commun P-Taxy entre la société RIBER, constructeur de systèmes d'EJM, et l'IEMN, laboratoire de recherche académique. L'objectif est de démontrer l'aptitude de l'épithaxie par jets moléculaires pour la production au niveau industriel de matériaux phosphorés. Un bâti d'EJM de taille industrielle, muni d'une source de phosphore solide, a été installé à l'IEMN.

Le fonctionnement du laboratoire commun implique des contraintes en ce qui concerne la disponibilité du bâti. Des choix parmi les différents aspects à aborder ont donc été nécessaires. La question primordiale de l'uniformité des flux et de la température sur le plateau porte-substrats n'a ainsi pas été traitée au cours de ce travail mais elle a fait l'objet de travaux de la part de RIBER, par l'intermédiaire d'Arnaud Wilk. Nous avons en revanche abordé la thématique des interfaces, et celle du dopage au carbone. Par ailleurs, suite à l'implantation d'une cellule à insert, nous avons également été amenés à aborder la question de l'uniformité des flux d'éléments III sous l'angle de la simulation.

Le mémoire s'articule en trois chapitres.

Le premier propose une description de l'élément phosphore et de ses différentes formes allotropiques. La présentation de l'épithaxie par jets moléculaires est ensuite abordée, avec une description des divers types de sources de phosphore utilisées. Le chapitre se termine par l'émergence des bâtis d'épithaxie de grande taille, en vue d'applications industrielles, d'abord pour les arséniures puis, plus récemment, dans le cas des phosphures.

Le deuxième chapitre est consacré à des aspects expérimentaux de l'EJM à grande échelle, particulièrement importants pour la réalisation de structures pour composants micro et

optoélectroniques, notamment les transistors bipolaires à hétérojonction (TBH). Il débute par une description du bâti Riber 49 utilisé dans le cadre de ce travail. L'aspect fondamental des interfaces phosphures sur arséniures est ensuite investigué, avec notamment l'étude de l'effet mémoire de l'arsenic qui s'avère crucial dans un tel réacteur. Le dopage « p » au carbone par CBr_4 est également étudié, en vue de résoudre les problèmes de diffusion du béryllium couramment employé pour ce type de dopage. Le carbone doit permettre le fort dopage « p » de la base des TBH.

Dans le troisième chapitre, une étude par simulations de type Monte-Carlo est menée pour étudier l'uniformité du flux de différents types de cellules d'EJM sur des plateaux de larges dimensions, et pour connaître l'évolution du flux en fonction du niveau de remplissage des cellules. Cette problématique est particulièrement importante avec des bâtis (et des plateaux porte-substrats) de grande taille, alors que les exigences de stabilité et reproductibilité des flux sont accrues. L'influence des paramètres géométriques et la possibilité de l'ajout d'un insert pour améliorer la stabilité du flux sont abordées.

Chapitre I L'épitanie par jets moléculaires : concilier phosphore et production

Dans ce chapitre, nous allons aborder les différents aspects de l'épitanie de composés phosphorés en bâti industriel. Une description de l'élément phosphore et de ses différentes formes permettra de mieux exposer la question de son utilisation en épitanie. Le problème posé par les sources de phosphore sera abordé, et les divers types de sources de phosphore seront présentés. Nous évoquerons ensuite l'émergence de bâtis de grande taille, en vue d'applications industrielles. Nous présenterons enfin les objectifs du présent travail.

1. Le phosphore

Quinzième élément de la classification périodique selon Mendeleïev, le phosphore se présente sous des formes fort différentes. Connu pour ses propriétés lumineuses et son inflammabilité, il est utilisé dans l'industrie mais constitue également un élément essentiel à la vie. Son usage dans les engrais est d'ailleurs largement répandu.

Nous allons débiter cette présentation par l'aspect historique de la découverte du phosphore, avant d'évoquer sa présence dans la nature puis son utilisation. Nous en présenterons ensuite les différentes formes allotropiques et terminerons par les composés du phosphore.

A. Histoire du phosphore

Vraisemblablement identifié dès le XII^{ème} siècle par l'alchimiste arabe Rachid el Bechil, sa découverte, accidentelle, est attribuée à Hennig Brand en 1669 en Allemagne. Il cherchait à extraire la pierre philosophale de l'urine humaine. Après évaporation et distillation répétées d'une grande quantité d'urine, il a chauffé le mélange obtenu pendant des heures dans une cornue en pierre. Des nuages blancs se sont dégagés, et une substance solide s'est déposée sur la pierre. Le matériau obtenu luisait dans l'obscurité et brûlait en produisant une lumière éclatante.

Brand a tenu sa découverte secrète et a vendu son invention, notamment à Kraft qui en a dévoilé quelques aspects, permettant à Robert Boyle et à Johann Kunckel de parvenir à la fabrication de cette matière [1]. De ce fait, Kunckel a longtemps été considéré comme le découvreur. Les propriétés lumineuses du matériau l'ont amené à lui donner le nom de phosphore, du grec phos (lumière) et phoros (porteur), pour porteur de lumière.

L'assistant de Boyle, Godfrey Hankurtz, était apothicaire à Londres et connaissait donc le mode de préparation du phosphore. Bien avant la publication de ce mode opératoire, il en vendait à toute l'Europe ce qui engendra l'appellation de phosphore d'Angleterre.

Vers 1690, Boyle a amélioré le procédé en ajoutant du silicate permettant d'isoler le phosphore plus facilement, principe toujours utilisé actuellement.

En 1743, Margraf a établi un procédé moins long et de meilleur rendement. Le phosphore est alors obtenu par réduction de l'acide phosphorique de l'urine par combustion avec un corps réducteur tel que le chlorure de plomb, puis par distillation du mélange chauffé et agité.

En 1774, Gahn identifie la présence d'acide phosphorique dans les os, ce qui permet à Carl Wilhelm Scheele de mettre au point un procédé de fabrication portant son nom, à partir d'os d'animaux, procédé modifié par Fourcroy et Vauquelin en 1797.

En 1838, le phosphore commence à être préparé industriellement.

Les premières allumettes utilisaient du phosphore blanc, dont la toxicité posait bien des problèmes, comme des empoisonnements, accidentels ou non ; en outre, les ouvriers des fabriques d'allumettes étaient sujets, par inhalation des vapeurs de phosphore, à la nécrose des os de la mâchoire, dite « nécrose phosphorée ». On raconte qu'une femme tenta d'empoisonner son mari avec du phosphore blanc, mais celui-ci s'en aperçut à cause de la lumière émise par son ragoût.

Au début du XIX^{ème} siècle, la découverte par Schroetter du phosphore rouge, moins toxique et ininflammable, constitua une alternative plus sûre pour la fabrication des allumettes. En 1856, la société française Coignet achète le brevet Landstrom des allumettes dites suédoises, constituées de chlorate de potasse sur les têtes et de phosphore rouge collé sur le frottoir. Ces allumettes sont aussi appelées « de sûreté » puisqu'il faut disposer à la fois du frottoir et de l'allumette.

De nos jours, l'utilisation du phosphore en industrie ne se limite pas à la fabrication des allumettes, mais intervient dans des domaines assez variés, allant de l'alimentation à la pyrotechnie, même si les quantités employées ne sont pas phénoménales. Avant de présenter ces diverses applications, nous allons aborder le cycle du phosphore et sa présence dans les règnes minéral, végétal et animal.

B. Le phosphore dans la nature

Le phosphore est très présent dans le règne minéral, et constitue par importance le 11^{ème} élément de l'écorce terrestre. On le rencontre jusqu'à la profondeur de 16 km.

Il se présente la plupart du temps sous forme de phosphates minéraux : phosphates et fluorophosphates d'aluminium, de fer et de manganèse, de terres rares, uranifères, de plomb

et, plus généralement, de phosphates calcaires (les apatites, notamment fluorapatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). On trouve des gisements de phosphates aux USA, en Russie, en Chine, en Amérique latine, en Afrique, en Australie et au Proche-Orient.

Les phosphates ont longtemps rendu inutilisables les minerais de fer les contenant, jusqu'à ce que Thomas et Gilchrist mettent au point le traitement de ces minerais au Bessemer basique permettant l'élimination du phosphore.

Le phosphore est également présent dans les sols sous forme de sels minéraux ou de combinaisons azotées.

Le phosphore joue un rôle vital dans le développement des plantes, et peut être puisé sous forme de phosphates (phosphate de chaux) ou sous forme de combinaisons organiques (phosphatides, directement assimilables). Le phosphore entre particulièrement dans la composition des graines qui contiennent environ un quart de phosphore (notamment sous forme de phytine).

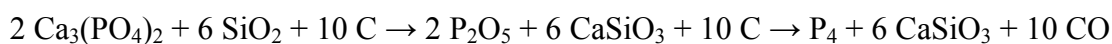
Enfin, le phosphore est un élément d'une importance toute particulière dans le règne animal. Les os et les dents renferment une forte proportion de phosphore, les phosphates tricalciques constituant 60% des os et 67% de l'ivoire. En particulier, les phosphates trimétalliques $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ forment avec le carbonate de chaux la partie résistante du squelette. Il joue de plus un rôle clé dans le transport de l'énergie, sous forme d'ATP (acide adénosine triphosphorique). Il forme, avec le désoxyribose, le squelette de la molécule d'ADN (acide désoxyribonucléique). Il est présent dans le sang (plasma sanguin et globules), sous forme de phosphates ou de matière organique, et bien entendu dans l'urine, cette dernière substance ayant permis sa découverte.

Du règne animal, le phosphore retourne finalement au règne minéral. Les accumulations de déjections et de cadavres d'oiseaux de mer peuvent notamment renfermer des quantités considérables de phosphore. Un exemple en est le guano, si cher au capitaine Haddock [2].

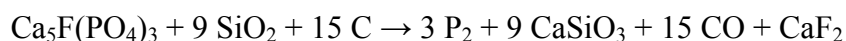
C. Préparation et utilisation du phosphore

Le phosphore élémentaire peut être préparé par réduction de n'importe quel composé le contenant. Obtenu initialement à partir de l'urine, il a longtemps été préparé à partir d'os. La préparation comportait alors une succession de traitements à l'acide, de dessèchements, et se terminait par distillation et chauffage.

L'invention du four électrique a permis de généraliser la préparation industrielle du phosphore. Il est maintenant obtenu par réduction de phosphates à l'aide de charbon et de gravier dans un four électrique à une température de réaction de 1450°C. La silice transforme le phosphate en anhydride phosphorique P_2O_5 , ce dernier étant immédiatement réduit par le carbone.



On peut encore chauffer de la fluorapatite avec du coke et du gravier :



Le phosphore blanc ainsi obtenu est chauffé lentement jusqu'à 275°C pour être transformé en phosphore rouge, puis il est lentement refroidi.

La production mondiale de phosphore est de l'ordre de 1,3 Mt/an.

Le phosphore sert aux alliages tels que l'acier et le bronze. Il est bien entendu utilisé pour la fabrication d'allumettes, ainsi que dans le domaine de la pyrotechnie. Le phosphore est par ailleurs utilisé dans le dentifrice comme agent polisseur, mais aussi pour l'apport du fluor ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$). Il est présent dans des additifs alimentaires pour son effet stabilisateur ou comme agent acidifiant dans les boissons gazeuses. L'acide phosphorique sert de détartrant d'appareils sanitaires et ménagers.

Enfin, le phosphore est largement utilisé dans les engrais phosphatés, en raison de son importance toute particulière pour le développement des plantes.

D. Les formes allotropiques du phosphore

Le phosphore se présente sous 3 formes cristallines bien connues : blanc, noir et rouge, les formes rouges et noires étant presque identiques [3].

a) Phosphore blanc

Le phosphore blanc, ou phosphore ordinaire, est obtenu lorsque la vapeur est condensée à l'état liquide et que le liquide est ensuite solidifié. Il se présente à température ambiante sous la forme d'un solide mou, flexible et transparent. Une teinte ambrée indique la présence de phosphore rouge. Exposé à la lumière, il se transforme en une masse blanche et opaque en dégageant une odeur alliée due à son oxydation (dégagement d'ozone).

Sa masse volumique est de $1,83 \text{ g/cm}^3$ et ses températures normales de fusion et d'ébullition sont respectivement de $44,1^\circ\text{C}$ et 280°C . Sa pression de vapeur saturante est de 0,181 Torr à température ambiante.

Il est insoluble dans l'eau comme dans d'autres solvants polaires, mais soluble dans les solvants non polaires comme le chlorure de soufre ou le sulfure de carbone.

Corps métastable, à la lumière et sous l'action de la chaleur il se transforme en phosphore rouge.

Exposé à l'air, il brûle spontanément à 40°C (mais il peut être conservé dans l'eau) et s'oxyde lentement à la température ambiante en émettant une lumière bleuâtre (phosphorescence). Le phénomène de phosphorescence se produit entre deux pressions limites en oxygène et correspond à l'oxydation de composés oxygénés du phosphore. Il y a alors ionisation de l'air et production d'ozone.

C'est la forme solide la plus commune, la plus réactive et aussi la plus toxique du phosphore élémentaire. Il provoque la nécrose des os et ses brûlures sont excessivement difficiles à cicatriser. Le phosphore est un poison violent qui va prendre la place de l'oxygène dans le sang. Enfin, le phosphore blanc et les fumées dégagées lorsqu'il brûle (P_2O_5) sont extrêmement toxiques.

On connaît deux variétés de phosphore blanc.

La variété « haute température », dite P_α ou P_I , est obtenue dans des préparations industrielles.

Le phosphore P_α cristallise dans le système cubique avec une cellule unité de grande dimension contenant 58 molécules P_4 telles que celle représentée par la figure I-1.

Le squelette tétraédrique est covalent (liaisons fortes) tandis que les liaisons entre chaque squelette sont de type Van der Waals (liaisons faibles). Ces liaisons faibles se trouvent alors dans les 3 directions de l'espace et font que le phosphore se coupe au couteau et s'enflamme à l'air.

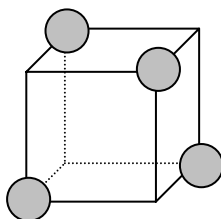


Figure I-1 : structure tétraédrique du phosphore blanc

Une seconde variété de phosphore blanc, la variété « basse température » (P_B ou P_{II}), est obtenue par refroidissement de la forme α à $-76,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une pression de 1 atmosphère. Le phosphore P_B cristallise dans le système hexagonal.

b) Phosphore rouge

Le phosphore rouge est obtenu à partir du phosphore blanc soit par chauffage vers 260°C en système fermé, soit par l'action de la lumière solaire ; la réaction est catalysée par la présence d'iode. C'est précisément l'action de la lumière qui a permis sa découverte au début du XIX^{ème} siècle.

On en connaît plusieurs variétés, les propriétés dépendant de la durée et de la température maximale du chauffage. Le phosphore rouge serait un mélange de plusieurs variétés allotropiques. Appelé improprement phosphore amorphe, différentes formes et structures cristallines ont été identifiées.

On peut citer par exemple le phosphore d'Hittorf proche du violet (appelé aussi phosphore métallique N ou P_{III}), qui cristallise dans le système rhomboédrique, ou le phosphore pyromorphique, de densité plus élevée.

Les propriétés du phosphore rouge sont fort différentes de celles du phosphore blanc, à telle point qu'il aurait pu passer pour un élément différent lors de sa découverte. Le phosphore rouge est stable dans les conditions ordinaires et ne s'enflamme que vers $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; beaucoup moins réactif chimiquement que le phosphore blanc, il ne montre pas de chimioluminescence, il est peu ou pas soluble dans les solvants usuels et n'est pas toxique. Il peut se conserver indéfiniment, contrairement au phosphore blanc.

Sa masse volumique varie entre $2,0$ et $2,4\text{ g/cm}^3$ et sa température de fusion entre 585 et $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il se sublime à $417\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le phosphore rouge est un semi-conducteur à large bande interdite ($2,5 - 3\text{ eV}$) [4].

Le seul procédé permettant de revenir au phosphore blanc consiste en une vaporisation puis condensation. Aucune variété de phosphore rouge exempte de traces de phosphore blanc n'émet de vapeur en dessous de 200°C.

c) Phosphore noir

Découvert par Bridgman, le phosphore noir, ou phosphore métallique β ou P_{IV} , existe sous une forme cristalline de masse volumique élevée (2,69 g/cm³) et sous une variété amorphe intermédiaire (2,25 g/cm³). Le phosphore blanc se transforme presque instantanément en phosphore noir cristallin à haute température et haute pression.

Le phosphore noir cristallise à basse pression selon la forme orthorhombique ; aux environs de 5 GPa, on note une transition vers la structure rhomboédrique puis vers la structure cubique simple pour des pressions au-delà de 10 GPa [5]. La forme rhomboédrique est la même qu'une forme du phosphore rouge. Le phosphore noir se présente sous la forme de cycles "P₆" (type cyclohexane), ce qui engendre la formation de plans hexagonaux reliés entre eux par des liaisons de type Van der Waals (en pointillés sur la figure I-2). On observe une structure lamellaire : une intercalation de plans constitués d'atomes, reliés entre eux par liaisons covalentes (fortes), chaque plan étant lié à son plan supérieur et inférieur par liaison faible. Les liaisons faibles se situent donc sur une seule direction de l'espace, ce qui le rend difficile à couper et peu réactif (moins volatil que le phosphore blanc).

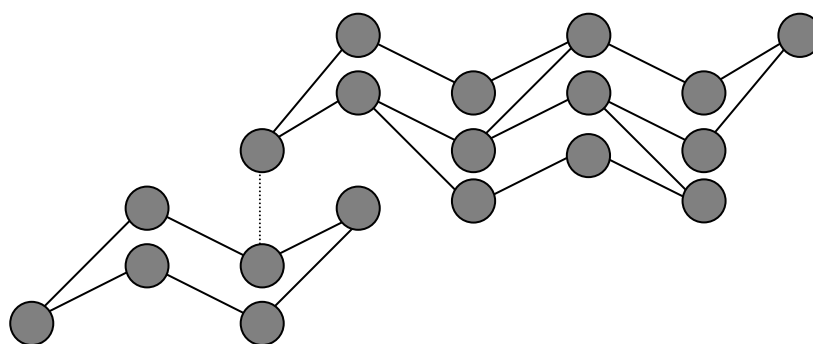


Figure I-2 : structure du phosphore noir cristallisé

Le phosphore noir cristallisé est la forme la plus dense de cet élément, et du point de vue thermodynamique c'est aussi la plus stable.

C'est un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite est de 0,3 eV.

Le refroidissement rapide à -196°C du phosphore chauffé à $1\,000^{\circ}\text{C}$ conduit à un solide marron foncé formé de molécules P_2 . À -100°C le phosphore marron donne irréversiblement un mélange formé de 20 % de phosphore rouge et 80 % de phosphore blanc.

d) Phosphore liquide et gazeux

Le phosphore se présente à l'état liquide sous la forme de molécules tétraédriques P_4 . A l'état gazeux à température moyenne, on retrouve la même structure de tétraèdre régulier. Très faible au dessous de 800°C , la dissociation du P_4 en P_2 est manifeste au-delà de 900°C .

La figure I-3 récapitule les différentes formes du phosphore.

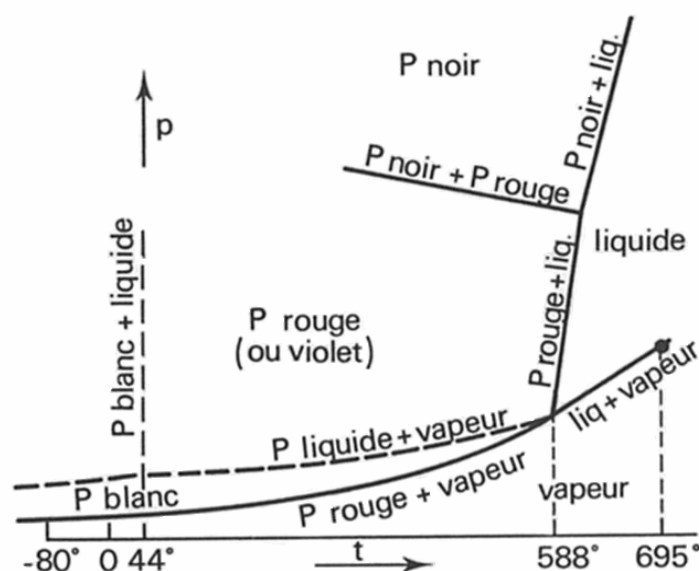


Figure I-3 : tableau des transformations du phosphore (d'après [6])

E. Les composés du phosphore

Le phosphore, élément de la troisième période, a pour numéro atomique 15, et sa configuration électronique est la suivante : $1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^3$. Etant doté de 5 électrons sur sa couche externe, le phosphore verra ses états d'oxydation varier de -III à +V dans le cas

de ses composés. Sa configuration électronique étant semblable à celle de l'azote, on pourra noter des analogies.

Le phosphore présente une affinité toute particulière pour les éléments électronégatifs, et notamment l'oxygène. Le phosphore est donc un bon réducteur des composés oxygénés.

Le phosphore blanc s'oxyde en donnant de l'anhydride phosphorique P_2O_5 , ou de l'anhydride phosphoreux P_4O_6 lorsque l'oxygène est moins présent, réaction alors accompagnée du phénomène de phosphorescence.

Dans l'air humide, le phosphore se dismute facilement selon la réaction : $4 P + 6 H_2O \rightarrow PH_3 + 3 H_3PO_2$. L'acide hypophosphoreux H_3PO_2 est instable et s'oxyde en acide phosphorique H_3PO_4 .

Hormis les gaz rares et les derniers éléments de la classification périodique, le phosphore a des formes binaires connues avec tous les éléments. On connaît des phosphures métalliques, des halogénures, des sulfures, des hydrures, des oxydes, et bien sûr des acides et des phosphates, formes les plus utilisées. Nous ne nous intéresserons ici qu'à la description des hydrures en raison de leurs applications particulières pour les sources de phosphore en épitaxie.

Parmi les hydrures, deux variétés sont particulièrement connues, la phosphine PH_3 et la diphosphine P_2H_4 . Si ces formes sont analogues à l'ammoniac et à l'hydrazine avec l'azote, elles sont moins stables que leurs homologues azotées.

C'est en 1783 que Gengembre a découvert la phosphine en chauffant du phosphore avec de la potasse. C'est un gaz incolore d'odeur fétide. La molécule de phosphine est pyramidale, avec trois liens de covalence avec les atomes d'hydrogène, et un doublet d'électrons disponibles. Sa température de fusion est de $-133,8^\circ C$ et sa température d'ébullition de $-87^\circ C$.

La phosphine peut être obtenue de nombreuses manières, par exemple par hydrolyse ou décomposition thermique de composés phosphorés (phosphures alcalins par exemple).

La phosphine est très instable à l'air et se décompose en donnant du P_4 et de l'eau. En présence d'oxygène et à $150^\circ C$, elle forme de l'acide phosphorique. Elle s'enflamme spontanément à l'air à partir de $100^\circ C$, ou à température ambiante en présence de diphosphine. La réaction avec les halogènes est violente, ces derniers pouvant se substituer aux hydrogènes.

La phosphine réagit à chaud avec les métaux en donnant de l'hydrogène et des phosphures métalliques.

La phosphine est soluble dans l'eau et donne une solution légèrement basique avec formation de cations phosphinium PH_4^+ de structure tétraédrique.

La phosphine est enfin un gaz rapidement mortel au-delà de 2000 ppm ; son seuil de tolérance (dose maximale acceptable sans danger pendant 8 heures consécutives) est de 0,3 ppm. Elle agit sur le sang, en détruisant l'hémoglobine.

La diphosphine est un liquide incolore volatil dont la température de fusion est de -99°C et la température d'ébullition $+51,7^\circ\text{C}$. Elle est obtenue par action de l'eau sur des phosphures métalliques comme les alcalino-terreux.

La diphosphine gazeuse est instable et inflammable à l'air. La phase liquide se décompose à la lumière en donnant du phosphore rouge et de la phosphine.

2. Phosphore et épitaxie : retour aux sources

Nous allons maintenant nous intéresser aux applications du phosphore pour l'épitaxie par jets moléculaires. Nous rappellerons tout d'abord brièvement le principe de l'épitaxie. Nous poserons ensuite la problématique des sources de phosphore, avant de détailler les différents types de source utilisées.

A. Principe de l'épitaxie par jets moléculaires

L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) est une technique de croissance de couches minces [7]. La figure I-4 présente une vue schématique d'un bâti d'épitaxie. Un substrat monocristallin est porté à une température T_S déterminée et des flux atomiques ou moléculaires réagissent à la surface, menant si les conditions sont adéquates à la formation d'une couche de matériau semi-conducteur de haute qualité cristallographique. Il faut pour cela que la température du substrat soit supérieure à celle de la cellule d'éléments V (T_V) et inférieure à celle de la cellule d'éléments III (T_{III}), soit :

$$T_V < T_S < T_{III}$$

Prenons le cas de l'arséniure de gallium, dont l'épitaxie est typiquement réalisée à une température de substrat de 600°C. Pour que le matériau soit rigoureusement composé d'un atome de gallium pour un atome d'arsenic, la croissance doit se faire en excès d'éléments V. En effet, si la condition des trois températures est respectée, avec typiquement une source de gallium portée à 900°C et une source d'arsenic aux environs de 250°C, les atomes de gallium se condensent au contact de la surface. A l'inverse, les atomes d'arsenic se réévaporent et ne se fixent en surface que sur des atomes de gallium (un atome d'arsenic se fixe pour un atome de gallium). Cela permet donc d'obtenir un composé comportant autant d'atomes d'arsenic que de gallium tant que les éléments V sont en excès. La vitesse de croissance ne dépend alors que du flux d'éléments III, qui est lui-même contrôlé par la température de la cellule. La croissance est réalisée sous ultravide pour limiter au maximum les risques de pollution (pression de l'ordre de 10^{-11} Torr hors croissance, voisine de 10^{-6} Torr en croissance).

La vitesse de croissance est faible (de l'ordre du micron par heure, soit environ une monocouche par seconde pour les matériaux III-V) ; de plus, des caches peuvent s'interposer entre la cellule et le substrat, stoppant ainsi brutalement la croissance et permettant un bon contrôle de l'épaisseur déposée.

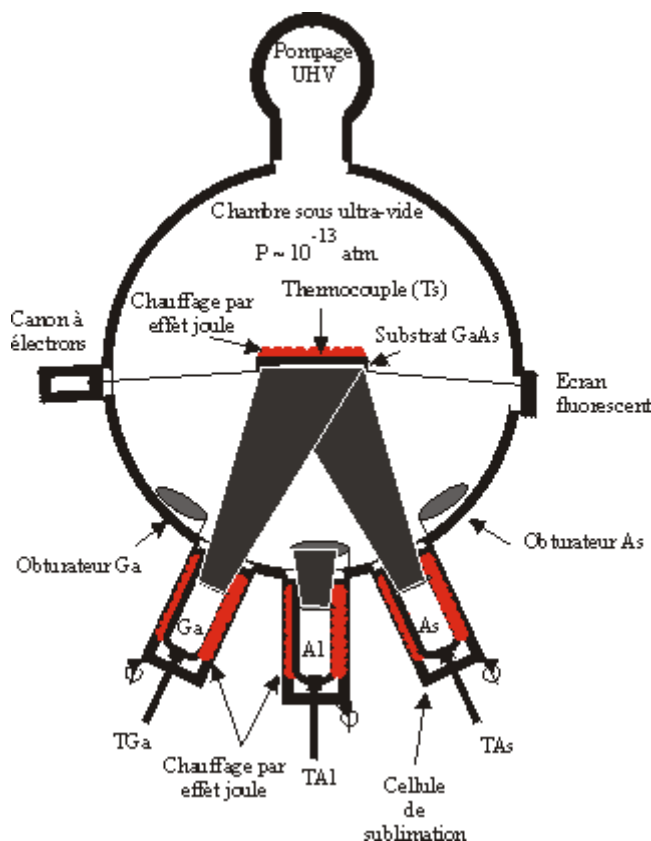


Figure I-4 : schéma d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires

Un autre avantage de l'EJM est la possibilité de contrôler in situ les conditions de croissance grâce à la diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED). Les diagrammes de diffraction donnent en direct des informations sur l'état de la surface, particulièrement sur les reconstructions.

Les premières croissances réalisées par cette technique portaient sur l'arséniure de gallium et utilisaient des sources dites solides, par opposition aux sources de type organométallique en phase gazeuse. Les flux atomiques sont obtenus par chauffage de creusets contenant des sources pures de gallium et d'arsenic.

L'épitaxie par jets moléculaires s'est aussi appliquée à la croissance d'autres matériaux que le GaAs, avec notamment une diversité d'éléments III. L'aluminium et l'indium ont permis la croissance d'AlAs et d'InAs ainsi que d'alliages constitués de plusieurs éléments III (AlGaAs...).

D'autres éléments V ont progressivement fait leur apparition, le phosphore et l'antimoine, ainsi que l'azote (pour les matériaux « nitrures »). La diversité des matériaux pouvant ainsi être obtenus a permis la réalisation de structures variées constituées d'empilements de matériaux différents (hétérostructures), les alliages permettant de gagner des degrés de liberté dans les propriétés (principalement paramètre de maille et énergie de bande interdite) des matériaux épitaxiés.

B. Quid du phosphore ?

Les sources solides d'éléments III et d'arsenic sont constituées de l'élément sous une forme pure qui ne pose pas de problème insurmontable. Il en va différemment du phosphore. En effet, nous avons vu que cet élément présentait de nombreuses formes allotropiques.

Pour l'EJM, il est très préférable d'obtenir des dimères de phosphore plutôt que des tétramères. D'une part, le coefficient d'incorporation est bien plus élevé pour le P_2 ; la dissociation du P_4 en deux molécules de P_2 dont une seule est incorporée et l'autre se réévapore nécessite une plus grande quantité de phosphore. D'autre part, le P_4 se condense sous forme de phosphore blanc qui pose de gros problèmes de sécurité, notamment en raison de son inflammabilité, et qui provoque par sa forte pression de vapeur saturante une élévation importante de la pression lors du réchauffement des panneaux cryogéniques du bâti [8].

C'est ce qui se passe avec des sources solides classiques, puisque le phosphore rouge se sublime en donnant du P_4 . De plus, la moins bonne incorporation du tétramère provoque une consommation importante et donc un épuisement rapide de la source.

De son côté, le phosphore blanc est plus réactif et plus dangereux, ce qui compliquerait sérieusement les opérations de rechargement.

Aucune forme pure de phosphore ne semble donc représenter la source idéale.

D'autres types de source de phosphore ont alors été développés, sous la forme de GaP ou InP polycristallin. Mais, outre le risque de contamination par des éléments III, ces cellules se sont avérées instables, en raison de l'élévation constante de température nécessaire pour palier à l'appauvrissement progressif en phosphore.

Parallèlement à l'EJM, une autre technique de croissance, appelée MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition), a fait son apparition. Elle se base sur la réaction à la surface du substrat de flux gazeux organiques, tels que le TriMethyl Gallium (TMGa) et le TriMethyl

Indium (TMIn). Cette technique, ne nécessitant pas d'enceinte ultravide, représente un concurrent sérieux pour l'épitanie par jets moléculaires. Elle s'est imposée d'ailleurs d'elle-même pour la croissance des composés phosphorés, étant la seule à disposer de sources de phosphore, soit sous forme de triéthylphosphore, soit sous forme de phosphine gazeuse.

Le remplacement des sources traditionnelles d'éléments V de l'épitanie par jets moléculaires par des sources à base d'hydrures a donné naissance à l'épitanie par jets moléculaires à sources gazeuses, dite GSMBE (Gas Source MBE). Cette technique est basée sur le craquage à haute température de gaz tels que la phosphine (ou moins couramment la tertiarybutylphosphine) pour obtenir des tétramères et dimères de phosphore. Ces sources gazeuses posent cependant des problèmes de sécurité et de traitement des gaz en raison de la haute toxicité de la phosphine. En outre, de grandes quantités de dihydrogène sont générées par le processus d'épitanie et doivent être pompées afin de garantir un régime moléculaire.

Cependant, les sources solides à base de phosphore élémentaire ont continué à évoluer pour tenter d'apporter une solution aux exigences de sécurité, de stabilité et de fiabilité.

On peut donc distinguer trois grands types de sources de phosphore :

- les sources basées sur la décomposition de GaP ou d'InP polycristallin
- les sources gazeuses, principalement à base de phosphine
- les sources utilisant le phosphore élémentaire.

Nous allons présenter ici ces trois catégories.

C. Sources à décomposition de GaP ou InP

Ce type de cellule est assez ancien, puisqu'il remonte aux années 1970. Farrow a fait croître de l'InP en utilisant une source de phosphore à base d'InP [9]. Par la suite, des sources utilisant le GaP [8,10], voire même le SnP [11] ont fait leur apparition.

Le principe se base sur la décomposition d'un matériau phosphoré polycristallin pour générer un flux de phosphore. La cellule comprend un creuset en nitrure de bore contenant de l'InP polycristallin, une zone de décomposition du matériau en indium et en phosphore, et éventuellement un craqueur pour assurer un flux de dimère préférentiellement aux tétramères. La figure I-5 présente un exemple de cellule de décomposition d'InP [12].

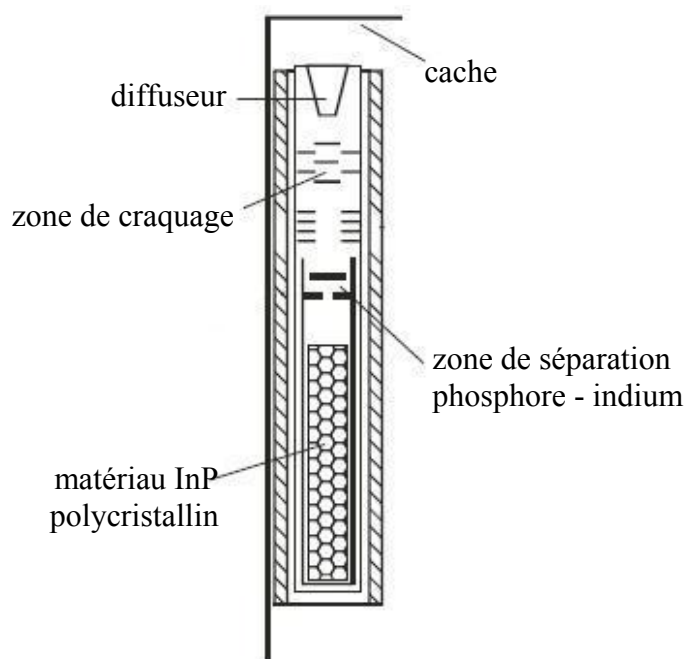


Figure I-5 : schéma d'une cellule à décomposition d'InP (d'après [12])

Ce type de sources est couramment appelé solide, mais il faut noter que le matériau ne se sublime pas. Le matériau solide est surmonté d'une solution d'indium ou de gallium en fusion, saturée en phosphore. Le phosphore se dissout dans l'élément III et s'évapore. Il s'agit donc d'un processus solide-liquide-vapeur. La source est constituée d'une phase solide et d'une phase liquide jusqu'à ce que tout le matériau cristallin soit dissout dans le liquide et que le maintien de la solution saturée ne soit plus possible [12]. Afin de maintenir la solution saturée en phosphore, une élévation constante de la température du creuset est d'ailleurs nécessaire.

Le problème initialement rencontré avec ce type de cellules est la présence résiduelle d'éléments III dans le flux de phosphore. Ce problème, minime lorsque l'élément III de la source correspond à celui que l'on veut déposer, s'avère crucial dans le cas où l'élément III de la source n'est pas celui que l'on fait croître ou encore dans le cas d'alliages à plusieurs éléments III. Wright avait noté que, outre le fait que la pression de gallium est plus faible que celle de phosphore, une partie non négligeable du gallium se condensait sous forme de GaP au niveau de l'extrémité de la cellule, en raison d'une température plus faible. Pour remédier à ce problème, Mondry [10] et Shitara [13] ont proposé un système visant à piéger les atomes d'élément III à leur sortie de la cellule. Le dispositif est conçu pour que toute particule s'échappant de la cellule soit contrainte à une ou plusieurs réflexions sur la paroi d'une zone

de piège située hors de la zone chauffée. Le gallium résiduel qui entre en contact s'y condense sous forme de GaP. Le flux de phosphore étant fortement dominant par rapport au flux de gallium, cela ne bouleverse pas l'équilibre du phosphore. La température des parois de la zone piège ne doit cependant pas être trop basse car elle risquerait de favoriser les recombinaisons de P_2 en P_4 . Ce principe d'un piège pour le gallium a été repris ensuite par Shitara qui a surmonté la cellule d'un disque percé et d'un dôme en nitrure de bore pyrolytique destinés à intercepter les atomes de gallium qui se condensent là aussi sous forme de GaP.

Grâce à ces améliorations, les cellules à décomposition de GaP permettent la croissance de matériau de bonne qualité, avec une composition en élément III (gallium ou indium selon le matériau) résiduel n'excédant pas 0,1% [12,14-15].

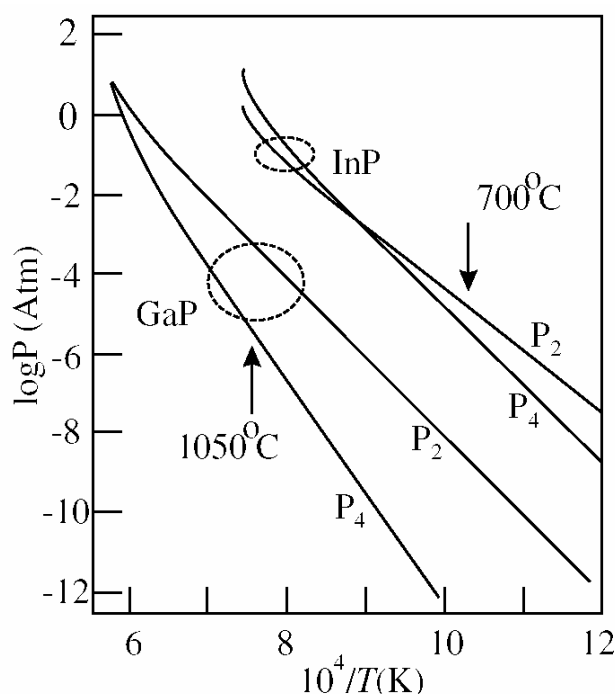


Figure I-6 : pressions de P_2 et de P_4 issus des matériaux GaP et InP (d'après [12])

La différence fondamentale entre les sources à base d'InP et celles à base de GaP réside dans les pressions respectives de P_2 et de P_4 obtenues par chaque matériau. Le graphique de la figure I-6 [12] indique ces valeurs de pression pour GaP et InP selon la température, d'après les données de Tmar [16]. Le GaP se sublime en formant très majoritairement des dimères de phosphore par rapport aux tétramères [8], et ne nécessite donc pas de craquage. De son côté, l'InP conduit à la formation des deux espèces en se vaporisant. Ce dernier matériau a cependant l'avantage de se sublimer à une température plus faible. On peut constater que pour

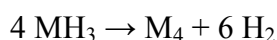
une pression de phosphore équivalente, le GaP donne à 1050°C un rapport P_2/P_4 de l'ordre de 170 alors que l'InP donne à 700°C un rapport P_2/P_4 d'environ 5.

Ce type de cellule présente l'avantage de la simplicité et d'un coût assez réduit. Convenant aux petits volumes, il a pour inconvénient la nécessité d'élever constamment la température afin de maintenir la solution liquide en état de saturation en phosphore.

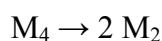
D. Sources gazeuses

Les sources gazeuses ont fait leur apparition au début des années 80, résolvant les problèmes de rechargement ou de stabilité rencontrés dans le cas des sources employées jusqu'alors (phosphore rouge ou InP).

Panish propose un système de décomposition de l'arsine et de la phosphine comme illustré par la figure I-7 [17]. Les gaz passent dans un tube chauffé à 800-900°C où a lieu la décomposition thermique à des pressions comprises entre 400 et 2300 Torr :



Une fuite permet ensuite de passer à une pression de l'ordre du millitorr. C'est dans cette zone, appelée zone d'effusion, toujours entourée par la résistance, que se produit le craquage des tétramères en dimères, favorisée par le contact avec les parois chauffées aux environs de 800-900°C :



La thermalisation dans la zone d'effusion devait permettre d'obtenir un jet en régime moléculaire et une distribution cosinus, ce qui n'a pas vraiment été obtenu.

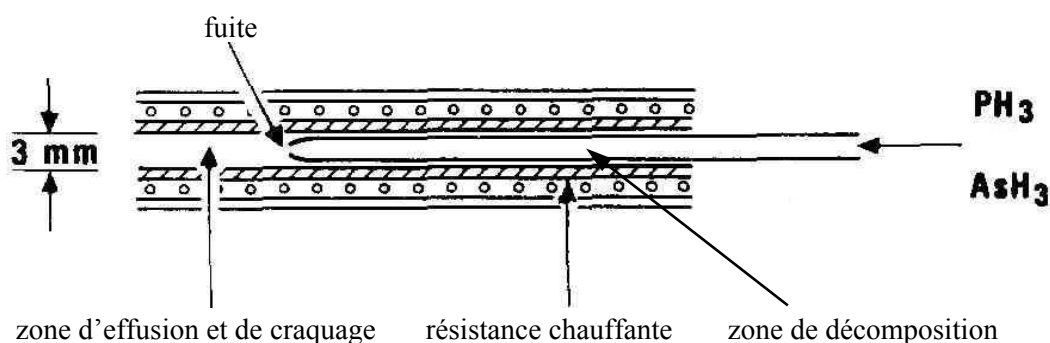


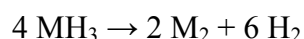
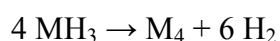
Figure I-7 : principe de fonctionnement d'une source gazeuse (d'après [17])

Calawa a également utilisé une source d'arsenic basée sur le craquage de l'arsine [18]. Cette fois, la fuite calibrée se trouve en amont de la zone chauffée. La décomposition se fait à plus basse pression, dans un long tube en quartz chauffé sur toute sa longueur par un filament en tantale. L'étude indique une température de craquage minimale de 620°C en deçà de laquelle la pression d'arsine reste forte. C'est au delà de 850°C que le craquage de l'arsine est total, conduisant à des monomères, dimères et tétramères d'arsenic. Les couches de GaAs réalisées sont de bonne qualité, avec une mobilité atteignant 133000 cm²/V/s à 55 K sur substrat dopé au chrome, malgré la présence d'impuretés de silicium provenant des parois en quartz du four. La décomposition de l'arsine catalysée avec un fil de tantale peut aussi permettre la génération d'un flux d'arsenic monomère [19].

Les cellules à sources gazeuses ont connu un fort développement, avec diverses adaptations techniques. Des sources gazeuses de phosphore ont même été développées avec craquage de tertiarybutylphosphine, espèce rendue attractive pour sa faible toxicité au regard de la phosphine [20].

Les cellules à sources gazeuses sont constituées de manière générale d'un système d'injection des gaz permettant un contrôle du débit, d'un four de craquage chauffé par effet Joule (pouvant contenir des chicane destinées à améliorer le craquage et la thermalisation des gaz), et d'un diffuseur assurant l'homogénéité sur le substrat.

Les réactions de craquage peuvent être les suivantes :



Selon les conditions de pression du craqueur, la deuxième réaction peut s'avérer largement prépondérante pour un craquage à basse pression, même à des températures en deçà de 1000°C. La température de craquage ne doit pas être choisie trop élevée pour éviter un dégazage de la cellule [21].

L'épithaxie par jets moléculaires à sources gazeuses permet un contrôle précis et reproductible de l'intensité du flux d'éléments V par l'intermédiaire du système de régulation des gaz, le flux variant proportionnellement avec la pression ; elle permet en outre d'obtenir des rapports constants de composition dans le cas d'alliages As-P. Les sources gazeuses ont pris leur essor à la toute fin des années 1980 et ont représenté durant plusieurs années la solution la plus performante et la plus fiable pour l'épithaxie de composés phosphorés.

Cependant, outre les risques de contamination par la vapeur d'eau, cette technique nécessite le pompage de grands volumes d'hydrogène et requiert un environnement très sécurisé, complexe et coûteux, en raison de la dangerosité des hydrures. En effet, l'arsine et la phosphine sont des gaz extrêmement toxiques dont les seuils de tolérance valent respectivement 0,05 et 0,3 ppm. Les problèmes environnementaux posés par ce type de sources sont plus que jamais à prendre en considération.

E. Sources solides à base de phosphore élémentaire

C'est dès le début de l'épithaxie des composés phosphorés que sont apparues les sources solides à base de phosphore élémentaire. Souffrant de défauts majeurs, elles ont cependant considérablement évolué depuis leurs débuts.

Comme les cellules classiques de Knudsen en EJM, elles étaient constituées au départ d'un simple creuset contenant du phosphore rouge élémentaire, générant un flux de P_4 [22].

La pression de vapeur du phosphore rouge est cependant très faible, ce qui nécessite une température élevée afin d'obtenir des flux suffisants. De plus, le P_4 se condense sous forme de phosphore blanc, ce qui provoque une hausse de la pression résiduelle dans le bâti lors du réchauffement des panneaux cryogéniques. Cela pose en outre de graves problèmes de sécurité lors des ouvertures. Enfin, la présence d'eau dans le phosphore rouge pouvait contaminer les couches en début de cycle.

Face à ces problèmes, un craqueur a été ajouté à la cellule [23], permettant d'obtenir un flux de P_2 . Tsang a en outre aménagé le bâti d'EJM avec une chambre supplémentaire destinée à piéger le phosphore afin de sécuriser les opérations d'ouverture [24]. Malgré cela, ces cellules souffraient d'un appauvrissement rapide [25] ainsi que d'un flux instable.

Un problème propre aux cellules solides d'éléments V, y compris l'arsenic, est l'impossibilité d'obtenir des variations rapides de flux, contrairement aux sources gazeuses qui permettent un ajustement précis et presque instantané du flux. Pour parer à cet inconvénient, les cellules à vanne ont fait leur apparition, tout d'abord pour les sources d'arsenic [26].

Cette cellule comprend un réservoir d'arsenic en tantale chauffé à 300°C et relié à une vanne ; la conductance du tube est modulée par un système de vis micrométrique en carbure de tungstène. Afin d'éviter la condensation d'arsenic dans la vanne, cette dernière est également chauffée. Enfin, le craqueur, composé d'une paroi en nitrure de bore, d'un fil en tungstène et

d'une feuille de tantale, est conçu de manière à obliger les molécules à au moins une collision avec le tantale chauffé avant la sortie.

Ce type de cellule permet d'obtenir à partir d'une source solide des variations rapides de flux similaires à celles obtenues avec les sources gazeuses. Mais la température de fonctionnement de la vanne pose un problème. La vanne doit être chauffée pour éviter la condensation de matériau, et ce chauffage pénalise le contrôle du flux.

Le principe fut ensuite étendu aux sources de phosphore. Au départ, le phosphore rouge était utilisé comme source et chauffé pour générer un flux de P_4 qui était ensuite craqué en P_2 [27].

La génération d'un flux de P_4 à partir de phosphore rouge se révéla encore insatisfaisante du fait de la faible pression de vapeur de ce matériau. La nécessité de porter le réservoir de phosphore à 350°C pour obtenir un flux suffisant, et le chauffage de la vanne pour y éviter toute condensation rendait le contrôle du flux difficile. Les problèmes d'instabilité persistaient en régime transitoire, lors des commutations [28].

Pour palier à ces instabilités, Briones a employé une cellule de phosphore comportant une zone munie de parois froides, permettant la condensation du P_4 sous forme de phosphore blanc. La forte pression de vapeur de ce dernier permet d'obtenir des flux plus stables à des températures comprises entre 60 et 100°C [29].

Le phosphore rouge étant la forme la moins réactive, il constitue la forme idéale pour alimenter une cellule. Par ailleurs, du fait de sa forte pression de vapeur (8 fois supérieure à celle du phosphore rouge à 300K), le phosphore blanc représente la forme la plus indiquée pour générer un flux de P_4 . Les avantages des deux formes sont donc conciliés dans ce nouveau type de cellule, mis au point au début des années 1990 et qui s'est rapidement développé.

Le schéma de la figure I-8 résume son fonctionnement. La cellule est alimentée par un réservoir de phosphore rouge. Ce réservoir est chauffé, et le P_4 généré passe dans un second réservoir où il se condense pour former du phosphore blanc. Ce dernier sert à générer le flux de phosphore qui est ensuite modulé par une vanne ; la forte pression de vapeur du phosphore blanc permet d'employer une vanne à une température modérée (entre 100 et 120°C), d'où un meilleur contrôle du flux. Enfin, le phosphore est craqué avant d'être envoyé dans l'enceinte [30-32].

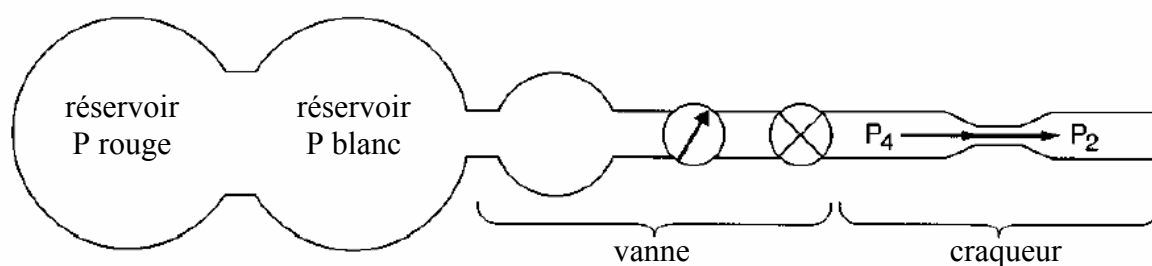


Figure I-8 : principe de fonctionnement d'une cellule de phosphore à vanne avec génération in-situ de phosphore blanc (d'après [30])

Les sources solides de phosphore à trois zones présentent donc une alternative sérieuse pour la croissance de couches phosphorées. Le chargement en phosphore rouge ne présente pas de danger particulier et la génération d'un flux à partir du phosphore blanc associée au craquage assure une stabilité et une consommation raisonnable en matériau. Le compromis entre sécurité, coût et stabilité est favorable à l'application à la production, tout en minimisant les problèmes environnementaux rencontrés avec des sources gazeuses.

3. Les bâtis d'épitaxie industriels

L'épitaxie par jets moléculaires a longtemps été considérée comme une technique de laboratoire, destinée à la recherche. Mais à l'heure du passage à la phase de production, l'EJM a pu s'imposer aussi comme une technique fiable et adaptée.

Au tout début des années 1980, les premières productions de matériaux III-V réalisées par épitaxie pour des applications militaires ont pu se faire au moyen de réacteurs de recherche, sur des substrats de 2 ou 3 pouces de diamètre.

Quelques années plus tard, le rapide développement des communications sans fil et des applications laser, a généré une demande de plus en plus forte de composants, tout particulièrement ceux à base d'arsenic.

Cette demande croissante a forcément nécessité des adaptations matérielles, la production ne pouvant alors plus être assurée par des réacteurs monoplaques. Des bâtis d'épitaxie multiplaques ont ainsi vu le jour, permettant d'augmenter la cadence de production. Outre le fait que de tels réacteurs ont rendu possible la croissance simultanée sur plusieurs substrats, les substrats de plus grande taille se sont développés. Alors que les premières croissances se faisaient sur des substrats de 2 et 3 pouces de diamètre, les 4 pouces se sont généralisés, et les 6 voire 8 pouces font maintenant leur apparition.

Nous allons présenter dans un premier temps les contraintes liées aux bâtis de grande taille destinés à la production de masse. Puis nous nous intéresserons à la production des couches arséniées, avant d'aborder la percée plus récente de l'EJM comme technique de production pour les phosphures.

A. Quels défis pour la production de masse ?

Les bâtis d'épitaxie ont dû évoluer pour s'adapter aux exigences, aux contraintes, et aux finalités du contexte de production, très différentes de celles rencontrées en recherche.

Tout d'abord, la reproductibilité des couches d'une croissance à l'autre est indispensable. En effet, si dans le cas de la recherche, chaque couche réalisée est précisément analysée, cela n'est plus possible dans le cadre d'une production de volumes élevés.

En outre, l'uniformité des propriétés des couches doit être garantie, c'est-à-dire l'homogénéité sur une surface plus large des épaisseurs déposées, du dopage et de la composition des alliages. Selon le type de composants et leur utilisation, les spécifications sont plus ou moins sévères. La densité de défauts de surface doit être maîtrisée, au maximum de l'ordre de la dizaine de défauts par cm².

Un autre critère est celui du débit. Le rythme des croissances doit pouvoir être beaucoup plus soutenu que dans le cas de bâtis de recherche, afin d'assurer un meilleur rendement. La polyvalence des machines d'épitaxie est aussi requise.

La périodicité du rechargement des sources de matériau est aussi un facteur important ; une fréquence trop élevée est pénalisante. En effet, à l'étape proprement dite d'ouverture du bâti s'ajoutent des phases d'étuvage et de dégazage pendant lesquelles la production est également arrêtée. De plus, l'ouverture comporte un risque non nul de contamination de l'enceinte. Des cellules de plus grande capacité et stables sont donc indispensables. La possibilité de recharger les cellules sans ouverture du bâti représente également un avantage de taille.

Enfin, et cette condition n'est pas des moindres, la production de masse nécessite la maîtrise des coûts. Les sources de matériaux les plus économiques possibles sont requises.

C'est donc dans ce contexte que sont apparus vers la toute fin des années 1980 des bâtis de production, tels que le VG V100 ou le Riber 49. Ils permettent de réaliser la même croissance simultanément sur plusieurs substrats grâce à des plateaux pouvant supporter chacun jusqu'à 13 substrats 2 pouces, 5 substrats 3 pouces ou 4 substrats 4 pouces pour le Riber 49.

L'emploi de substrats de plus grande taille, comme les substrats de 6 pouces de diamètre peut aussi représenter une occasion de réduire les coûts de production tout en augmentant la cadence de production. Cependant, la fabrication de substrats de grand diamètre est délicate, et le problème est encore plus sensible dans le cas de l'InP en raison de la fragilité du matériau [33].

La demande toujours croissante a stimulé les gains de productivité, amenant à la fin des années 1990 à l'utilisation de réacteurs, tels que le VG V150 ou le Riber 6000, pouvant assurer la croissance simultanée de plusieurs substrats de 6 pouces de diamètre (jusqu'à 4) ; plus récemment les bâtis Veeco Gen 2000 et Riber 7000, assurent la croissance simultanée de 7 substrats 6 pouces.

Afin de satisfaire aux cadences exigées en production, les machines se caractérisent également par un degré d'automatisation plus élevé, permettant une meilleure autonomie de fonctionnement et un enchaînement optimal des croissances [34].

B. La production d'arséniures

Premiers matériaux à être élaborés par épitaxie, ce sont fort logiquement les arséniures qui sont parvenus les premiers à un stade de maturité permettant le passage à la production de masse.

Pour répondre à un développement fulgurant, certaines croissances ont nécessité l'usage de bâtis de production multi-substrats.

On peut citer les transistors pour la microélectronique hyperfréquence, utilisés notamment dans les téléphones portables, que ce soit les transistors bipolaires à hétérojonction [35-36] ou les transistors à effet de champ, de type MESFET ou HEMT [34,36-37].

Des composants pour l'optique et l'optoélectronique sont aussi couramment réalisés par épitaxie par jets moléculaires. Ainsi, les lasers AlGaAs/GaAs représentent un important volume de production à l'échelle industrielle et sont utilisés, entre autres applications, pour les lecteurs de Compact Disc, ou les imprimantes laser, comme l'illustre la production faite à Rohm [38].

Des composants optiques de plus en plus exigeants en termes de spécifications de composition et d'épaisseur sont progressivement fabriqués grâce aux réacteurs multi-substrats. C'est le cas par exemple des photodétecteurs infrarouge (QWIP) étudiés par Fastenau pour IQE [39].

Les bâtis d'épitaxie de grande taille ont pu démontrer leur aptitude à réaliser des couches aux propriétés similaires à celles réalisées sur bâti mono-substrat. Des variations d'épaisseur n'excédant pas +/- 2% ont été mesurées (par photoluminescence ou profilométrie) pour des réacteurs multi-substrats ainsi que des variations d'épaisseur de moins de 1 % d'un substrat sur l'autre pour des épitaxies simultanées. Par ailleurs, les densités de défauts observées par Sonada (pour Kitaitami) [34] ou Block (pour TRW) [35] avec des bâtis industriels sont inférieures à 50/cm², c'est-à-dire inférieures à celles obtenues avec des bâtis de recherche et comparables à celles obtenues en MOCVD.

Le passage à la production avec un réacteur multi - 6 pouces est aussi étudié. En réalisant la croissance de transistors HEMT, Leung (pour IQE) a relevé des variations d'épaisseurs inférieures à +/- 1,5% pour l'aluminium et à 0,5% pour le gallium, conformes aux spécifications requises pour la production [40].

L'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses n'est du reste pas oubliée pour le passage à la production de masse. Un bâti industriel a été utilisé par Izumi pour Mitsubishi, substituant à la source d'arsenic à valve et craqueur une source craquant l'arsine [41]. L'objectif est de réduire la densité de défauts et d'obtenir un coût inférieur. Cependant, si les sources gazeuses permettent de résoudre les problèmes de rechargement en élément V, elles supposent un environnement sécurisé en raison des grands volumes d'arsine employés.

C. La question des phosphures

Les problèmes liés à l'utilisation du phosphore ont pénalisé l'épitaxie par jets moléculaires à grande échelle dans le domaine des phosphures, la cantonnant aux seuls arséniures. C'est la technique de dépôt chimique en phase vapeur à base d'organo-métalliques qui s'est imposée pour la croissance industrielle des couches phosphorées [42-43].

Les avantages propres à l'EJM (contrôle de la croissance, qualité des interfaces) lui permettent de rester dans la course à la production de masse. L'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses a pu réaliser une percée et l'avènement des sources solides de phosphore avec valve et craqueur permet de relancer l'épitaxie par jets moléculaires à sources solides pour la production de masse de couches phosphorées.

La croissance de phosphures a été réalisée par épitaxie par jets chimiques en utilisant des sources gazeuses d'éléments V et des sources d'éléments III à base d'organo-métalliques [44]. Les fluctuations d'épaisseur maximales obtenues sont de +/-1,8 %, avec des variations entre trois substrats de 3 pouces de diamètre épitaxiés en même temps de l'ordre de +/- 0,5%.

Plus récemment, Lelarge, pour Alcatel Opto+, a étudié l'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses pour des structures laser à 1,55 μm sur InP, afin d'envisager leur production par cette technique pour des applications dans les télécommunications [45-46]. Il utilise pour cela un bâti de type V100, disposant de plateaux de 6 pouces de diamètre. L'injecteur de gaz utilisé pour les éléments V consiste en une zone à haute pression pour le craquage de l'arsine et de la phosphine et une zone à basse pression pour le mélange des gaz et la collimation du

flux, perpendiculairement au plateau. Le mélange des gaz avant l'injection limite le risque d'inhomogénéité entre arsenic et phosphore, ce qui n'est pas le cas pour des cellules solides distinctes. Le débit des gaz est fixé et contrôlé par un système Baratron, alors que des débitmètres massiques permettent de déterminer le flux de chaque élément V ; le pompage est assuré par une pompe cryogénique et une pompe à diffusion.

Les spécifications des composants des télécommunications exigent la maîtrise des compositions et des épaisseurs ainsi qu'une grande flexibilité dans la croissance des quaternaires. Lelarge note que le rapport V/III représente un facteur important pour l'homogénéité et la composition du quaternaire, un rapport élevé favorisant une meilleure homogénéité. Un flux d'élément III plus faible, et donc une vitesse de croissance réduite, a un impact positif sur la qualité des couches mais elle est incompatible avec les exigences de rendement de la production. Seule une augmentation du flux d'éléments V peut donc améliorer l'homogénéité.

Pour le quaternaire GaInAsP émettant à 1,55 μm , la longueur d'onde d'émission mesurée en photoluminescence ne révèle que des variations inférieures à 0,5 nm (variations de la vitesse de croissance ne dépassent pas 1%) dans une configuration 4 fois 2 pouces (sur un rayon de 6 cm). Il en va autrement pour des longueurs d'onde inférieures. A 1,5 μm , la variation monte à 6 nm, et 13 nm pour les matériaux à 1,4 μm , exigeant des adaptations du craqueur. En deçà de 1,4 μm , le système doit être utilisé avec substrat unique en raison de la trop forte inhomogénéité de longueur d'onde. A 1,17 μm , l'inhomogénéité de longueur d'onde atteint 25 nm, avec une variation relative de 0,2% sur la composition en gallium et de 3% pour celle en arsenic (qui peut être ramenée à 0,9% en doublant le flux de gaz).

L'inhomogénéité de la longueur d'onde d'émission s'explique par une variation du flux d'éléments V estimée à 20% sur 4 substrats de 2 pouces de diamètre, ce qui provoque un gradient du rapport V/III et donc de l'incorporation relative d'arsenic. La croissance étant réalisée à flux de phosphine constant, une baisse de la longueur d'onde d'émission suppose une baisse du flux d'arsine et donc du rapport V/III, ce qui explique la dégradation du gradient de longueur d'onde d'émission pour des longueurs d'ondes plus faibles. Une optimisation de l'injecteur de gaz pourrait permettre une amélioration de l'homogénéité.

L'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses comme technique de production de masse n'est donc pas encore bien établie mais fait l'objet d'études afin de refaire son retard sur le dépôt chimique en phase vapeur. En outre, les sources solides ont aussi une carte à jouer dans ce domaine.

4. Conclusion et objectifs de ce travail

Nous avons vu que l'épitanie par jets moléculaires de composés phosphorés était confrontée au choix d'une source de phosphore. La variété des formes du phosphore rend ce choix complexe et dépendant des applications réalisées et des contraintes qui y sont associées.

Son application à la production de masse a été retardée par l'absence de source « universelle » ou idéale de phosphore. Dans un premier temps, l'EJM à sources gazeuses a fait l'objet d'un intérêt tout particulier. La mise au point de sources solides de phosphore à vanne et craqueur permet maintenant de disposer d'une source solide alliant souplesse, fiabilité et sécurité. Cela relance donc la faisabilité de bâtis d'EJM de taille industrielle pour la production de masse de couches phosphorées.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude. Le laboratoire commun P-Taxy entre Riber et l'IEMN vise à démontrer l'aptitude de l'épitanie par jets moléculaires à sources solides pour la production à l'échelle industrielle de couches incluant des phosphures, avec pour objectif la réalisation de composants électroniques et optoélectroniques.

Après ce chapitre introductif, le deuxième chapitre sera consacré aux aspects expérimentaux. Nous présenterons tout d'abord le bâti Riber 49, réacteur d'épitanie par jets moléculaires de taille industrielle, sur lequel ont été réalisés les travaux présentés ici. Nous aborderons ensuite plusieurs aspects de la croissance de matériaux III-V incluant les phosphures. Nous étudierons particulièrement des aspects sensibles pour l'épitanie de couches pour composants électroniques et optoélectroniques afin de connaître le comportement du bâti et de qualifier son aptitude à la production de masse de matériaux de bonne qualité. Les critères en question concernent les interfaces entre arséniures et phosphures ainsi que le dopage au carbone par CBr_4 .

Le troisième chapitre sera consacré à une étude de simulation de l'uniformité du flux de cellules d'éléments III sur des plateaux porte-substrats de grande taille, allant jusqu'à 8 pouces de diamètre. Nous considérerons des cellules de géométrie différentes afin d'appréhender l'influence des paramètres de la cellule sur la distribution du flux et de déterminer les géométries les plus favorables à l'uniformité et à la stabilité du flux selon le remplissage de la cellule.

5. Bibliographie

- [1] A. Boutaric, A. Raynaud, Phosphore arsenic antimoine, Doin (1920).
- [2] G. Remi (dit Hergé), « Le temple du Soleil », Casterman (1949).
- [3] Encyclopédie Universalis, article « Phosphore ».
- [4] N. B. Goodman, Phys. Rev. B 27, 7440 (1983).
- [5] T. Jikegawa, H. Iwasaki, Acta Cryst. B39, 158 (1983).
- [6] R. Dumon, Le phosphore et les composés phosphorés, Masson (1980).
- [7] M. A. Herman, H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- [8] S. L. Wright, H. Kroemer, J. Vac. Sci. Technol. 20, 143 (1982).
- [9] R. F. C. Farrow, J. Phys. D 7, L121 (1974).
- [10] M. J. Mondry, E. J. Caine, H. Kroemer, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 316 (1985).
- [11] Y. G. Chai, Appl. Phys. Lett. 45, 985 (1984).
- [12] M. A. Putyato, Semiconductor Science and Technology 18, 417 (2003).
- [13] T. Shitara, K. Eberl, Appl. Phys. Lett. 65, 356 (1994).
- [14] H. Künzel, H. Böttcher, P. Harde, R. Maessen, J. Crystal Growth 175, 940 (1997).
- [15] E. Höfling, J. P. Reithmaier, T. Baars, M. Bayer, A. Forchel, J. Crystal Growth 191, 607 (1998).
- [16] M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansara, J. Crystal Growth 68, 557 (1984).
- [17] M. B. Panish, J. of the Electrochem. Soc. 127, 2729 (1980).
- [18] A. R. Calawa, Appl. Phys. Lett. 38, 701 (1981).
- [19] L. W. Kapitan, C. W. Litton, G. C. Clark, P. C. Colter, J. Vac. Sci. Technol. B 2, 280 (1984).
- [20] H. Sai, H. Fujikura, A. Hirama, H. Hasegawa, Jap. J. Appl. Phys. 38, 151 (1999).
- [21] O. Schuler, « Epitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses des matériaux AlGaInP sur substrats GaAs pour applications hyperfréquences », thèse de doctorat en électronique de l'université de Lille1 (1998).
- [22] H. Asahi, Y. Kawamura, M. Ikeda, H. Okamoto, J. Appl. Phys. 52, 2852 (1981).
- [23] P. Blood, J. S. Roberts, J. P. Stagg, J. Appl. Phys. 53, 3145 (1982).
- [24] W. T. Tsang, R. C. Miller, R. Capasso, W. A. Bonner, Appl. Phys. Lett. 41, 467 (1982).

- [25] D. Huet, M. Lambert, D. Bonnevie, D. Dufresne, J. Vac. Sci. Technol. B 3, 823 (1985).
- [26] D. L. Miller, S. S. Bose, G. J. Sullivan, J. Vac. Sci. Technol. B 8, 311 (1990).
- [27] G. W. Wicks, M. W. Koch, J. A. Varriano, F. G. Johnson, C. R. Wie, H. M. Kim, P. Colombo, Appl. Phys. Lett. 59, 342 (1991).
- [28] F. G. Johnson, C. E. C. Wood, J. Appl. Phys. 78, 1664 (1995).
- [29] M. L. Dotor, D. Golmayo, F. Briones, J. Crystal Growth 127, 619 (1993).
- [30] J. N. Baillargeon, A. Y. Cho, R. J. Fischer, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 64 (1995).
- [31] T. P. Chin, J. C. P. Chang, J. M. Woodall, W. L. Chen, G. I. Haddad, C. Parks, A. K. Ramdas, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 750 (1995).
- [32] M. Toivonen, M. Jalonen, A. Salokatve, J. Näppi, P. Savolainen, M. Pessa, H. Asonen, Appl. Phys. Lett. 67, 2332 (1995).
- [33] D. I. Lubyshev, O. Malis, K. Teker, Y. Wu, J. M. Fastenau, X. M. Fang, C. Doss, A. B. Cornfeld, W. K. Liu, Proceeding IPRM'03, 385 (2003).
- [34] T. Sonoda, M. Ito, K. Segawa, S. Takamiya, S. Mitsui, Jap. J. Appl. Phys. 27, 337 (1988).
- [35] T. R. Block, M. Wojtowicz, A. C. Han, S. R. Olson, A. K. Oki, D. C. Streit, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 1475 (1998).
- [36] O. Baklenov, D. Lubyshev, Y. Wu, X. M. Fang, J. M. Fastenau, L. Leung, F. J. Towner, A. B. Cornfeld, W. K. Liu, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 1200 (2002).
- [37] W. Liu, M. E. Lin, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 1663 (2000).
- [38] H. Tanaka, M. Mushiage, J. Crystal Growth 111, 1043 (1991).
- [39] J. M. Fastenau, W. K. Liu, X. M. Fang, D. I. Lubyshev, R. I. Pelzel, T. R. Yurasits, T. R. Stewart, J. H. Lee, S. S. Li, M. Z. Tidrow, Infrared Phys. Technol. 42, 407 (2001).
- [40] L. Leung, D. Davison, A. Cornfeld, F. Towner, D. Hatzell, J. Crystal Growth 227-228, 143 (2001).
- [41] S. Izumi, Y. Kouji, N. Hayafuji, J. Vac. Sci. Technol. B 17, 1011 (1999).
- [42] X. Zhang, I. Moerman, C. Sys, P. Demeester, J. A. Crawley, E. J. Thrush, J. Crystal Growth 170, 83 (1997).
- [43] K. Christiansen, J. Hofeldt, M. Dauelsberg, M. Deufel, M. Heuken, H. Huergensen, Proceeding IPRM'02, 655 (2002).
- [44] H. Ando, N. Okamoto, S. Yamaura, T. Tomioka, T. Takahashi, H. Shigematsu, A. Kawano, S. Sasa and T. Fujii, J. Crystal Growth 150, 1281 (1995).

- [45] F. Lelarge, J. J. Sanchez, F. Gaborit, J. L. Gentner, J. Crystal Growth 251, 130 (2003).
- [46] F. Lelarge, F. Gaborit, J. L. Gentner, J. Crystal Growth 276, 7 (2005).

Chapitre II Etude du comportement du bâti sur quelques aspects sensibles de la réalisation de couches pour composants micro et optoélectroniques

Afin de réaliser en grand nombre des épitaxies pour composants performants, il est indispensable de maîtriser les conditions de croissance et de s'assurer que les matériaux ainsi épitaxiés sont de qualité comparable à ceux réalisés dans les réacteurs de recherche. Ce chapitre est consacré à quelques aspects critiques de la croissance de couches pour composants micro et optoélectroniques.

Il débute par une présentation du bâti d'épitaxie Riber 49 utilisé pour la présente étude. Puis, nous aborderons l'étude de la qualité des interfaces entre arséniures et phosphures. Nous terminerons par une investigation du dopage au carbone de l'InGaAs.

1. Le bâti Riber 49

Nous allons présenter le bâti de taille industrielle Riber 49 utilisé pour la plupart des croissances de cette étude. Nous décrirons en premier lieu le système global, puis les cellules employées, et enfin le système de pompage et les équipements de la chambre de croissance.

Par ailleurs, quelques échantillons ont été épitaxiés dans un bâti de recherche, de type Riber 32. Ce réacteur est à sources gazeuses d'éléments V, disposant d'un injecteur unique assurant le craquage de l'arsine et de la phosphine. Il est présenté en détails dans la thèse d'Olivier Schuler [1].

A. Le système global

Le Riber 49 est un réacteur d'épitaxie par jets moléculaires destiné à la production industrielle. Pour cette raison, il diffère notablement des machines traditionnellement employées en laboratoire. Il se caractérise notamment par son important volume et par son automatisation poussée lui assurant une grande autonomie et permettant une cadence élevée des croissances.

Le système, schématisé par la figure II-1, est équipé de deux sas, un pour le chargement et un pour le déchargement.

Les substrats peuvent être chargés par cassette de 15 plateaux, chaque plateau pouvant lui-même recevoir un substrat de 6 voire 8 pouces de diamètre, ou plusieurs substrats de plus faible dimension (3 substrats 4 pouces, 5 substrats 3 pouces ou 13 substrats 2 pouces). Ils sont en position face vers le bas et restent ainsi durant toute la procédure de transfert, de préparation et de croissance.

Les deux sas sont reliés entre eux et à la chambre de croissance par un tube de transfert qui comprend un four de dégazage. Les déplacements dans ce tube se font au moyen d'une navette.

La chambre de croissance est également reliée à un puits de pompage, lui-même relié à un piège à phosphore permettant des ouvertures de manière plus sécurisée.

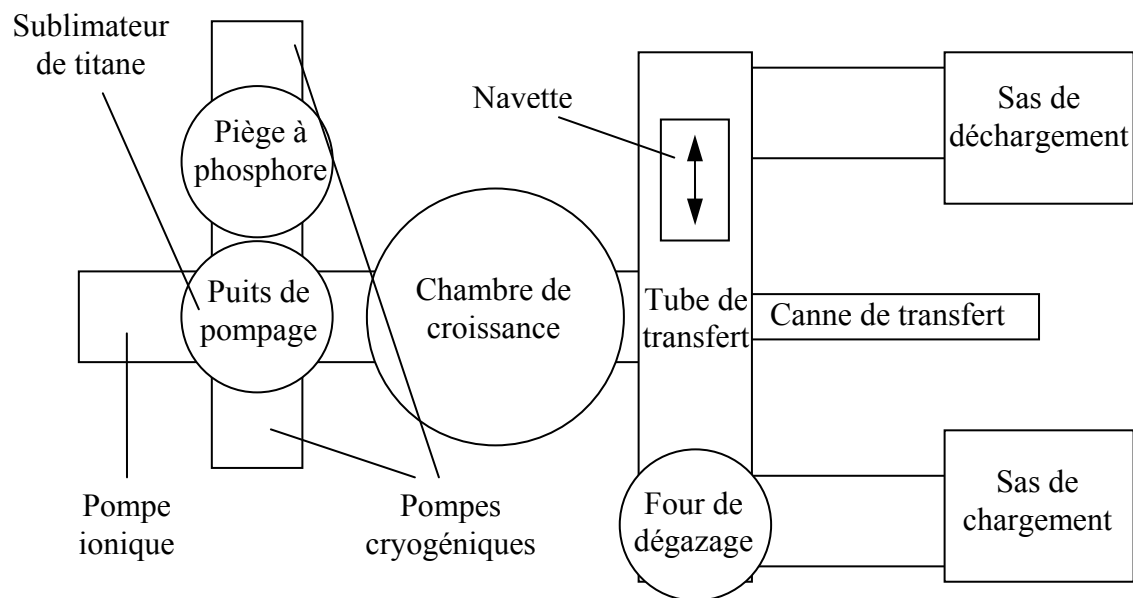


Figure II-1 : Schéma du système d'EJM Riber 49

Tous les déplacements des plateaux entre les sas, la chambre de croissance et le tube de transfert sont effectués grâce à des bras porteurs gérés par un automate. On distingue trois modes de fonctionnement :

- le mode ajustement : l'utilisateur prend le contrôle des bras porteurs, de la navette et des ascenseurs pour effectuer des mouvements élémentaires et pour initialiser les positions de ces éléments ; ce mode de fonctionnement est le moins sécurisé et c'est à l'utilisateur de vérifier si les déplacements sont possibles sans risques
- le mode semi-automatique : les déplacements sont initiés par l'utilisateur qui commande le déplacement d'un plateau d'un emplacement à un autre (en s'assurant que les emplacements voulus sont libres) ; c'est alors l'automate qui décompose ce déplacement en mouvements élémentaires ; 8 séquences sont prévues pour ces déplacements
- le mode automatique : les déplacements sont initiés par l'ordinateur et contrôlés par l'automate, selon le programme établi ; c'est ce mode qui permet d'enchaîner les croissances de plusieurs plateaux successivement sans intervention d'un opérateur et qui assure la plus grande autonomie et une sécurisation maximale.

B. Les cellules

La chambre de croissance (figure II-2) est dotée de 10 piquages utilisés pour les cellules d'éléments III, d'éléments V et de dopants ; les cellules sont inclinées de 40° par rapport à la verticale et chacune est munie d'un cache en tantale.

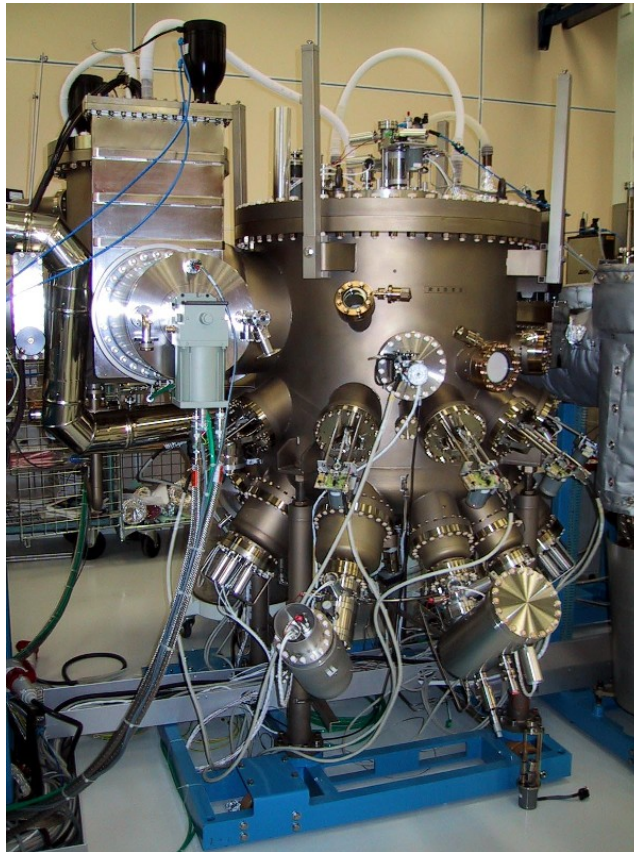


Figure II-2 : Photo du bâti Riber 49

Les cellules d'éléments III sont des sources solides, pour majorité constituées de creusets coniques de 700 cm^3 à double filament. Une cellule de gallium, également à double filament, dotée d'un creuset de forme cylindrique et d'un insert a également été utilisée. Les cellules d'éléments III sont au nombre de 5 : deux cellules de gallium, deux d'indium, et une d'aluminium ; par la suite, une cellule d'indium a été remplacée par une d'aluminium. Le chauffage se fait par deux filaments totalement indépendants, ce qui permet de mieux contrôler les gradients de température. L'aluminium requiert une température plus basse en sortie de cellule, pour éviter la montée des gouttelettes d'aluminium par capillarité sur les parois du creuset ; inversement, pour le gallium, une température plus élevée évitera la

condensation et la formation dans la partie supérieure du creuset de gouttelettes responsables de défauts sur les couches.

Les cellules de dopants comprennent deux sources solides à simple filament de plus petite capacité (environ 70 cm^3) pour le silicium et pour le béryllium, ainsi qu'une source gazeuse de CBr_4 pour le dopage au carbone. Cette source sera détaillée plus loin, dans la partie consacrée au dopage carbone.

Les sources d'éléments V, arsenic et phosphore, sont des sources solides dotées d'une vanne et d'un craqueur, permettant d'obtenir un flux stable et contrôlable.

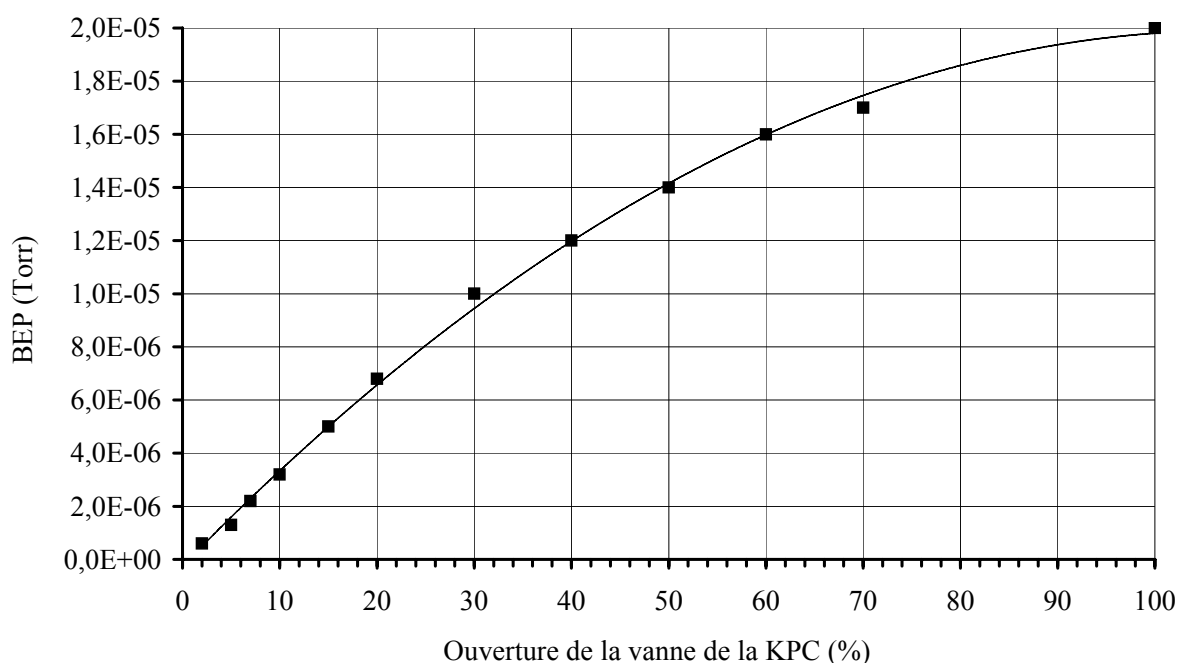


Figure II-3 : Pression équivalente au flux de phosphore en fonction de l'ouverture de la vanne, avec un condenseur à 80°C et un craqueur à 950°C

La cellule de phosphore (KPC1200) est constituée d'un évaporateur de 1200 cm^3 qui peut recevoir une charge de phosphore rouge allant jusqu'à 2 kg. Chauffé à environ 400°C , le phosphore se sublime pour générer un flux de P_4 qui se condense sur les parois du condenseur sous forme de phosphore blanc. Il se réévapore ensuite avec une pression dépendant de la température du condenseur (ajustée entre 60 et 120°C), et génère un nouveau flux de P_4 . Le phosphore passe alors par une vanne métallique qui en contrôle le débit et dont la conductance s'étend de 10^{-13} à $0,5 \text{ L/s}$. La vanne est contrôlée par une vis micrométrique permettant un ajustement précis. Elle est chauffée à une température supérieure à celle du condenseur, afin

d'éviter toute condensation du phosphore. Un tube de transfert amène le phosphore jusqu'au craqueur, où s'effectue la dissociation à haute température, catalysée par la présence de surfaces de tantale.

La figure II-3 présente l'évolution du BEP (Beam Equivalent Pressure, pour pression équivalente au flux) de phosphore en fonction de l'ouverture de la vanne. On peut constater un rapport linéaire pour de petites ouvertures de vanne, mais on note une inflexion à partir de 30% d'ouverture.

La cellule d'arsenic est de type VAC2000 (Valved Arsenic Controlled) et comporte un réservoir de 2300 cm³ (pouvant contenir plus de 10 kg d'arsenic) chauffé par un filament en tantale. La cellule inclut une vanne en titane opérée aux environs de 400°C permettant de moduler le flux. Le craqueur permet la dissociation des tétramères en dimères. Mais contrairement au phosphore, l'arsenic peut être injecté sous forme de tétramères, le craquage est donc facultatif.

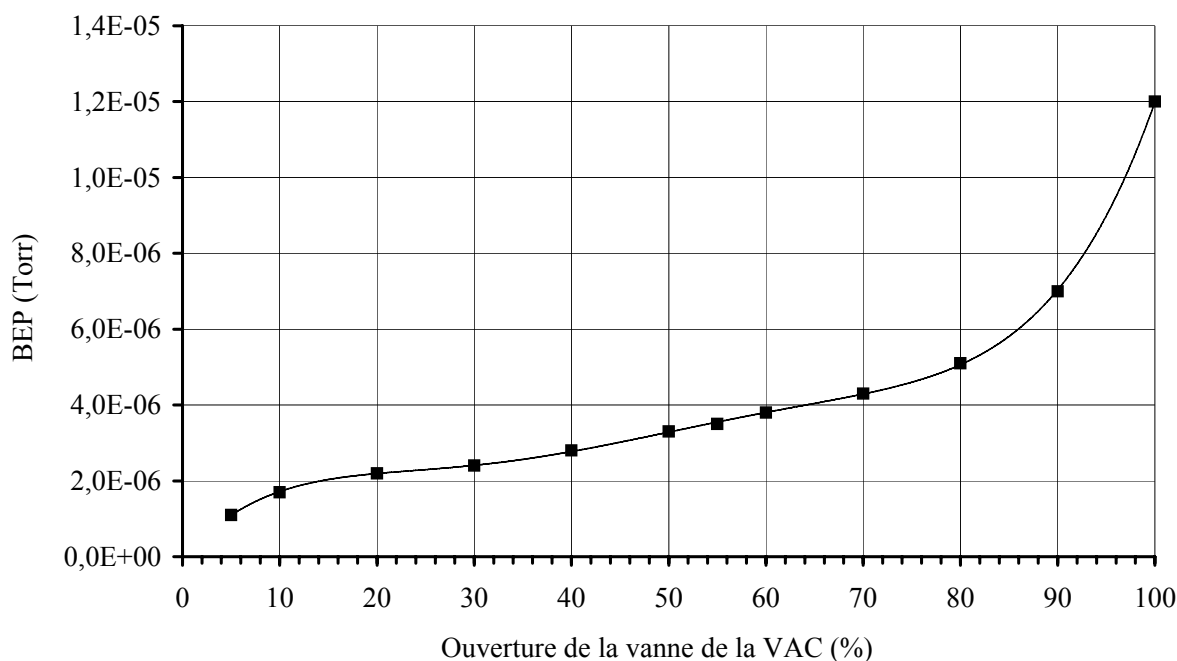


Figure II-4 : Pression équivalente au flux d'arsenic en fonction de l'ouverture de la vanne

La figure II-4 présente l'évolution du flux d'arsenic sous forme tétramère en fonction de l'ouverture de la vanne, sans craquage (le craqueur étant à une température comprise entre 600 et 650°C). Le comportement est très différent de celui de la cellule de phosphore. Il n'y a pas vraiment de zone linéaire : l'évolution est assez lente aux faibles ouvertures et croît fortement à l'approche de l'ouverture maximale.

C. Le pompage et les équipements du bâti

Lors de la croissance, les plateaux sont portés par un manipulateur porte-substrats dénommé PSCT (Porte-Substrat Chauffant Tournant) et dimensionné pour des plateaux de 10 pouces de diamètre. Il permet la rotation du plateau à une vitesse variant de 10 à 60 tours par minute. Le chauffage est assuré par deux filaments, l'un au centre et l'autre en périphérie, afin d'assurer une meilleure homogénéité de la température du plateau. La température est contrôlée au moyen de deux thermocouples (un par filament) et régulée par un régulateur. Deux ports optiques pour pyromètre, l'un focalisé au centre du plateau et l'autre en périphérie, permettent également des mesures de température sur le plateau.

Le dispositif de pompage comprend :

- des panneaux cryogéniques refroidis à l'azote liquide : un panneau dit « général » englobe la chambre de croissance ; un deuxième entoure le manipulateur porte-substrat ; un troisième panneau se trouve dans le puits de pompage ; un quatrième, appelé « doigt froid », sert de piège pour le phosphore lors des étuvages réalisés avant les ouvertures ; enfin, un cinquième panneau est situé dans le tube de transfert au niveau du four de dégazage
- deux pompes cryogéniques permettant un pompage propre de toutes les espèces chimiques (sauf l'hélium) sur une large gamme de pression ; elles sont sécurisées par des vannes en cas de trop forte pression dans le bâti ou de température trop élevée
- une pompe ionique de 1000 L/s, désactivée automatiquement en cas de trop forte pression
- un sublimateur de titane, situé dans le puits de pompage.

Les sas de chargement et déchargement sont équipés chacun d'une pompe cryogénique ainsi que d'une pompe primaire sèche unique. Le tube de transfert est muni d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane.

Le bâti est également équipé d'une jauge Bayard-Alpert rétractable qui permet des mesures de flux, ainsi que d'un spectromètre de masse analysant les espèces chimiques gazeuses présentes dans l'enceinte.

Enfin, le bâti d'épitaxie est équipé d'un système de diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED).

2. Caractérisation des interfaces As-P

L'étude des matériaux phosphorés a ouvert des perspectives nouvelles dans le domaine des III-V et a amené le développement progressif de nouvelles hétérostructures. Le GaInP peut par exemple constituer face à l'AlGaAs une alternative attractive pour éviter les risques d'oxydation et la formation de niveaux de défauts liés à l'aluminium. L'emploi de phosphures facilite en outre les gravures sélectives de matériaux. Le système GaInP/GaAs peut ainsi être employé pour des transistors de type HEMT ou HBT mais aussi pour des structures laser.

Ces nouvelles applications faisant intervenir arséniures et phosphures requièrent alors des interfaces contrôlées. La problématique des interfaces entre matériaux phosphorés et arséniés n'est maintenant plus une nouveauté dans la physique des semi-conducteurs et elle a donné lieu à de nombreuses études sur des bâtis d'EJM de recherche.

L'utilisation d'un bâti de dimension industrielle nécessite cependant d'aborder le sujet et de déterminer la qualité des interfaces pouvant être réalisées sur une telle machine.

Nous nous proposons ici d'étudier ces interfaces dans le cas du bâti industriel Riber 49 en nous basant sur des couches dont la croissance est maîtrisée sur des machines de recherche.

Après un exposé rapide des problèmes liés aux interfaces, nous présenterons une série de mesures de la décroissance du flux d'arsenic et de phosphore suite à la fermeture des vannes. Nous étudierons ensuite en détails la qualité des interfaces dans le cas de couches pour transistors HEMT.

A. Problématique des interfaces

Les phénomènes intervenant aux interfaces peuvent être soit extrinsèques, c'est-à-dire dépendant de la configuration matérielle du bâti, soit intrinsèques, c'est-à-dire qu'ils font intervenir des mécanismes propres aux matériaux. On peut séparer le problème des transitions entre différents éléments III de celui des commutations d'éléments V.

a) Les commutations d'éléments III

Le coefficient d'incorporation des éléments III est proche de 1 ; comme le flux non incorporé se condense rapidement sur les parois, la pression résiduelle de ces éléments dans le bâti est négligeable. Dès lors, l'interposition d'un cache mécanique devant la cellule permet de stopper l'incorporation d'éléments III. Le principal phénomène mis en jeu pour les transitions de ce type d'élément est celui de la ségrégation. Il consiste en un échange d'éléments, le moins lié remontant en surface en lieu et place de l'élément le plus lié qui descend, ce qui permet de minimiser l'énergie totale. Parmi les trois éléments typiquement employés en épitaxie, c'est l'indium qui est le plus facilement ségrégué en surface par rapport au gallium et à l'aluminium. Le gallium est quant à lui ségrégué par rapport à l'aluminium [2-3].

Ce phénomène a été abondamment étudié, notamment à l'IEMN, ce qui a permis d'établir un modèle cinétique [4]. La ségrégation est réduite aux températures de croissance plus basses. En outre, pour une même température de croissance, elle est plus faible dans le cas du GaInP que dans celui de l'InGaAs, en raison d'une énergie de ségrégation plus faible [5].

Il apparaît donc que la ségrégation des éléments III est un phénomène intrinsèque qui ne dépend pas directement de la configuration du bâti d'épitaxie. Aussi, nous ne nous attacherons pas à ce problème.

b) Les commutations d'éléments V

La croissance en excès d'éléments V et surtout la faible condensation de ces éléments rend beaucoup plus délicat ce genre de transition. Les échanges d'anions étant facilités, il peut se former à l'interface une couche d'alliage des deux éléments V. Des interfaces diffuses ont en effet été constatées dans le cas de commutations arsenic phosphore [6-8]. De nombreuses études mettent en œuvre une optimisation des procédures de commutation [9-10] et de croissance [11] mais les processus sont longtemps restés mal compris.

On peut distinguer les phénomènes hors croissance de ceux qui ont lieu durant la croissance.

Des phénomènes d'échange peuvent tout d'abord intervenir lors d'un arrêt de croissance au moment de la commutation, lorsque l'élément V envoyé à la surface diffère de celui du matériau déposé auparavant.

L'exposition du GaAs et de l'InAs au phosphore se traduit par l'incorporation dans le matériau d'atomes de phosphore qui prennent la place des atomes d'arsenic sur une épaisseur de quelques monocouches [12-13]. Dans la situation réciproque, l'InP sous flux d'arsenic se caractérise par la formation d'environ une monocouche d'InAsP en surface [14].

Les énergies de liaison interviennent dans ce mécanisme d'échange. Ainsi, l'énergie de liaison entre Ga et As (50,1 kcal/mol) est plus faible que celle liant Ga et P (54,9 kcal/mol). Le gallium se liera alors plus avec le phosphore puisque la liaison sera moins facilement rompue dans le volume, ce qui peut induire le remplacement des atomes d'arsenic par des atomes de phosphore [14].

En ce qui concerne les mécanismes intervenant durant la croissance, les problèmes rencontrés sont de deux ordres.

D'une part, on peut noter, comme pour les éléments III, un phénomène intrinsèque de ségrégation. C'est alors l'arsenic, le moins lié, qui aura tendance à ségréger en surface. Un enrichissement de la surface en arsenic a ainsi été décelé sur des couches de GaInP déposées sur GaAs [15]. Comme indiqué précédemment, le gallium se liera préférentiellement avec le phosphore. Les énergies de liaison de l'indium avec l'arsenic (48,0 kcal/mol) et le phosphore (47,3 kcal/mol) étant quasiment identiques, l'échange sera alors plus marginal qu'avec le gallium. Ce mécanisme d'échange est toutefois limité cinétiquement aux plus basses températures de croissance, alors qu'il est contrebalancé par la désorption d'arsenic pour des températures de croissance supérieures à 500°C [16]. La rugosité d'interface liée à la ségrégation est donc minime.

D'autre part, des phénomènes extrinsèques peuvent intervenir. En effet, la pression résiduelle en éléments V dans le bâti ou un injecteur unique pour l'arsenic et le phosphore favorisent le mélange des éléments V, d'autant plus facilement que la croissance se fait en excès d'éléments V. Cela est particulièrement critique dans le cas d'une croissance de phosphure sur une couche d'arséniure, en raison du plus fort coefficient d'incorporation de l'arsenic par rapport au phosphore. On parle alors d'effet mémoire de l'arsenic. Ainsi, une pression résiduelle d'arsenic trop forte peut entraîner l'incorporation involontaire d'arsenic dans la couche de matériau phosphoré [17]. En particulier, dans le cas de l'EJM à sources gazeuses avec craqueur unique, un mélange des gaz arsine et phosphine dans le craqueur peut conduire à la formation d'un alliage As-P à l'interface [16].

Il y a donc à la fois risque d'échange entre arsenic et phosphore en cas d'exposition prolongée d'une surface à un élément V différent, mais aussi risque d'incorporation de l'élément V précédent dans la couche suivante si cet élément est encore présent dans le bâti, plus particulièrement s'il s'agit de l'arsenic.

Nous allons étudier les phénomènes se produisant aux interfaces dans le cas d'un bâti d'épitaxie de taille industrielle. Ce sont les causes extrinsèques, les plus susceptibles d'évoluer en fonction du bâti, qui vont donc motiver notre étude. Nous nous concentrerons sur l'interface GaInP sur GaAs et nous caractériserons l'effet mémoire de l'arsenic qui pourrait s'avérer critique.

B. Mesures de décroissance des flux d'éléments V

En guise de préliminaire à cette étude, nous avons réalisé quelques mesures de décroissance de flux des éléments V, As₄ et P₂, dans le bâti d'épitaxie Riber 49.

Dans chaque cas, nous avons programmé l'ouverture de la vanne à 100% pour une durée déterminée (1 ou 10 min). Puis, à l'instant considéré comme $t = 0$, le cache de la cellule est fermé et la consigne de la vanne est portée à 0. Celle-ci met de 2 à 5 secondes pour atteindre sa position de fermeture totale, l'opération se faisant cache fermé.

Outre la durée d'ouverture de la vanne, les paramètres sont l'envoi ou non d'un flux de gallium avant la fermeture de la vanne d'élément V (indiqué par la mention Ga), la mise en position de la jauge flux dès l'ouverture de la vanne (noté j+) ou seulement 1 min avant la fermeture (noté j-) dans le cas d'une ouverture de 10 min. Une mesure a également été faite avec la vanne d'arsenic ouverte à 50%.

Les graphiques de la figure II-5 présentent les variations normalisées des flux d'arsenic et de phosphore mesurés successivement par la jauge flux.

Avant la fermeture des vannes, le flux atteint des valeurs allant de $1,5$ à $1,7 \cdot 10^{-5}$ Torr dans le cas de l'arsenic (ou $3,6 \cdot 10^{-6}$ dans le cas d'une vanne ouverte à 50%) et on note un BEP proche de $8,5 \cdot 10^{-6}$ Torr dans le cas d'un flux de phosphore.

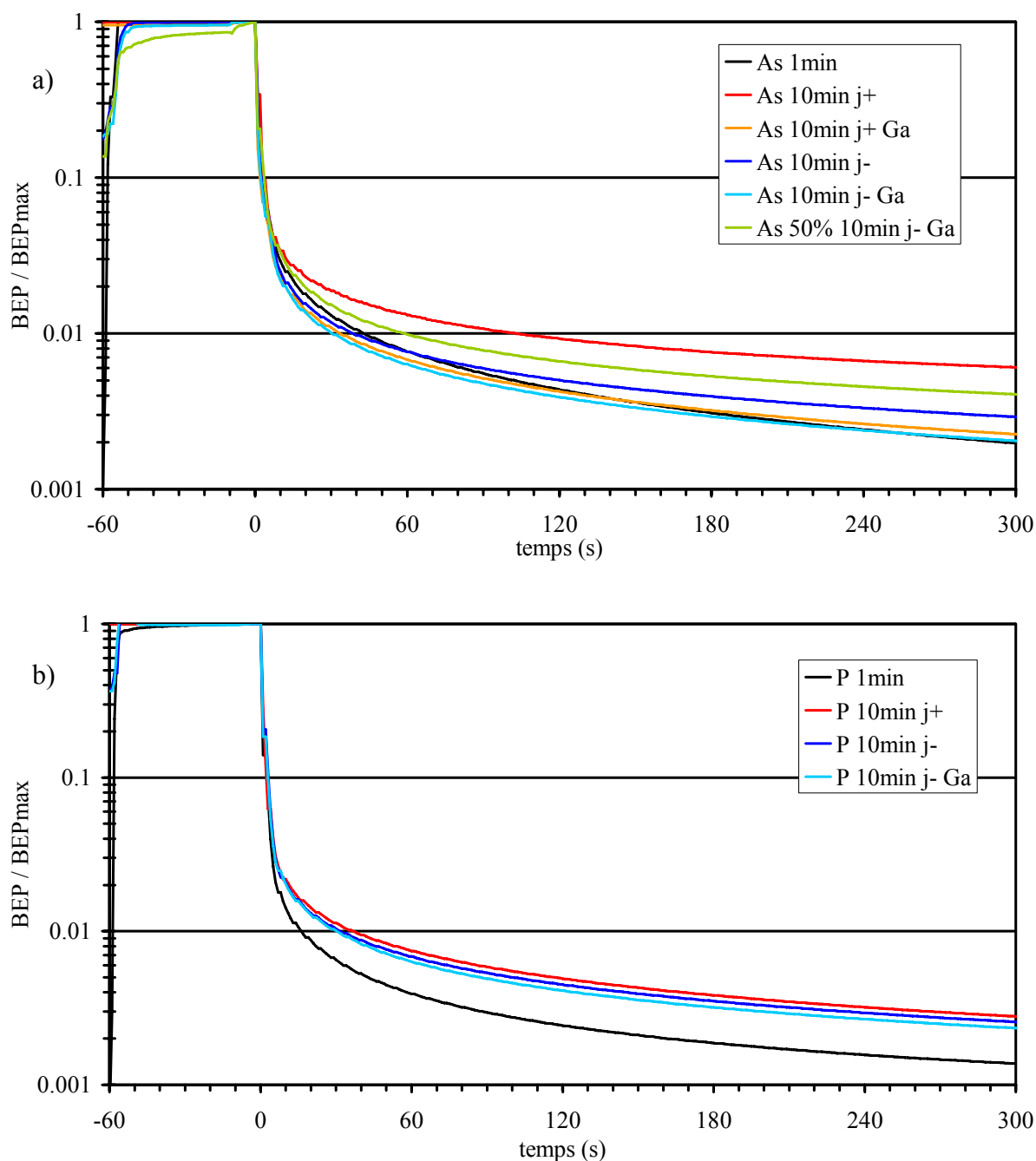


Figure II-5 : Décroissance des flux d' As_4 (a) et de P_2 (b) ; les valeurs de flux sont divisées par la valeur maximale atteinte avant fermeture de la vanne

Dans les deux cas, on constate une chute brutale du flux à la fermeture de la vanne d'élément V. Le BEP perd alors un ordre de grandeur dans un intervalle de 3 secondes. Au cours de cette première phase, les différents paramètres ne semblent pas avoir d'influence notable puisque les courbes se superposent. Le temps caractéristique de cette phase de décroissance est de l'ordre d'une à deux secondes.

Au-delà de 5 secondes, les courbes commencent à se distinguer. C'est une phase de baisse de pression beaucoup plus lente, dont le temps caractéristique est de plusieurs minutes (3 à 10 minutes). Il correspond au pompage des éléments V qui sont progressivement piégés par les panneaux cryogéniques. Ce temps est assez variable dans le cas du flux d'arsenic, alors que pour le phosphore, les différentes courbes présentent une pente sensiblement identique. C'est au cours de cette phase que les différents paramètres jouent un rôle significatif.

Le tableau II-1 indique les durées nécessaires pour obtenir une division du flux par 100 dans chacun des cas mesurés. Ces valeurs reflètent les disparités de vitesse de la décroissance du flux mesuré selon les conditions expérimentales.

Nature du flux	Durée pour obtenir une pression divisée par 100 (s)
As 1 min	43
As 10 min j+	103
As 10 min j-	39
As 10 min j+ Ga	34
As 10 min j- Ga	31
As 50% 10 min j- Ga	59
P 1 min	17
P 10 min j+	37
P 10 min j-	32
P 10 min j- Ga	31

Tableau II-1 : Durée pour la division par 100 du flux d'arsenic ou de phosphore

La décroissance du phosphore semble globalement plus rapide, mais les pressions de départ ne sont pas les mêmes. En outre, le flux de phosphore est constitué de dimères, contrairement à l'arsenic qui est sous forme de tétramères.

Par ailleurs, la présence de gallium permet une diminution beaucoup plus rapide de la pression d'arsenic, de par le fait qu'il se recombine avec ce dernier pour se condenser sur les parois froides. Le temps de décroissance passe de 103 s à 34 s lorsqu'on envoie du gallium

(l'effet du gallium est peut-être surestimé par la jauge). Cet effet est réduit mais toujours significatif lorsque la jauge n'est sortie qu'une minute avant la coupure du flux d'arsenic.

Un flux plus faible d'arsenic se traduit par une décroissance relativement plus lente, ce qui s'explique par le fait que les pressions de départ sont plus basses.

Il résulte de l'ouverture de la vanne pendant 10 minutes une décroissance plus lente que dans le cas d'une ouverture de vanne d'une minute. On note aussi un « effet de jauge », avec une décroissance plus rapide lorsque la jauge n'est mise en place qu'une minute avant la fermeture de vanne. La rétractation de la jauge durant les 9 premières minutes de flux fait chuter le temps de décroissance de 103 à 39 secondes dans le cas de l'arsenic.

Cela indique un effet mémoire de la jauge de flux, qui surestimerait le flux d'arsenic en raison de l'arsenic emmagasiné pendant l'ouverture de la vanne. En effet, une exposition plus courte de la jauge à un flux d'arsenic résulte en une décroissance plus rapide. Ce peut être une ouverture de vanne de plus courte durée ou une mise en place tardive de celle-ci. Dans les deux cas, la jauge est exposée 1 min au flux d'arsenic et la durée mise pour diviser le flux par 100 passe de 103 s à respectivement 43 s ou 39 s. L'« effet de jauge » supposé est par contre presque insignifiant pour l'arsenic après l'envoi d'un flux de gallium.

La pression indiquée par la jauge est donc surestimée par rapport au flux réel sur l'échantillon. Les temps réels de décroissance sont proches des temps mesurés les plus courts.

Pour le phosphore, l'effet de la mise en place tardive de la jauge est beaucoup plus limité, avec un temps passant de 37 à 32 secondes, alors qu'une ouverture de vanne plus courte accélère toujours la décroissance du flux qui se fait en 17 s au lieu de 37 s. Enfin, l'envoi de gallium n'a pas d'effet sur la décroissance du flux.

Cette étude nous permet d'établir que l'interposition du cache devant la cellule d'élément V se traduit par une chute brutale du flux moléculaire dans les toutes premières secondes, correspondant à la fermeture de la vanne. Le système ne semble donc pas nécessiter d'interruptions de croissance longues (au-delà de quelques secondes).

Compte tenu d'un effet de jauge supposé et du fait que, lors de la croissance, le flux d'arsenic est accompagné d'un flux d'élément III, on peut conclure qu'il faut effectivement moins d'une minute pour parvenir à une division par cent du flux d'élément V et que ce temps se situe plutôt entre 30 et 40 secondes.

En nous basant sur ce temps caractéristique, nous allons à présent étudier les interfaces arséniures phosphures présents dans les structures HEMT.

C. Etude de couches HEMT GaInP/InGaAs/GaAs

Pour caractériser les interfaces, plusieurs structures peuvent être utilisées. Parmi les plus classiques figurent bien sûr les puits quantiques de GaAs dans GaInP [18-20] ou GaInAs dans InP [6]. Les photons émis sont caractérisés par une longueur d'onde correspondant à l'énergie de transition du puits, donnant ainsi des informations sur l'état des interfaces. En outre, les puits asymétriques du type AlGaAs/GaAs/GaInP (et réciproquement) permettent de séparer les problèmes d'interfaces GaInP/GaAs et GaAs/GaInP [8,17,21]. Des études de super-réseaux ont aussi été menées avec des analyses en diffraction de rayons X [22-24].

L'objectif de notre travail est d'étudier s'il est possible de réaliser la croissance sur bâti industriel de couches pour transistors déjà réalisées sur bâti de recherche. Nous avons donc choisi de mesurer la qualité des interfaces en étudiant directement les propriétés de couches pour transistors, plus précisément HEMT (High Electron Mobility Transistor). Ce composant est un transistor à effet de champ basé sur le transfert de charges de la barrière dans le canal, le transfert de charges (et donc la conductivité du canal) étant modulé par le potentiel appliqué sur la grille. Il est primordial de réaliser une interface d'excellente qualité afin d'optimiser le transfert des charges et d'assurer une mobilité élevée.

Contrairement aux transistors HEMT arséniés (comme la structure AlGaAs/InGaAs/GaAs), pour lesquels l'interface canal-barrière ne pose pas de problème, ceux du type GaInP/InGaAs présentent une interface As/P entre le canal et la barrière. Nous avons expliqué que ce genre de commutation était délicat à réaliser, en raison des phénomènes extrinsèques de mélange des éléments V qui s'ajoutaient aux mécanismes intrinsèques de ségrégation.

Une forte rugosité d'interface va induire la diffusion des porteurs et donc une baisse de la mobilité [25], d'où la nécessité de veiller à obtenir une interface la meilleure possible pour ne pas dégrader les propriétés de transport du canal.

La mesure des propriétés électriques par effet Hall (mobilité et densité de porteurs) va nous aider à déterminer la qualité des interfaces des couches pour transistors HEMT.

Nous allons comparer les structures HEMT élaborées dans le bâti Riber 49 à celles déjà obtenues à l'IEMN dans un bâti de recherche EJM à sources gazeuses.

a) Etude de la structure HEMT GaInP/InGaAs

La structure HEMT GaInP/InGaAs a été étudiée à l'IEMN par Olivier Schuler [1]. Elle est présentée sur la figure II-6.

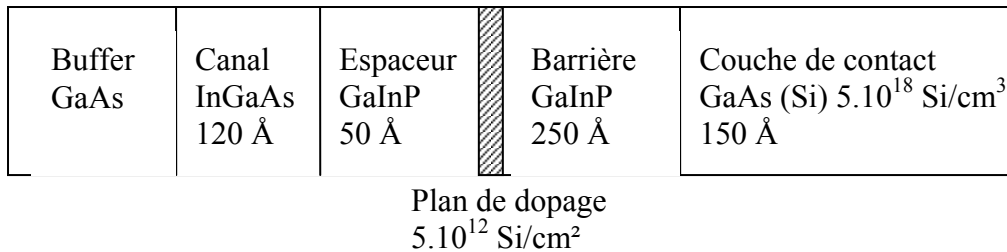


Figure II-6 : Structure pour transistor HEMT à canal InGaAs

Les mauvais résultats de cette structure en terme de mobilité (mobilité de l'ordre de 5000 cm²/V/s à 77K) ont été expliqués par la formation à l'interface d'un puits parasite de type GaInAsP, dû à l'arsenic résiduel qui s'incorpore dans la couche GaInP. Pour pallier à ce problème, un habillage d'interface a été proposé sous la forme de 6 monocouches d'AlInP. L'alliage formé à l'interface est alors du type AlInAsP et constitue une barrière, ce qui entraîne la disparition du puits parasite, avec une mobilité à 77 K montant à 15000 cm²/V/s.

Nous avons réalisé des épitaxies sur le bâti de recherche à sources gazeuses. Les croissances sont réalisées sur des quarts de substrat GaAs (1 0 0) semi-isolants de 2 pouces de diamètre, collés à l'indium sur substrat silicium. Après un buffer de GaAs de 3000 Å épitaxié à 600°C, la température du substrat est abaissée à 520°C. La croissance de la couche active débute par les 120 Å du canal In_{0,2}Ga_{0,8}As réalisés à une vitesse de 0,63 µm/h. La procédure de commutation consiste en un arrêt de croissance de 5 secondes sous flux de phosphore. La croissance de la barrière en Ga_{0,52}In_{0,48}P se fait à une vitesse de croissance d'environ 1 µm/h. Un flux de phosphore est maintenu durant le plan de dopage. La croissance se termine par une couche de contact en GaAs dopé épitaxiée à 0,5 µm/h.

Les échantillons ont été caractérisés par effet Hall selon la méthode de Van der Pauw. Les mesures d'effet Hall sont à analyser avec précaution car elles donnent dans le cas d'hétérostructures des propriétés électriques (densité et mobilité) qui sont la convolution des propriétés des différentes couches de la structure. La conduction ne se limite pas forcément à celle du gaz bidimensionnel : une conduction parallèle peut aussi exister dans la couche

donneuse et la couche de contact. Les propriétés de cette dernière ont toutefois été étudiées pour qu'elle soit déplétée par le potentiel de surface.

Dans le cas de deux canaux couplés de densité n_1 et n_2 et de mobilité μ_1 et μ_2 , les valeurs mesurées par effet Hall sont :

$$n_H = \frac{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2}{n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2} \quad \text{et} \quad \mu_H = \frac{n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2}{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}$$

Cependant, les propriétés mesurées peuvent refléter plus particulièrement l'un des canaux si la conduction se fait très préférentiellement par celui-ci. Par exemple, à basse température, les termes exprimant les propriétés du canal l'emporte dans les équations, et la mobilité du gaz bidimensionnel est largement dominante.

Les résultats mesurés sur ces structures (tableau II-2) sont similaires à ceux mesurés par Olivier Schuler [1], illustrant au passage les qualités de reproductibilité de l'épitanie.

Structure	GaInP/InGaAs	GaInP/AlInP/InGaAs
Mobilité de Hall 300K	1070	5320
77K	1470	16700
Densité de Hall 300K	$3,5.10^{12}/\text{cm}^2$	$1,7.10^{12}/\text{cm}^2$
77K	$3,4.10^{12}/\text{cm}^2$	$1,6.10^{12}/\text{cm}^2$

Tableau II-2 : Résultats des mesures d'effet Hall sur des structures HEMT à canal InGaAs épitaxiées sur le bâti d'EJM à sources gazeuses Riber 32

La mobilité augmente significativement à basse température par rapport à la température ambiante, mais dans des proportions bien plus importantes dans le cas de la structure avec habillage, ce qui confirme la présence d'un gaz d'électrons bidimensionnel.

La densité quant à elle semble indiquer que, dans le cas de la structure sans habillage, les électrons se situent majoritairement au niveau du plan de dopage.

Les mêmes structures ont ensuite été réalisées sur le bâti Riber 49, toujours sur quart de substrat GaAs. La croissance débute par une couche tampon de GaAs de 3000 Å épitaxiée à 600°C ; la température du substrat est progressivement abaissée à 550°C durant la fin de la couche tampon. Elle est ensuite abaissée à 500°C hors croissance pour la couche active. 120 Å d'InGaAs sont déposés à 0,63 µm/h. La commutation As-P (décrite par la figure II-7)

est réalisée cette fois sous la forme d'un arrêt de croissance de 5 s sous un flux d'arsenic décroissant (fermeture de la vanne, cache ouvert) suivi de 2 s sous flux de phosphore, la vanne de phosphore étant ouverte, cache fermé, durant la fermeture de la vanne d'arsenic. La croissance du GaInP est alors effectuée à environ 1 $\mu\text{m}/\text{h}$, le flux de phosphore étant maintenu lors de la réalisation du plan de dopage. La deuxième commutation est réalisée sous la forme de 5 s d'exposition au phosphore et de 2 s à l'arsenic, avant l'épitaxie de la couche de GaAs dopée en volume. Cette deuxième interface étant située loin de la zone active, nous supposons qu'elle n'influence pas les propriétés de la structure.

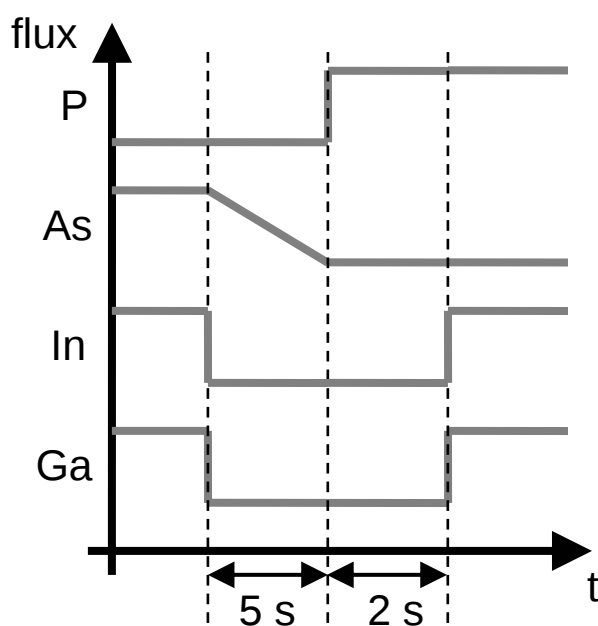


Figure II-7 : Description de la commutation dite « standard » entre le canal et la barrière

Structure	GaInP/InGaAs	GaInP/AlInP/InGaAs
Mobilité de Hall 300K	2260	5430
77K	3280	15800
Densité de Hall 300K	$2,56.10^{12}/\text{cm}^2$	$1,79.10^{12}/\text{cm}^2$
77K	$2,70.10^{12}/\text{cm}^2$	$1,86.10^{12}/\text{cm}^2$

Tableau II-3 : Résultats des mesures d'effet Hall sur des structures HEMT à canal InGaAs épitaxiées sur le bâti à sources solides Riber 49

Pour la structure sans habillage (dont les propriétés sont présentées dans le tableau II-3), la mobilité est plus élevée que précédemment mais elle reste faible et confirme l'absence de gaz

d'électrons bidimensionnel. La densité de Hall est plus faible que sur les couches réalisées sur le bâti gaz.

La couche réalisée sur le bâti solide avec habillage d'AlInP présente des propriétés électriques quasi-identiques à son homologue du bâti gaz, avec présence évidente d'un gaz d'électrons bidimensionnel.

Ces résultats indiquent que le passage à un bâti industriel ne s'accompagne d'aucune dégradation des propriétés électriques des couches épitaxiées. Les résultats obtenus sur le bâti de recherche à sources gazeuses sont transposables sur le bâti industriel à sources solides.

Nous allons à présent étudier la structure HEMT afin de mieux en caractériser l'interface critique.

b) Rôle de l'habillage

Afin de mesurer l'effet de la densité du plan de dopage sur les propriétés électriques, nous avons réalisé les mêmes structures que celles présentées précédemment avec un plan de dopage de 1.10^{12} Si/cm² au lieu de 5.10^{12} Si/cm². La structure avec habillage de 6 monocouches d'AlInP n'a été réalisée que sur le bâti 32 à sources gazeuses (GSMBE).

Structure	GaInP/InGaAs	GaInP/InGaAs	GaInP/AlInP/InGaAs
Bâti	49 - SSMBE	32 - GSMBE	32 - GSMBE
Mobilité de Hall 300K	5330	3960	4580
77K	18200	9140	14300
Densité de Hall 300K	$9,10.10^{11}/\text{cm}^2$	$6,94.10^{11}/\text{cm}^2$	$4,00.10^{11}/\text{cm}^2$
77K	$1,16.10^{12}/\text{cm}^2$	$9,03.10^{11}/\text{cm}^2$	$6,92.10^{11}/\text{cm}^2$

Tableau II-4 : Résultats des mesures d'effet Hall sur des structures HEMT à canal InGaAs, avec et sans habillage d'AlInP épitaxiées sur les bâtis Riber 49 et Riber 32

La couche épitaxiée sur le bâti Riber 49 à sources solides (SSMBE) montre qu'une mobilité élevée, caractéristique d'un gaz d'électrons bidimensionnel peut être atteinte sans la couche d'habillage AlInP.

La même couche réalisée sur le bâti à sources gazeuses présente une mobilité nettement plus faible. L'habillage d'interface avec l'AlInP permet alors de ramener la mobilité à un meilleur

niveau (sans toutefois atteindre celui obtenu dans le cas du bâti 49). La densité par contre est fortement diminuée dans le cas de la couche avec habillage, passant de 7.10^{11} à 4.10^{11} /cm².

L'emploi de sources solides distinctes peut être invoqué pour expliquer cette meilleure qualité d'interface. En effet, l'utilisation de sources gazeuses mono-injecteur se traduit par un mélange des gaz arsine et phosphine dans le craqueur, induisant l'incorporation d'arsenic résiduel dans la couche de GaInP et la formation d'un puits parasite [21].

Ces résultats confirment que le film d'AlInP intercalé entre le canal et l'espaceur permet de favoriser la formation d'un gaz d'électrons bidimensionnel et de masquer un puits parasite à l'interface dans le cas de croissance sur le bâti à sources gazeuses.

Il n'en va pas de même pour ce qui est des croissances dans le bâti 49. En effet, pour la structure à faible dopage, les propriétés électriques de la couche sans AlInP témoignent d'une bonne qualité d'interface et permettent de supposer qu'un tel habillage serait inutile. En revanche, pour la structure à dopage plus fort présentée en premier lieu (5.10^{12} Si/cm²), cet habillage a bel et bien permis la formation du gaz d'électrons quel que soit le bâti de croissance.

Afin de mieux comprendre le comportement de la structure, nous en avons réalisé des simulations par résolution autocohérente des équations de Schrödinger et Poisson. Le programme a été réalisé par Didier Théron et Olivier Schuler et les détails sont disponibles dans le mémoire de thèse de ce dernier [1].

Nous présentons successivement la simulation de la structure HEMT avec un plan de dopage de 5.10^{12} Si/cm² et de 1.10^{12} Si/cm² (figure II-8).

Dans le cas d'une densité de dopage élevée, un puits se crée au niveau du plan de dopage. Le deuxième niveau d'énergie de la structure est associé à ce puits, ce qui réduit la densité d'électrons dans le canal. En ramenant le dopage à 1.10^{12} Si/cm², le pourcentage d'électrons dans le canal passe de 37% à 83%.

Le confinement des électrons dans le puits localisé au niveau du plan de dopage modifie sensiblement les propriétés électriques. En effet, la conduction se fait alors également en parallèle au niveau du plan de dopage, où la mobilité est nettement plus faible [26].

Ces résultats nous expliquent pourquoi la mobilité est meilleure avec un dopage plus faible. En revanche, l'effet de l'AlInP dans le cas du dopage élevé reste mal compris. Dans le cas du bâti 49 à sources solides, il ne peut se résumer à un « habillage d'interface » destiné à

masquer un puits parasite. En effet, pour un dopage plus faible, le gaz d'électrons se forme même en l'absence de cette couche. En revanche, il joue un rôle clé pour la structure à fort dopage puisque sa présence favorise l'apparition du gaz d'électrons. Les simulations réalisées indiquent que la couche d'AlInP renforce le confinement des porteurs dans le canal, ce qui pourrait expliquer la meilleure mobilité.

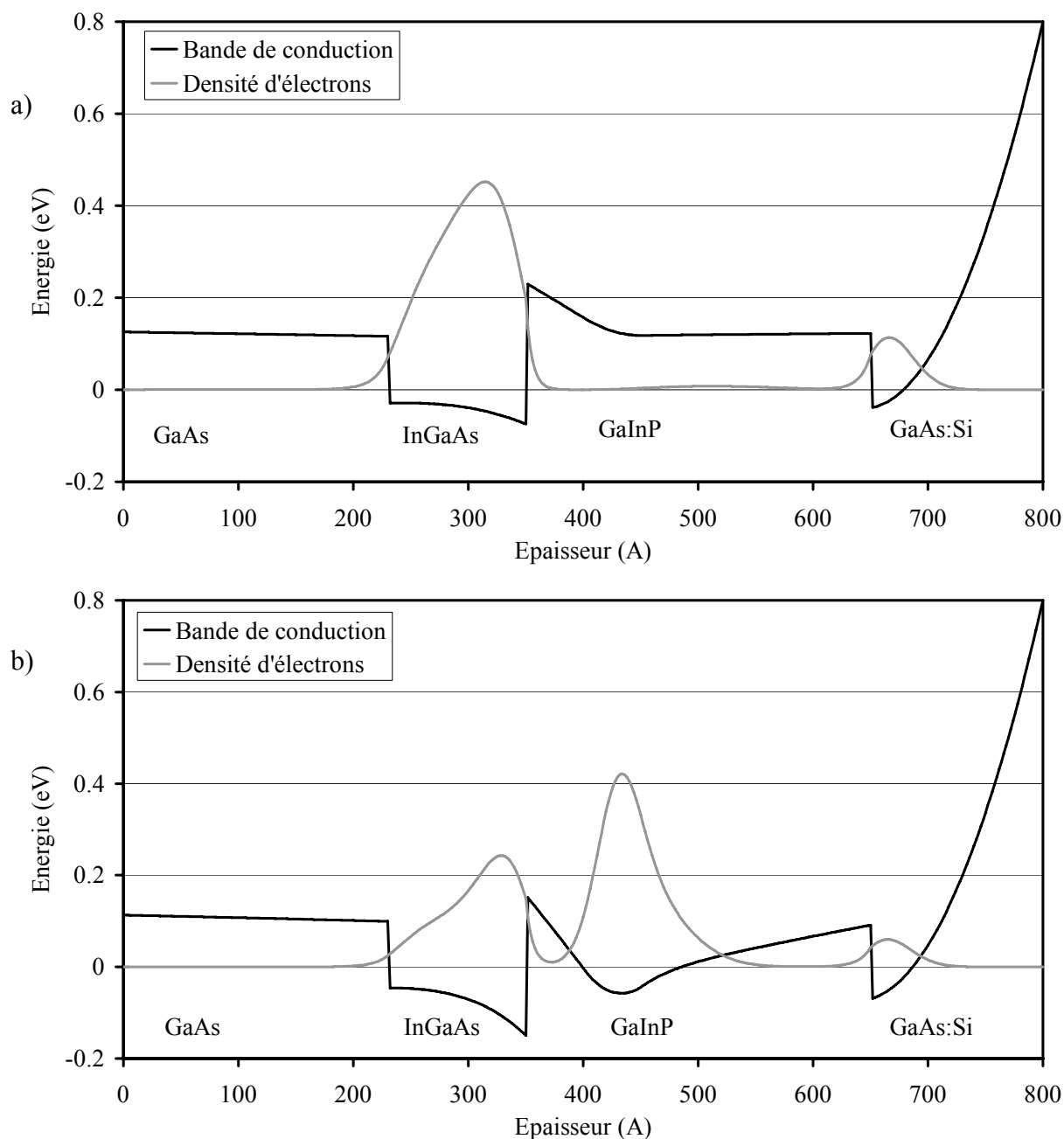


Figure II-8 : Simulation Schrödinger Poisson des structures HEMT GaInP/InGaAs avec un plan de dopage de $1.10^{12}/\text{cm}^2$ (a) et de $5.10^{12}/\text{cm}^2$ (b)

Pour étudier la qualité de l'interface, la mobilité est le paramètre le plus sensible. Aussi c'est la structure à plus haute mobilité, donc à dopage plus faible, que nous étudierons.

c) Etude des interfaces

Pour éviter que les électrons ne soient localisés au niveau du plan de dopage mais pour qu'ils le soient à l'interface, nous avons réalisé l'étude sur la structure comprenant un plan de dopage de plus faible densité ($1.10^{12} / \text{cm}^2$).

Selon cette structure, 5 échantillons ont été réalisés, avec 5 procédures de commutation différentes. Les variations de commutation portent sur la durée de la commutation entre InGaAs et GaInP, comprenant des temps d'exposition de la surface d'InGaAs aux flux d'arsenic et de phosphore. Le tableau II-5 présente l'ensemble des mesures d'effet Hall effectuées sur ces échantillons.

Procédure de commutation InGaAs/GaInP	Mobilité 300 K ($\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}^2$)	Mobilité 77 K ($\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}^2$)	Densité 300 K ($/\text{cm}^2$)	Densité 77 K ($/\text{cm}^2$)
5 s sous As	5330	18200	$9,10.10^{11}$	$1,16.10^{12}$
5 s sous As – 5 s sous P	5630	19100	$9,88.10^{11}$	$1,20.10^{12}$
pas d'arrêt de croissance	5110	17200	$8,10.10^{11}$	$1,11.10^{12}$
5 s sous As - 25 s sans rien - 2 s sous P	5630	19300	$9,98.10^{11}$	$1,19.10^{12}$
anticipation de 2 s sous P pendant le canal	5430	18000	$9,75.10^{11}$	$1,21.10^{12}$

Tableau II-5 : Résultats des mesures d'effet Hall de structures HEMT à canal InGaAs épitaxiées sur le bâti Riber 49 selon différentes procédures de commutation

On observe bien le comportement d'un gaz d'électrons bidimensionnel malgré l'absence de couche d'habillage AlInP. La densité de Hall est plus grande à 77K qu'à 300K, ce qui laisse supposer qu'à basse température, la barrière est plus efficace pour contenir les électrons dans le canal.

En particulier, on constate qu'une interface réalisée de façon brutale sans le moindre arrêt de croissance ne se traduit que par une faible diminution de la mobilité, ce qui illustre la possibilité de réaliser des interfaces abruptes sans interruption longue de la croissance.

Cependant, les variations observées de la mobilité électronique demeurent assez faibles et non significatives (de l'ordre de l'incertitude de la mesure) pour en tirer des conclusions fiables. Nous allons alors maintenant étudier les interfaces sur une structure plus sensible en choisissant un canal en GaAs.

D. Etude des couches HEMT GaInP/GaAs

a) Optimisation de la structure

Après avoir reporté sur le bâti Riber 49 des résultats déjà obtenus sur le bâti à sources gazeuses dans le cas d'une structure HEMT, nous allons nous employer à rechercher une structure particulièrement sensible afin d'étudier plus précisément les interfaces. Le but est d'obtenir une structure alliant une mobilité élevée à une forte sensibilité à l'interface.

Plusieurs facteurs ont une influence sur la mobilité dans le cas d'une hétérojonction parfaitement abrupte. L'effet des phonons, vibrations du réseau cristallin, peut être minimisé en effectuant les mesures à basse température (77K). Les interactions électrostatiques avec les donneurs ionisés (situés au niveau du plan de dopage) peuvent être réduites si l'on choisit un plan de dopage relativement faible et suffisamment éloigné de l'interface. Les interactions d'alliage provoquent aussi une baisse de la mobilité : un canal en matériau binaire permet de s'en affranchir.

La mobilité d'une hétérojonction réelle dépend aussi de l'interface canal-barrière. Les fluctuations du potentiel d'interface liées à la rugosité provoquent une dégradation de la mobilité. La sensibilité à l'interface est d'autant plus marquée que la conduction se fait à proximité de la barrière. Dans notre cas, il est donc primordial que la fonction d'onde associée au canal soit localisée proche de l'interface en question, et donc qu'elle pénètre plus dans la barrière. Cela implique un décalage de bande de conduction plus faible entre le canal et la barrière.

Nous avons donc opté pour un canal en GaAs qui minimise les interactions d'alliages et dont le décalage de bande de conduction est faible avec le GaInP (inférieur à 0,15 eV [27-28]). En outre, un canal en GaAs permet de simplifier les commutations d'éléments III à l'interface canal-barrière.

Pour fixer la largeur de l'espaceur et la densité du plan de dopage, différentes structures ont été réalisées et testées, avec toujours la même commutation, dite « standard » et déjà décrite par la figure II-7. Les résultats d'effet Hall obtenus sont récapitulés dans le tableau II-6.

Largeur de l'espaceur	Densité du plan de dopage	Mobilité de Hall		Densité de Hall	
		300K	77K	300K	77K
50 Å	$5.10^{11}/\text{cm}^2$	3230	7880	$3,49.10^{11}/\text{cm}^2$	$5,24.10^{11}/\text{cm}^2$
100 Å	$1.10^{12}/\text{cm}^2$	3000	10400	$6,26.10^{11}/\text{cm}^2$	$6,91.10^{11}/\text{cm}^2$
200 Å	$1,5.10^{12}/\text{cm}^2$	3770	30900	$6,27.10^{11}/\text{cm}^2$	$6,12.10^{11}/\text{cm}^2$
400 Å	$2.10^{12}/\text{cm}^2$	3900	38700	$6,65.10^{11}/\text{cm}^2$	$6,01.10^{11}/\text{cm}^2$

Tableau II-6 : Résultats des mesures d'effet Hall de différentes structures HEMT à canal GaAs épitaxiées sur le bâti Riber 49

C'est la 4^{ème} couche (décrite par la figure II-9), avec un espaceur de 400 Å, qui donne les meilleurs résultats, avec une mobilité proche de 40000 cm²/V/s à 77K. Cette valeur correspond à la meilleure mobilité reportée à 77K sur ce système [29-30].

Buffer GaAs	Canal GaAs 120 Å	Espaceur GaInP 400 Å		Barrière GaInP 250 Å	Couche de contact GaAs (Si) 5e18 Si/cm ³ 150 Å
Plan de dopage 2.10 ¹² Si/cm ²					

Figure II-9 : Structure pour transistor HEMT à canal GaAs

Le GaInP devant être épitaxié vers 500°C, nous avons réalisé la croissance de l'ensemble de la couche active à cette température, y compris le canal. Cela pénalise un peu la qualité du canal, mais nous évitons ainsi une interruption de croissance trop longue pour abaisser la température du substrat au niveau de l'interface investiguée, interruption qui serait dommageable pour la qualité de l'interface.

La structure retenue (figure II-9) peut être illustrée par la simulation Schrödinger-Poisson (figure II-10).

On constate que la fonction d'onde se trouve bien localisée près de l'interface GaAs-GaInP ce qui permet de « sonder » cette zone en mesurant les propriétés du gaz d'électrons bidimensionnel.

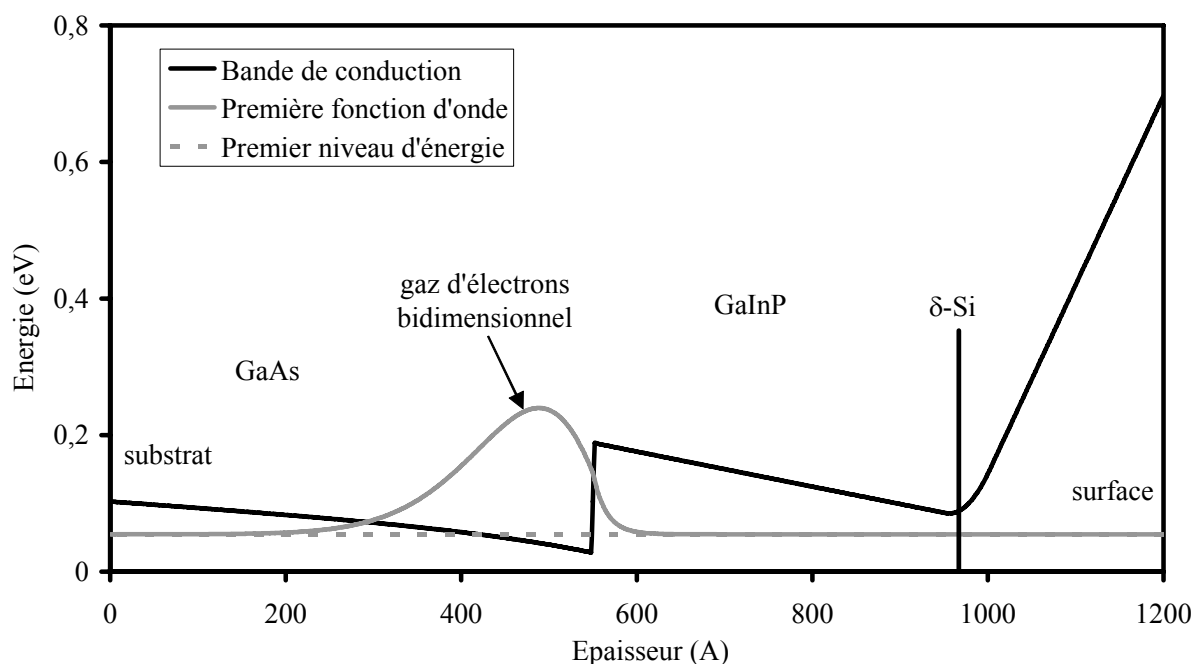


Figure II-10 : Simulation Schrödinger Poisson de la structure HEMT GaInP/GaAs

Les propriétés électriques obtenues sur cette structure réalisée avec une commutation « standard » sont rappelées dans le tableau II-7. Afin d'évaluer le comportement d'une structure tout arsenic, une structure de référence a été réalisée en remplaçant le $\text{Ga}_{0,52}\text{InP}$ de la barrière par de l' $\text{Al}_{0,12}\text{GaAs}$, qui présente un offset de bande de conduction identique par rapport au GaAs.

Structure	Mobilité de Hall		Densité de Hall	
	300K	77K	300K	77K
GaInP/GaAs	3900	38700	$6,65 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$	$6,01 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$
AlGaAs/GaAs	3460	166000	$5,16 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$	$1,57 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$

Tableau II-7 : Résultats des mesures d'effet Hall de structures HEMT à canal GaAs avec barrière en AlGaAs ou GaInP épitaxiées sur le bâti Riber 49

Dans ce cas, la mobilité à 77K est de $160000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, c'est-à-dire 4 fois plus élevée que dans le cas de la structure avec GaInP. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. Premièrement, la croissance du canal a alors été faite à 600°C , d'où un matériau de meilleure qualité par rapport aux couches GaInP/GaAs pour lesquelles la température de croissance du canal est de 500°C . Deuxièmement, la fonction d'onde « déborde » dans la barrière ; or, la mobilité des électrons de la barrière est plus élevée dans ce cas, puisque l'interaction d'alliage est plus faible dans l' $\text{Al}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{As}$ que dans le $\text{Ga}_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$ (elle est maximale pour un

alliage de l'ordre de 50%, ce qui est quasiment le cas pour le GaInP). Troisièmement, l'interface canal-barrière de la structure tout arsenic est forcément de meilleure qualité puisqu'il n'y a pas de commutation d'éléments V.

L'absence de commutation As-P n'étant pas le seul facteur en jeu, il est très délicat de faire la part des choses.

La même comparaison sur la structure avec canal InGaAs peut donner quelques éclaircissements à ce sujet.

Structure	Mobilité de Hall		Densité de Hall	
	300K	77K	300K	77K
GaInP/InGaAs	5330	18200	$9,10.10^{11}/\text{cm}^2$	$1,16.10^{12}/\text{cm}^2$
AlGaAs/InGaAs	4460	17500	$2,57.10^{11}/\text{cm}^2$	$8,07.10^{11}/\text{cm}^2$

Tableau II-8 : Résultats des mesures d'effet Hall de structures HEMT à canal InGaAs avec barrière en AlGaAs ou GaInP épitaxiées sur le bâti Riber 49

Dans ce cas, la température de croissance du canal est la même dans les deux structures et on note une différence de mobilité très faible entre les 2 structures, ce qui indique que la température de croissance du canal peut constituer un paramètre crucial pour la mobilité.

A partir de la structure décrite à la figure II-9, plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées, comportant des procédures de commutation des éléments V entre le canal GaAs et la barrière GaInP fortement différentes. Les variations portent sur les temps de pompage et d'exposition au phosphore lors de la commutation, mais également sur des anticipations et des retards de commutation de 2 à 6 secondes, ainsi que sur la croissance de diverses formes d'habillage à l'interface. Lors de chaque série d'échantillons, une structure dite référence (notée R) a été réalisée. La commutation consiste dans ce cas en un arrêt de croissance comprenant 5 secondes de fermeture de la vanne d'arsenic cache ouvert et d'ouverture de la vanne de phosphore cache fermé, l'inversion des caches arsenic-phosphore puis 2 secondes d'exposition au phosphore (figure II-7).

Les échantillons ont été caractérisés électriquement par effet Hall, selon la méthode de van der Pauw. Des mesures optiques ont aussi été menées par photoluminescence (PL) à 10 K. Elles ont utilisé comme source d'excitation un laser à argon ionisé émettant à 488 nm. La détection a été réalisée à l'aide d'un photomultiplicateur, ou d'une photodiode InGaAs pour les longueurs d'onde supérieures à 900 nm. L'épaisseur de GaInP déposée ici (650 Å) est

suffisante pour détecter le signal de photoluminescence à 10K, bien que cette couche soit une barrière, alors qu'aucun signal n'a pu être détecté dans le cas des structures à canal InGaAs, où l'épaisseur n'était que de 300 Å. Aucun signal n'est détecté à température ambiante pour le GaInP.

Les mesures sont réparties selon quatre critères de commutation. Dans un premier temps, nous avons fait varier le délai de commutation des éléments V par rapport à la commutation des éléments III, sans arrêt de croissance. Nous avons ensuite étudié l'influence du temps de pompage, interruption de croissance durant laquelle aucun élément n'est envoyé dans la chambre d'épitaxie. Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés au temps d'exposition au phosphore. Enfin, d'autres commutations sous forme d'habillage d'interface ont été étudiées.

b) Variation du délai de commutation

Dans cette première série, le passage des arséniures aux phosphures s'est fait sans arrêt de croissance.

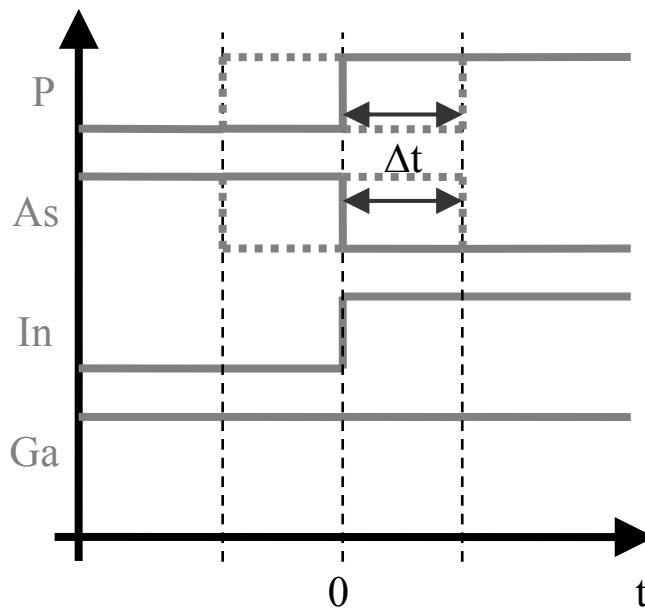


Figure II-11 : Description de la variation du délai de commutation entre éléments V et éléments III

La procédure de commutation est décrite par le schéma de la figure II-11. Les éléments III sont commutés à un instant donné, considéré comme $t = 0$. Cette commutation se résume à l'ouverture du cache de la cellule d'indium. Les éléments V sont commutés avant ou après

cette instant origine, avec un décalage Δt variant de -6 secondes (avant) à +4 secondes (après). La commutation se traduit par l'ouverture du cache phosphore, la vanne étant préalablement ouverte cache fermée, et par la fermeture du cache arsenic, la vanne étant ensuite fermée cache fermé. Un délai négatif signifie que les éléments V sont commutés avant l'ouverture de la cellule d'indium, ce qui aboutit à une couche nominale de GaP. Un délai positif indique au contraire que cette commutation arsenic-phosphore s'est faite après l'ouverture de la cellule d'indium, avec dans ce cas une couche nominale de GaInAs. L'échantillon pour lequel le délai est nul a été réalisé avec commutation simultanée des éléments III et V, toujours sans arrêt de croissance.

Les propriétés électriques (figure II-12) laissent apparaître des différences tout à fait significatives, particulièrement au niveau de la mobilité. Que la commutation des éléments V soit avancée ou retardée, la mobilité à 77K est lourdement amoindrie. Ceci confirme que nous avons réalisé une structure sensible à la qualité de l'interface. Une simple monocouche nominale de GaP à l'interface suffit à faire chuter de 30% la mobilité à 77K.

La meilleure mobilité sans arrêt de croissance est obtenue pour une commutation simultanée ; un retard ou une avance entraîne toujours une baisse de la mobilité. La différence entre la couche de référence et la couche avec commutation simultanée est réelle (on passe de 39600 à 34700 cm²/V/s), mais pas catastrophique, ce qui indique qu'une interface abrupte est réalisable sans arrêt de croissance.

En ce qui concerne la densité de porteurs, on note une évolution continue, avec une diminution en cas de commutation anticipée, et une augmentation en cas de commutation retardée.

Ceci peut s'expliquer par la composition des interfaces. Si on réalise une commutation anticipée des éléments V, on a une fine couche de GaP entre le canal et la barrière. Au contraire, en cas de commutation retardée, on a une couche de GaInAs à l'interface. Cette couche constitue un puits parasite de faible mobilité qui attire les porteurs et a de ce fait une forte densité. C'est bien ce que l'on constate dans les mesures d'effet Hall.

On note d'ailleurs que la chute de mobilité est modérée pour un délai de +2 s, alors qu'elle est forte pour +4 s. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec un délai de +2 s, la couche d'InGaAs (2 monocouches) est trop fine pour abaisser le niveau d'énergie associé au puits parasite, le confinement est plus faible lorsque le puits est trop fin.

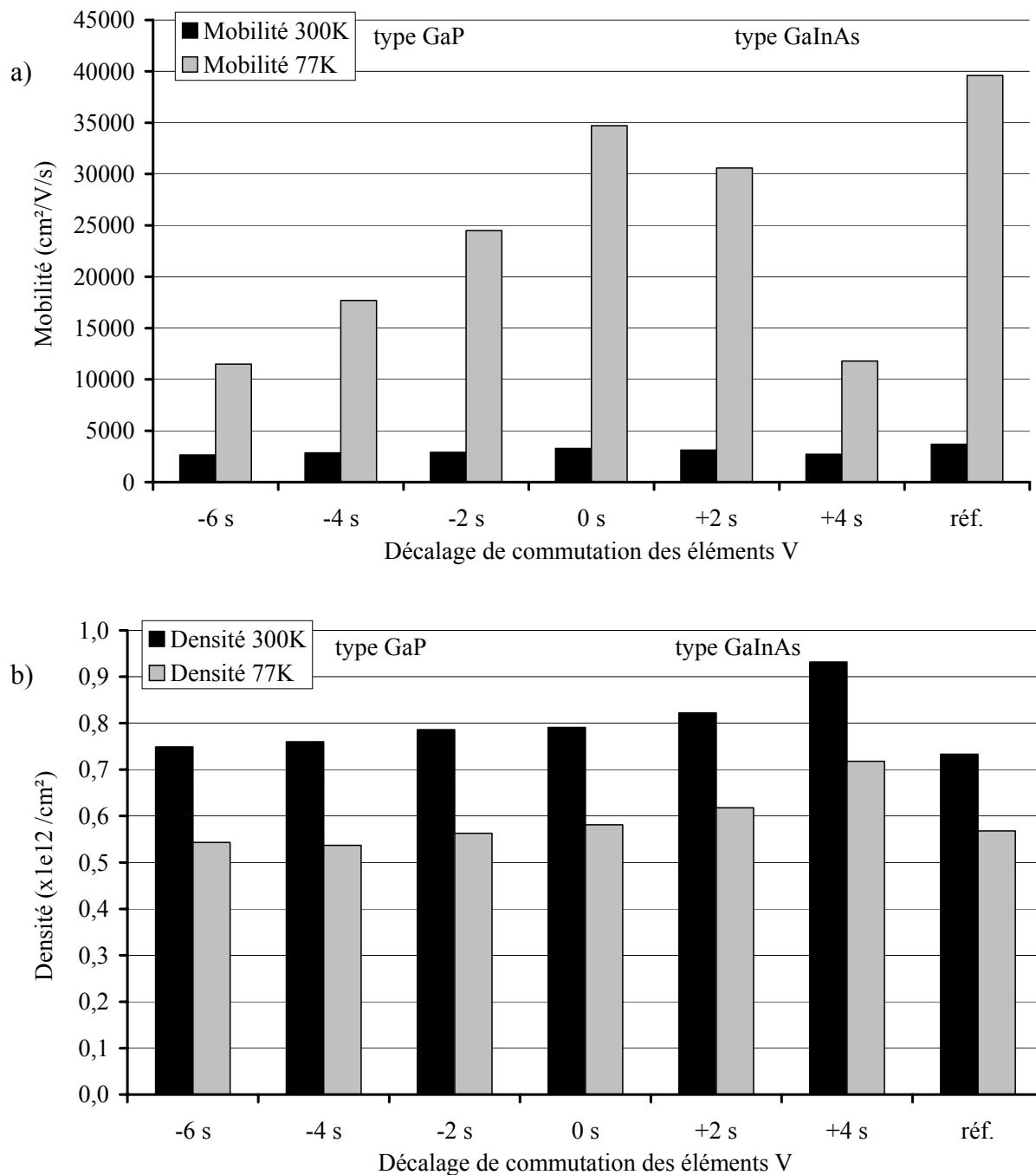


Figure II-12 : Mobilité (a) et densité (b) de Hall de structures HEMT GaInP/GaAs pour des commutations d'éléments V décalées

Des mesures de photoluminescence ont été effectuées. Le spectre réalisé sur l'échantillon de référence à la longueur d'onde du GaInP est présenté à la figure II-13.

A 10 K, température à laquelle ont été effectuées les mesures, on attendrait plutôt le pic de photoluminescence du GaInP autour de 2,01 eV. Cependant, le signal est détecté à une énergie légèrement plus faible que celle prévue. En raison de la courbure des bandes induites

par le plan de dopage, des recombinaisons peuvent avoir lieu à une énergie inférieure à celle du gap du GaInP, comme illustré par la figure II-14.

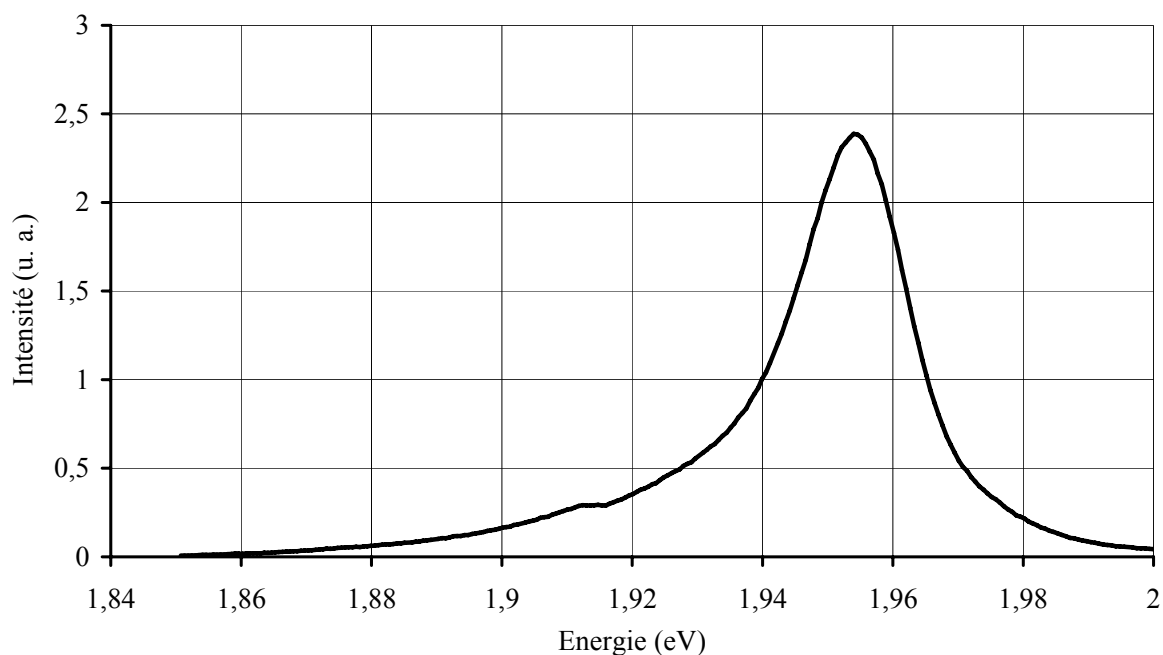


Figure II-13 : Spectre de photoluminescence à 10 K d'une structure HEMT GaInP/GaAs avec commutation « standard »

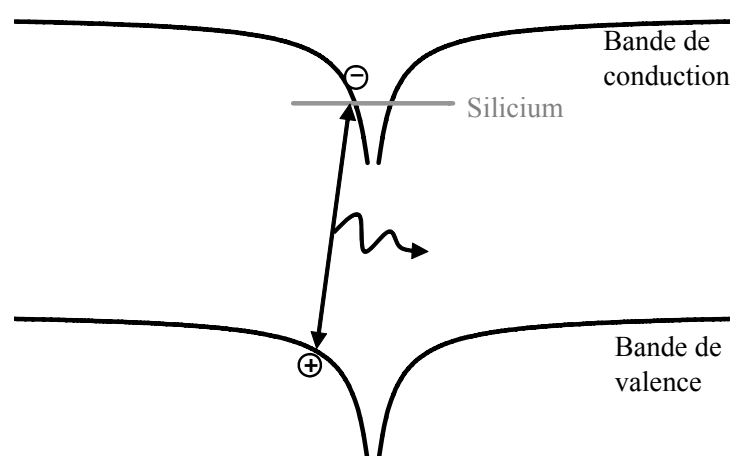


Figure II-14 : Schéma explicatif des recombinaisons dans le GaInP

En faisant des mesures sur l'ensemble des échantillons de cette série, on a mis en évidence des variations importantes dans l'intensité de photoluminescence. Elles sont illustrées par la figure II-15. Précisons que si la photoluminescence peut donner une grande précision dans les longueurs d'onde d'émission, les comparaisons en terme d'intensité sont à manier avec précaution. Dans le cas présent cependant, les variations sont tout à fait significatives et la tendance se dégage assez clairement.

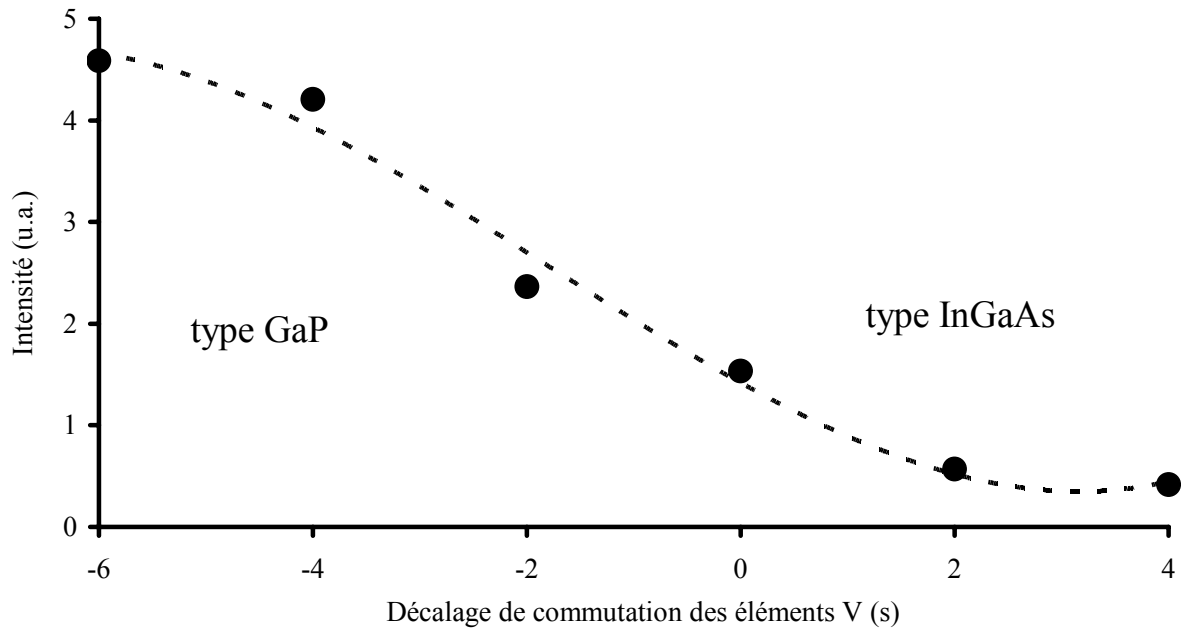


Figure II-15 : Intensité de photoluminescence à 10 K du GaInP (1,94 eV) en fonction du décalage de commutation

L'intensité de photoluminescence, faible pour des délais positifs, croît pour des délais négatifs. L'évolution d'une interface de type GaInAs à une interface de type GaP est particulièrement visible.

Comme indiqué précédemment, les interfaces riches phosphore se présentent comme des barrières et, en freinant le transfert des porteurs vers le canal, induisent un renforcement de l'intensité de photoluminescence dans la barrière GaInP.

A l'inverse, les interfaces riches arsenic présentent un puits en InGaAs où les porteurs vont être facilement transférés, entraînant une baisse de l'intensité de photoluminescence du GaInP. Ces phénomènes sont illustrés par les schémas de la figure II-16.

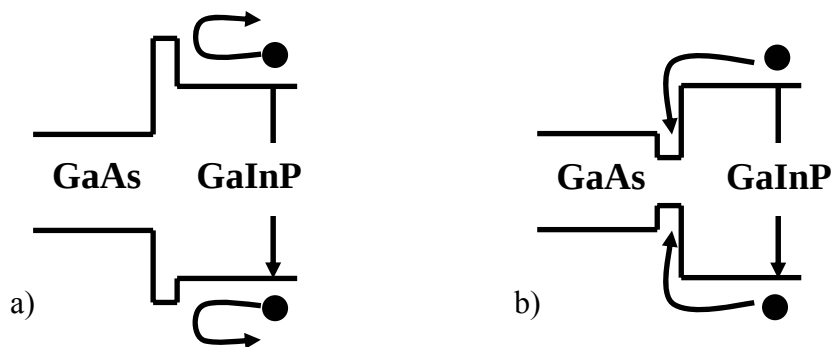


Figure II-16 : Schémas explicatifs de l'intensité de la photoluminescence du GaInP : interfaces type GaP (a) et GaInAs (b)

c) Variation du temps de pompage de l'As

Dans cette deuxième série, nous faisons varier le temps durant lequel la surface a été laissée sans flux d'éléments V entre le canal et la barrière. La commutation est décrite par le schéma de la figure II-17.

Après la croissance du canal, la couche est laissée 5 secondes sous un flux d'arsenic décroissant (fermeture cache ouvert de la vanne d'arsenic), puis elle est laissée sans apport d'éléments V pendant une durée Δt variable, appelée temps de pompage ; un intervalle de 2 secondes sous un flux de phosphore (la vanne ayant été ouverte juste avant) vient enfin précéder la croissance de l'espaceur en GaInP. L'arrêt de croissance pour pompage de l'arsenic est possible car la surface de GaAs (1 0 0) est stable à 500°C sans apport d'arsenic.

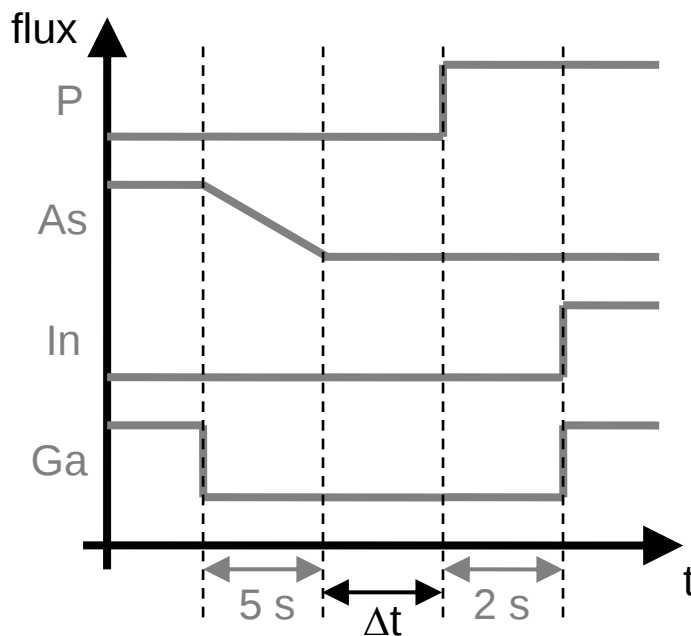


Figure II-17 : Description de la commutation avec temps de pompage sans élément V variable

Cette fois-ci, on ne constate pas de fortes variations dans les propriétés électriques mesurées par effet Hall (présentées par la figure II-18). La mobilité à 77 K est de l'ordre de 41000 cm²/V/s pour des temps de pompage allant jusqu'à 30 s, durée correspondant environ à une division par 100 du flux d'arsenic (comme établi à la figure II-5). Aucune amélioration de la mobilité n'est observée pour des temps de pompage plus longs. Cette constatation laisse à penser qu'un pompage long n'est pas nécessaire pour réaliser des interfaces abruptes. La

couche réalisée avec un temps de pompage nul a même une mobilité à 77 K légèrement supérieure aux autres, et il en va de même pour la densité à température ambiante (dans des proportions proches de l'incertitude de la mesure).

En revanche, pour un temps de pompage d'une minute, la mobilité montre une légère décroissance de 7%. Le laps de temps d'une minute d'arrêt de croissance serait responsable de l'incorporation d'impuretés sur la surface de GaAs et d'où une dégradation de la mobilité.

Cette série de mesures nous indique donc un effet mémoire de l'arsenic non significatif.

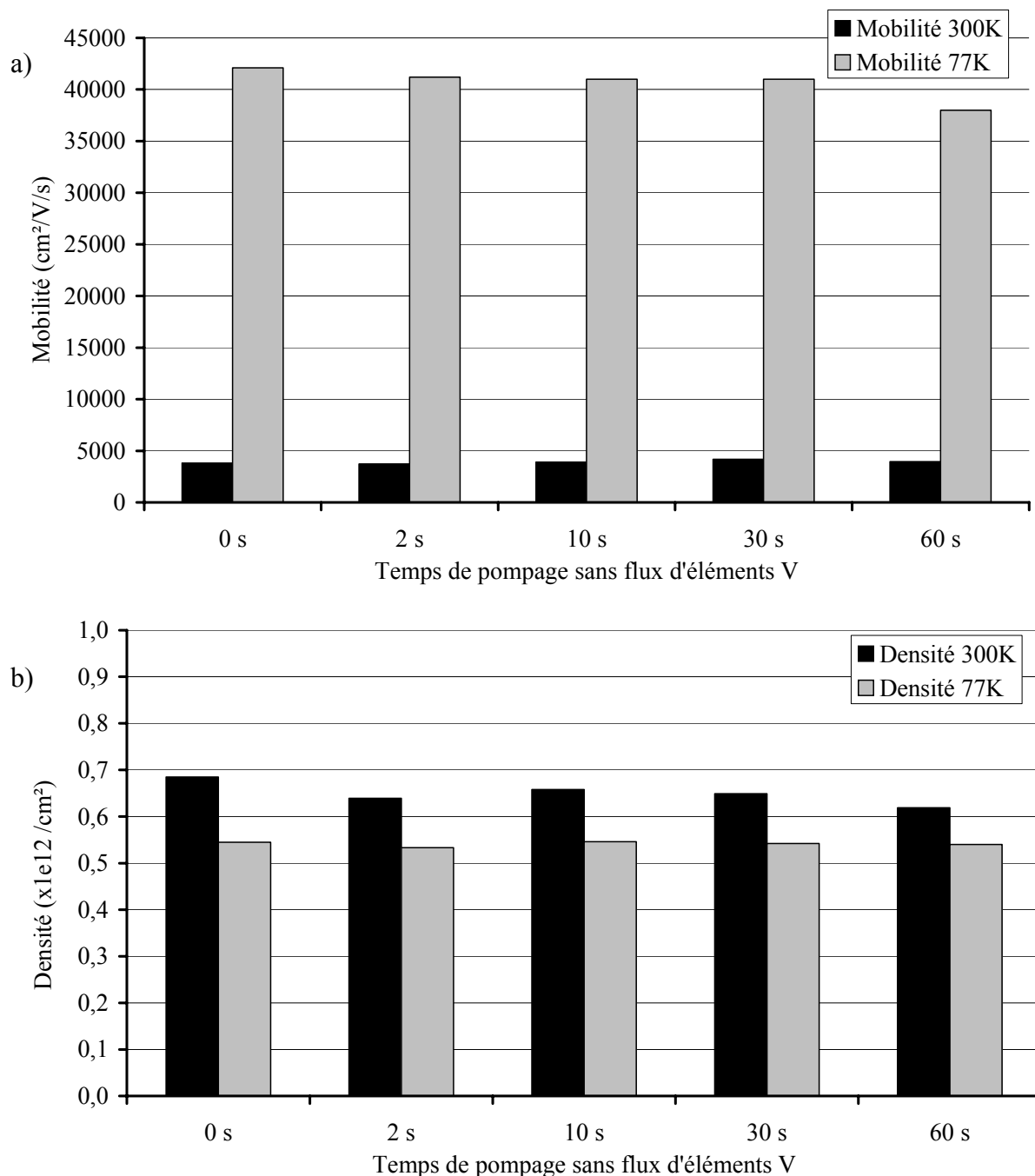


Figure II-18 : Mobilité (a) et densité (b) de Hall de structures HEMT GaInP/GaAs pour des temps de pompage sans éléments V variables

Les mesures de photoluminescence sur ces mêmes couches ne présentent pas de variations d'intensité notables et ne sont donc pas présentées. Cela confirme la stabilité de la structure en fonction du temps de pompage et l'absence d'effet mémoire de l'arsenic.

d) Variation du temps d'exposition au phosphore

Le troisième paramètre auquel nous nous sommes intéressés est le temps durant lequel la surface de l'échantillon est laissée sous flux de phosphore. Le graphique de la figure II-19 décrit la procédure de commutation.

Entre la croissance du canal et de la barrière, la surface est sous flux d'arsenic décroissant pendant 5 secondes, puis directement sous flux de phosphore pendant une durée Δt variable, avant de reprendre la croissance.

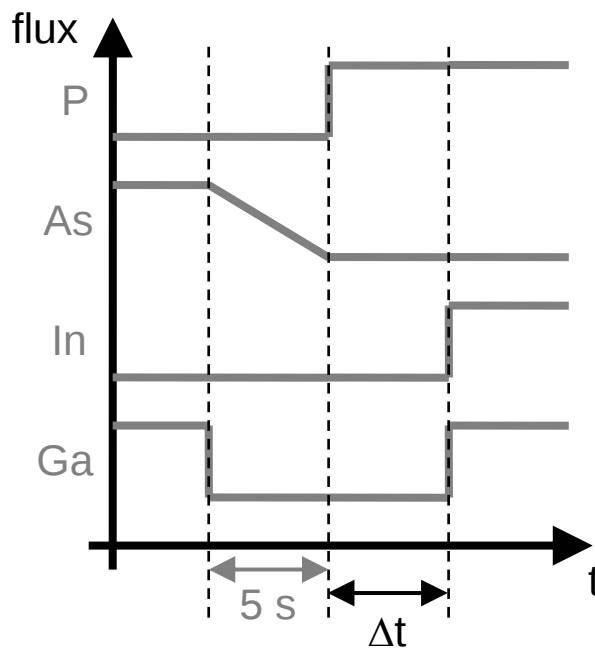


Figure II-19 : Description de la commutation avec temps d'exposition au phosphore variable

On constate de nouveau une relative stabilité dans les mesures des propriétés électriques présentées sur la figure II-20. Ceci confirme la stabilité de la surface de GaAs sous un flux de phosphore de courte durée (inférieure à la minute) [13].

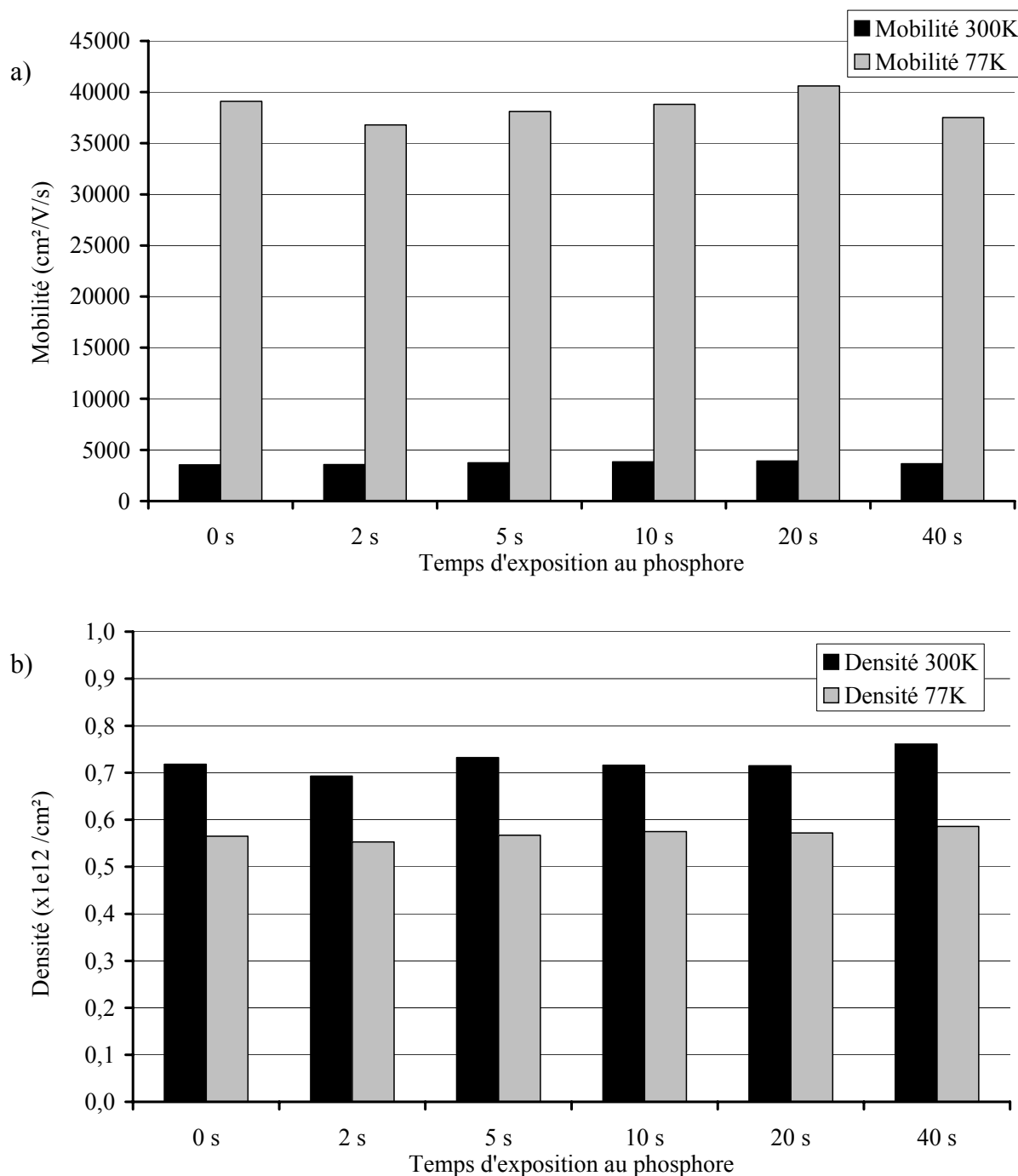


Figure II-20 : Mobilité (a) et densité (b) de Hall de structures HEMT GaInP/GaAs pour des temps d'exposition au phosphore variables

L'analyse par photoluminescence (figure II-21) met cependant en évidence de fortes différences d'intensité qui sont ici tout à fait significatives : on constate en effet que l'intensité du signal mesuré sur le GaInP augmente avec la durée d'exposition au phosphore de la surface de l'échantillon avant la croissance. Cela indique la formation d'une zone riche en phosphore à l'interface. Durant cette exposition, les atomes d'arsenic de la surface sont

progressivement remplacés par des atomes de phosphore, conformément aux observations déjà faites sur ce type de matériau [12-13]. Il se forme alors une fine couche de GaAsP à l'interface, couche dont l'épaisseur croît avec la durée de l'exposition au phosphore. Cette couche joue le rôle d'une barrière pour le GaInP, ce qui a pour effet de maintenir les porteurs dans le GaInP, d'où une augmentation des recombinaisons et une hausse de l'intensité de photoluminescence. Cet effet est similaire à l'effet observé dans le cas d'une commutation anticipée des éléments V (vu au paragraphe II.2.D-b).

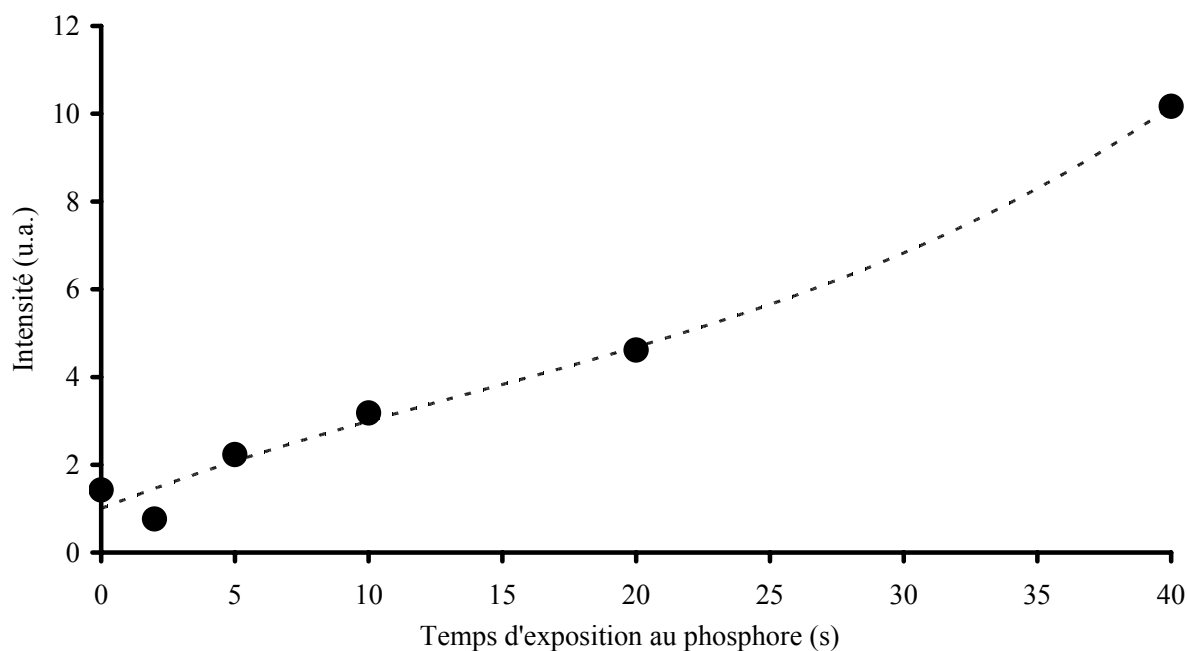


Figure II-21 : Intensité de photoluminescence à 10 K du GaInP (1,94 eV) en fonction du temps d'exposition au phosphore

e) Autres procédés de commutation ou d'habillage

Nous proposons d'étudier à présent deux structures plus particulières. Pour la première, la séquence de commutation prévoit une monocouche de GaP à l'interface. Lors de la commutation, la couche est soumise à 5 s sous flux d'arsenic décroissant, puis à 2 s d'exposition au gallium et enfin à 2 s sous phosphore.

La seconde croissance a été réalisée avec 6 monocouches d'AlInP entre le canal et l'espaceur, c'est-à-dire avec le même habillage d'interface qu'au paragraphe II.2.C-a.

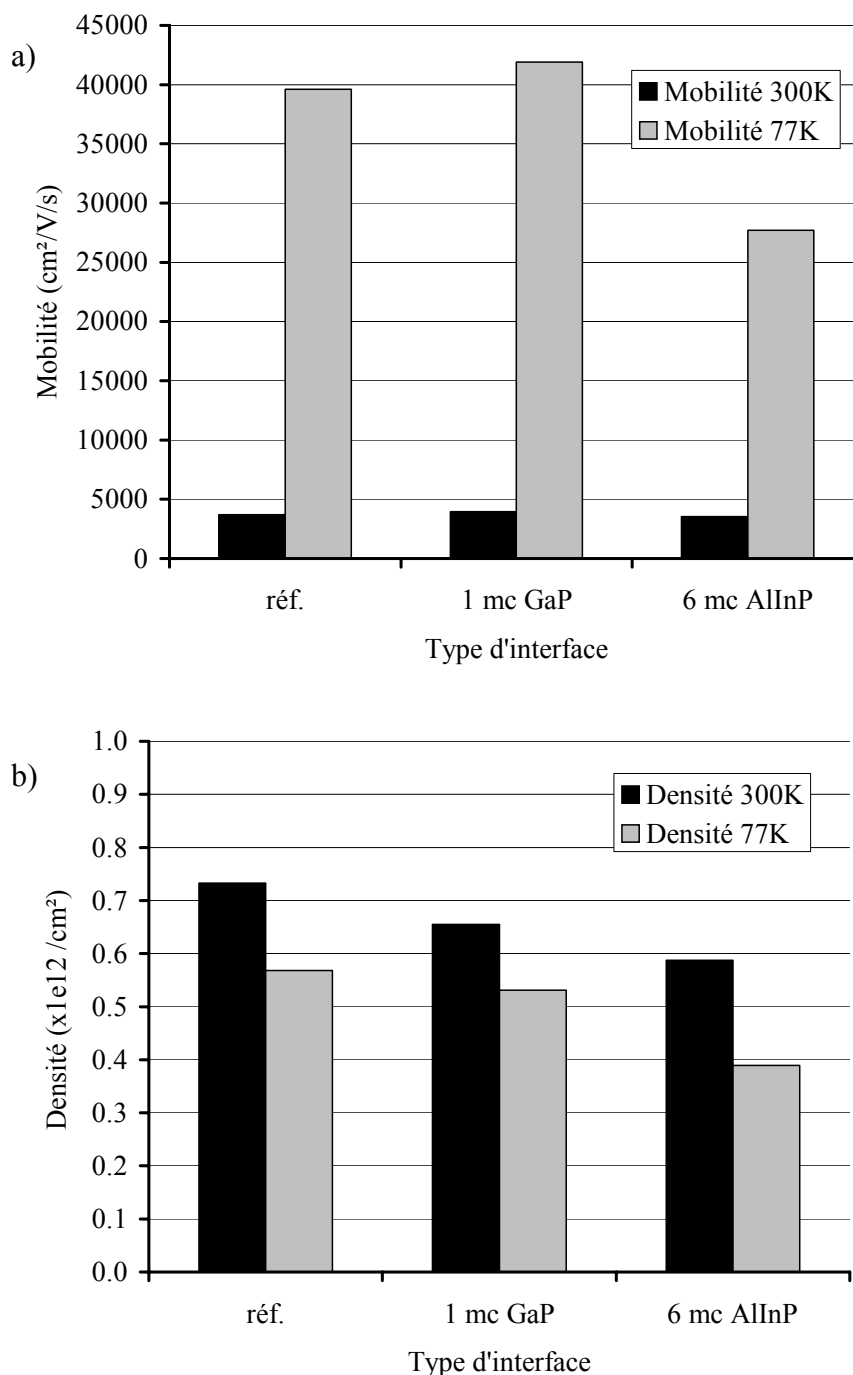


Figure II-22 : Mobilité (a) et densité (b) de Hall de structures HEMT GaInP/GaAs pour des procédures de commutations avec GaP ou AlInP

L'échantillon ayant reçu un flux de gallium durant 2 s lors de la commutation est doté d'une très bonne mobilité à 77 K (figure II-22), légèrement supérieure à celle de la référence (procédure de commutation décrite à la figure II-7), pour une densité de porteurs à l'ambiante inférieure. L'exposition au gallium a pour effet de lisser la surface et donc de réduire la rugosité d'interface responsable de la chute de mobilité. Elle permet aussi de diminuer l'interdiffusion As-P [31-32].

L'habillage d'AlInP provoque une baisse à la fois de la mobilité et de la densité de porteurs. La hauteur de barrière est plus importante : ce potentiel diffusant plus grand (pour une même rugosité) induit une baisse de la mobilité. La densité affaiblie peut s'expliquer par des niveaux de défauts accepteurs associés à l'aluminium. Cette couche d'AlInP ne contribue cette fois aucunement à améliorer le transfert des électrons vers le canal et les propriétés électriques de la structure, contrairement au cas de la structure présentée au début de ce chapitre [21].

Les mesures de photoluminescence présentées sur la figure II-23 confirment que les commutations présentées ici conduisent à des interfaces de type barrière, présentant une forte intensité de photoluminescence. L'AlInP en particulier renforce fortement la photoluminescence de la barrière en y confinant les porteurs grâce à une barrière plus épaisse que celle du GaP.

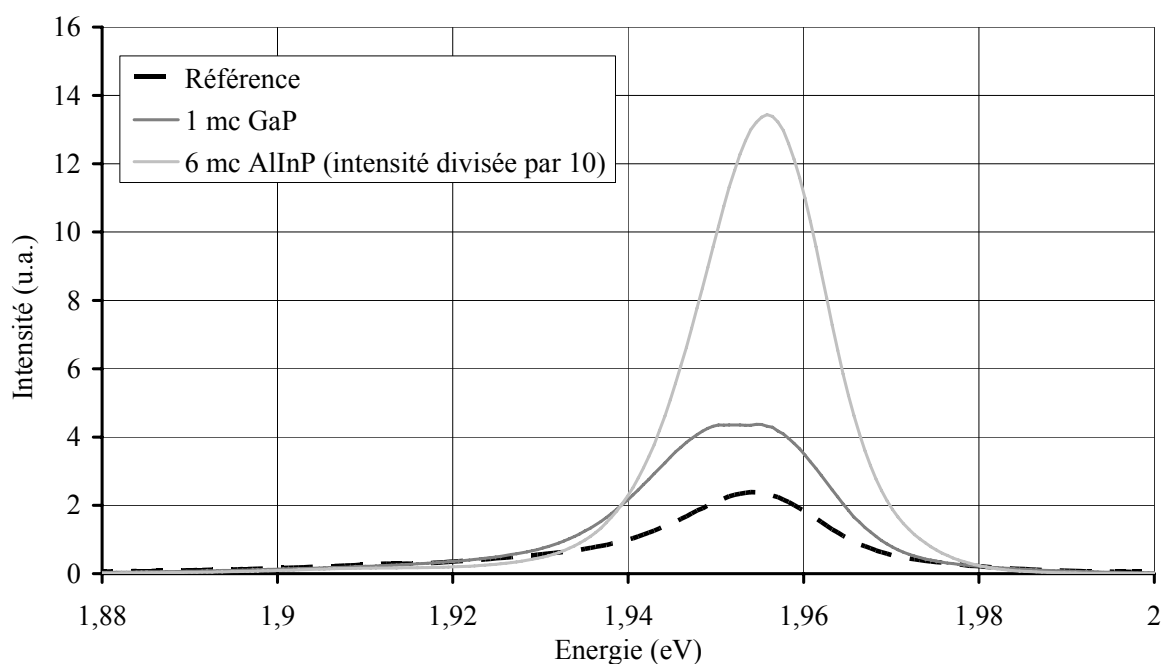


Figure II-23 : Spectres de photoluminescence à 10 K de structures HEMT GaInP/GaAs pour des procédures de commutations avec GaP ou AlInP

f) Discussion des résultats : différents types d'interface

A la lumière de ces résultats, on peut distinguer assez nettement deux grands types d'interfaces, riches As ou riches P.

Les interfaces dites « riches arsenic » sont de type puits. Elles se caractérisent par la présence d'une mince couche de GaInAs à l'interface canal-barrière, comme l'illustre la figure II-24. Ce puits a pour effet d'attirer les électrons de la barrière, réduisant donc l'intensité de photoluminescence du GaInP. Il a aussi pour conséquence d'abaisser le premier niveau d'énergie et de le localiser plus près de l'interface. Cette zone étant d'une forte rugosité, la mobilité est alors fortement dégradée, alors que la densité de porteurs est renforcée.

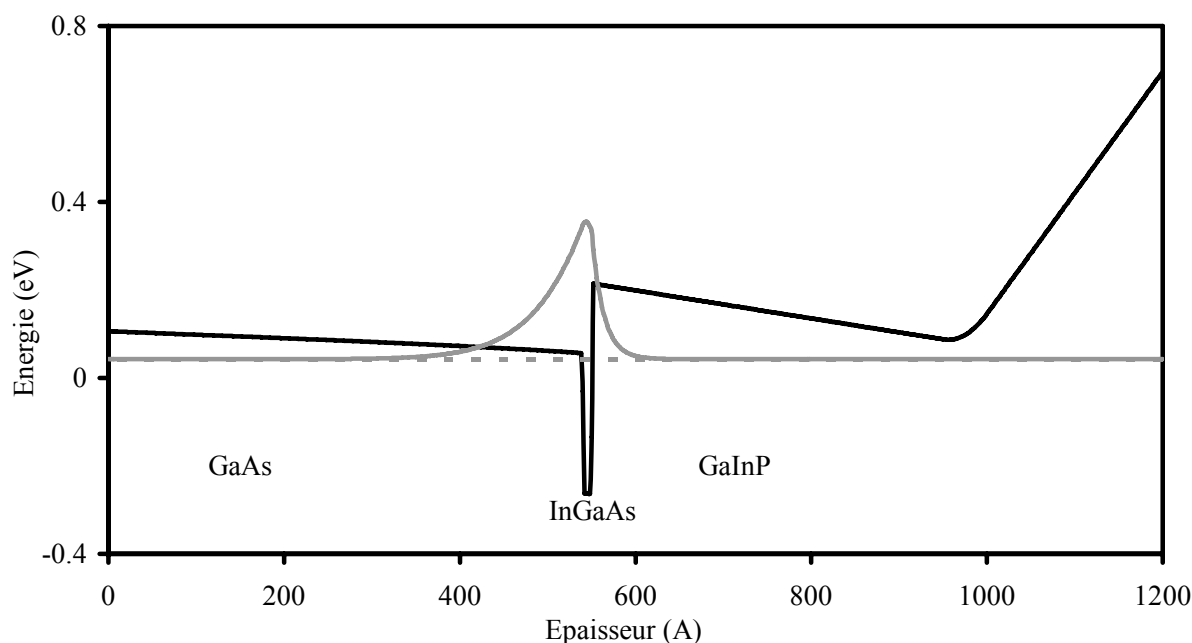


Figure II-24 : Modélisation Schrödinger-Poisson d'une structure HEMT GaInP/GaAs avec puits parasite type InGaAs

On retrouve ce type d'interface lors de transitions retardées, i.e. lorsque les éléments V sont commutés après les éléments III ; le cas de la couche de délai +4 s en est une illustration particulièrement exemplaire (paragraphe II.2.D-b).

A l'opposé, les interfaces dites « riches phosphore » sont de type barrière. Un film, typiquement de GaP, sépare l'espaceur du canal, comme illustré par la figure II-25. Pour les mesures de photoluminescence, cette couche barrière limite le transfert des électrons photoinduits du GaInP vers le canal GaAs. L'intensité du signal du GaInP en est donc renforcée.

L'autre conséquence de ce film phosphoré de bande de conduction élevée est d'éloigner la fonction d'onde de l'interface. Si cette interface est lisse, il en résulte une mobilité élevée. L'exemple le plus significatif est l'échantillon exposé à un flux de gallium seul lors de la commutation (paragraphe II.2.D-e). La surface alors stabilisée sous élément III s'en trouve

lissée. La mobilité obtenue pour cette couche est la plus élevée parmi toutes les mesures avec $42000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

En revanche, si l'interface est rugueuse, la diffusion d'interface est alors renforcée par le potentiel ΔE_C élevé entre le GaAs et le GaP. Il en résulte une mobilité médiocre. C'est ce qui est obtenu lorsque les éléments V sont commutés avant les éléments III (paragraphe II.2.D-b). On a alors une couche de GaP obtenue sans arrêt de croissance, donc avec une rugosité plus élevée.

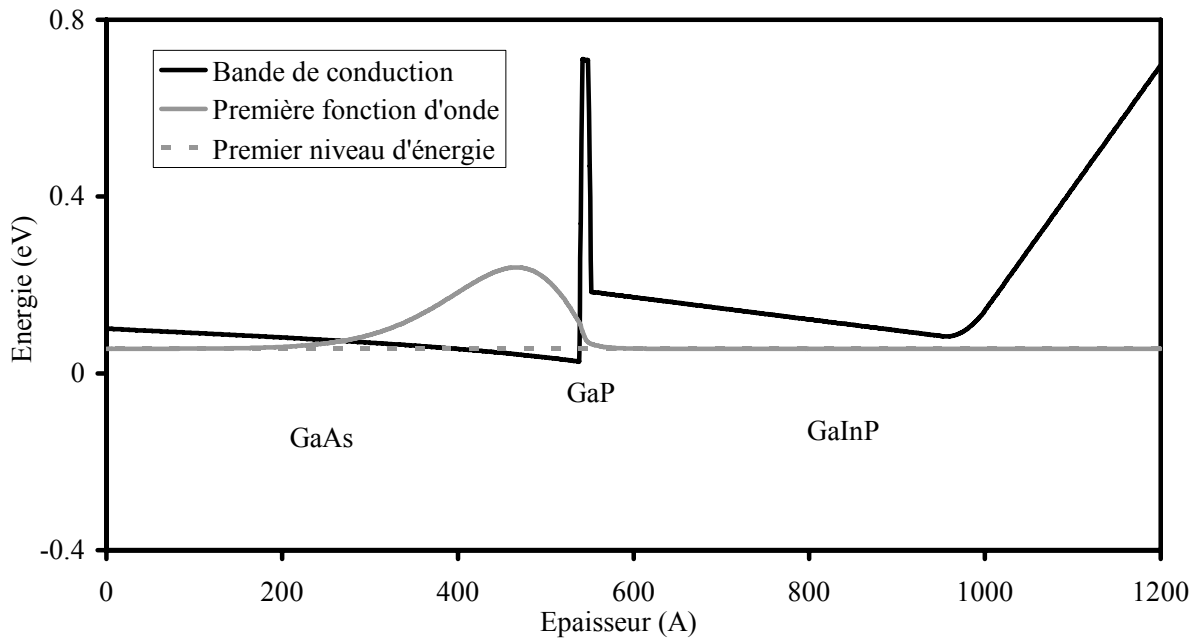


Figure II-25 : Modélisation Schrödinger-Poisson d'une structure HEMT GaInP/GaAs avec barrière type GaP

Le tableau II-9 résume les principaux types d'interface distingués et les compare à la structure de référence.

On peut tenter un parallèle entre la série d'échantillons exposés au phosphore pendant un temps variable (paragraphe II.2.D-d) et la couche ayant reçu 2 s de Ga (paragraphe II.2.D-e). On note alors une certaine similitude avec la couche ayant été laissée durant 20 s sous flux de phosphore. La mobilité à 77 K y est du même ordre et le pic de photoluminescence est d'intensité comparable (cette dernière information étant à relativiser du fait de l'imprécision des mesures d'intensité de photoluminescence). Cela indiquerait qu'au bout de 20 s sous flux de phosphore, on se retrouve dans une situation comparable. Les atomes de phosphore auraient donc remplacé la majorité des atomes d'arsenic de la première monocouche de surface, tout en maintenant une interface lisse, comme l'atteste la haute mobilité de la

structure. On aurait alors une couche présentant les mêmes propriétés que celle dotée d'une interface « 1 monocouche gallium ».

Interface	Commutation	Intensité PL barrière	Mobilité 77 K (cm ² /V/s)	Densité 300 K (/cm ²)
référence	5 s As + 2 s P	2,4	39600	7,33.10 ¹¹
GaInAs – puits	+4 s	0,4 (-)	11800 (-)	9,32.10 ¹¹ (+)
GaP – barrière lisse	5 s As + 2 s Ga + 2 s P	4,4 (+)	41900 (+)	6,55.10 ¹¹ (-)
GaP – barrière rugueuse	-4 s	4,2 (+)	17700 (-)	7,60.10 ¹¹

Tableau II-9 : Propriétés électriques de structures HEMT GaInP/GaAs pour différents types de commutation ; les signes + et - indiquent les variations par rapport à la référence

E. Illustration de la qualité des interfaces par la réalisation d'une structure laser

Les applications optoélectroniques (lasers, détecteurs optiques...) sont friandes de structures employant des alliages d'éléments V. Le matériau GaInAsP est particulièrement courtisé en raison du double degré de liberté qu'il offre : l'ajustement des compositions en éléments III et V rend accessible toute une gamme de longueurs d'onde pour un paramètre de maille donné.

Etant donné que la croissance se fait en excès d'éléments V et que le coefficient d'incorporation des éléments III est proche de 1, la composition précise en éléments III découle directement du rapport des vitesses de croissance respectives des matériaux binaires, vitesses qui peuvent être aisément mesurées, par oscillations RHEED par exemple.

Il n'en va pas de même de la maîtrise des éléments V : des mesures d'oscillations RHEED en croissance limitée par le flux d'élément V ont été réalisées pour le GaAsP [33] ainsi que pour l'InAsP [34], mais elles s'avèrent délicates pour le GaInAsP. Une analyse ex-situ (diffraction de rayons X, photoluminescence...) est souvent incontournable.

Les incorporations respectives de l'arsenic et du phosphore ne sont pas proportionnelles aux flux respectifs [34]. Cunningham évoque un rapport quadratique lié aux dimères de surface

[35]. L'arsenic a en général une meilleure incorporation [36], pour des raisons cinétiques : sa pression de vapeur plus faible par rapport au phosphore fait qu'il restera plus longtemps en surface ; en outre, l'énergie de liaison entre deux atomes d'arsenic étant plus faible, la liaison sera rompue plus facilement que celle du dimère de phosphore.

Les coefficients d'incorporation sont donc différents et dépendent largement des conditions de croissance. La température de croissance joue un rôle significatif, par l'intermédiaire des phénomènes de désorption plus ou moins marqués : la désorption croissante de l'arsenic à haute température peut favoriser l'incorporation du phosphore au-delà de 500°C [37].

Les éléments III intervenant dans la composition du matériau jouent aussi un rôle. La différence d'énergie de liaison du gallium avec l'arsenic et le phosphore [14] peut induire une différence dans l'incorporation des éléments V dans le gallium par rapport à leur incorporation dans l'indium.

La maîtrise de matériaux ternaires et quaternaires en alliage d'éléments V suppose donc à la fois le contrôle des conditions de croissance et la génération de flux d'arsenic et de phosphore stables et reproductibles. Par ailleurs, les structures pour les applications optoélectroniques nécessitent la maîtrise des interfaces.

Dans le cadre du réseau national des centrales de technologie, nous avons réalisé la croissance d'une structure laser sur InP à base d'alliages As-P à la demande d'une équipe du LEOM (Laboratoire d'Electronique Optoélectronique et Microsystèmes à Lyon).

Cette structure, présentée en figure II-26, nous a permis de mettre en valeur la qualité des interfaces pouvant être réalisées sur le bâti Riber 49. Elle comprend des puits d' $\text{InAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ contraint en compression, émettant à 1,55 μm , dans des barrières de $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{As}_{0,44}\text{P}_{0,56}$ accordées en maille, émettant à 1,18 μm .

Buffer InP 1000 Å	GaInAsP 510 Å	Puits InAsP 60 Å	GaInAsP 200 Å	Puits InAsP 60 Å	GaInAsP 200 Å	Puits InAsP 60 Å	GaInAsP 510 Å	InP 200 Å
-------------------------	------------------	------------------------	------------------	------------------------	------------------	------------------------	------------------	--------------

Figure II-26 : Structure laser à base de puits d'InAsP dans GaInAsP

Les croissances ont été réalisées sur des substrat InP de 2 pouces de diamètre à une température de croissance de 500°C. Les vitesses d'éléments III ont été calibrées à 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$

pour l'indium et à $0,125 \mu\text{m/h}$ pour le gallium. Nous avons alors mesuré par photoluminescence les propriétés (longueur d'onde d'émission) des matériaux obtenus. Pour faire le lien entre composition des matériaux et énergie de photoluminescence, nous avons fait usage du programme « Puits Quantiques », mis au point dans le groupe EIPHY, et dont une présentation détaillée peut-être trouvée dans le mémoire de thèse d'Olivier Schuler [1].

a) Etude du quaternaire GaInAsP

Pour la mise au point du GaInAsP émettant à $1,18 \mu\text{m}$, nous avons choisi une structure (figure II-27) constituée de 3 puits de $200 \text{ \AA}$ de $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{AsP}$ dans l'InP. Chaque puits est réalisé avec un flux d'arsenic As_4 différent et un flux constant de phosphore P_2 de $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, afin d'obtenir 3 compositions d'alliage différentes.

Buffer InP 1000 Å	Puits 1 GaInAsP 200 Å	InP 1000 Å	Puits 2 GaInAsP 200 Å	InP 1000 Å	Puits 3 GaInAsP 200 Å	InP 500 Å
-------------------------	-----------------------------	---------------	-----------------------------	---------------	-----------------------------	--------------

Figure II-27 : Structure comprenant des puits de $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{AsP}$ dans InP

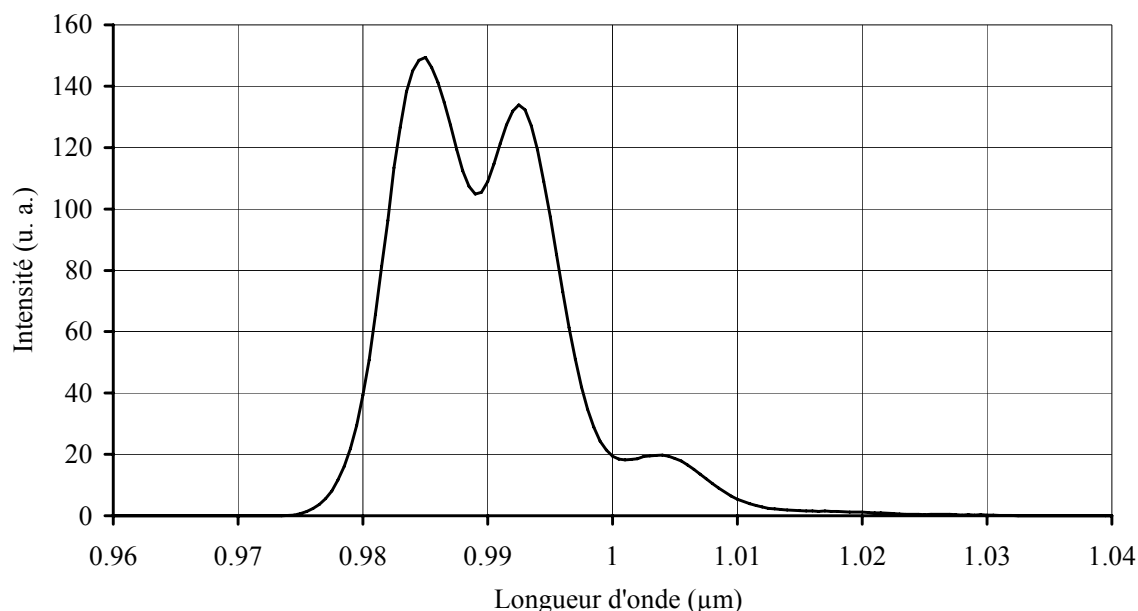


Figure II-28 : Spectre de photoluminescence à 10 K de puits de GaInAsP dans InP

L'analyse en photoluminescence à 10K (figure II-28) met en évidence les 3 puits quantiques. La résolution permet aisément de distinguer les longueurs d'onde respectives, mettant en

évidence la qualité des interfaces. Les variations d'intensité s'expliquent par l'ordre des puits, ceux à haute énergie, plus proches de la surface, sont plus intenses en photoluminescence. Les énergies d'émission permettent de retrouver la composition en éléments V. L'effet du confinement pour des puits de 200 Å est faible (environ 10 meV). Pour la structure illustrée en figure II-28, on trouve des concentrations en arsenic de 29,5%, 30,5% et 32%. A ces compositions, le désaccord de maille est de l'ordre de $4 \text{ à } 4,5 \cdot 10^{-3}$, ce qui donne une épaisseur critique voisine de 600 Å, largement supérieure à l'épaisseur des puits.

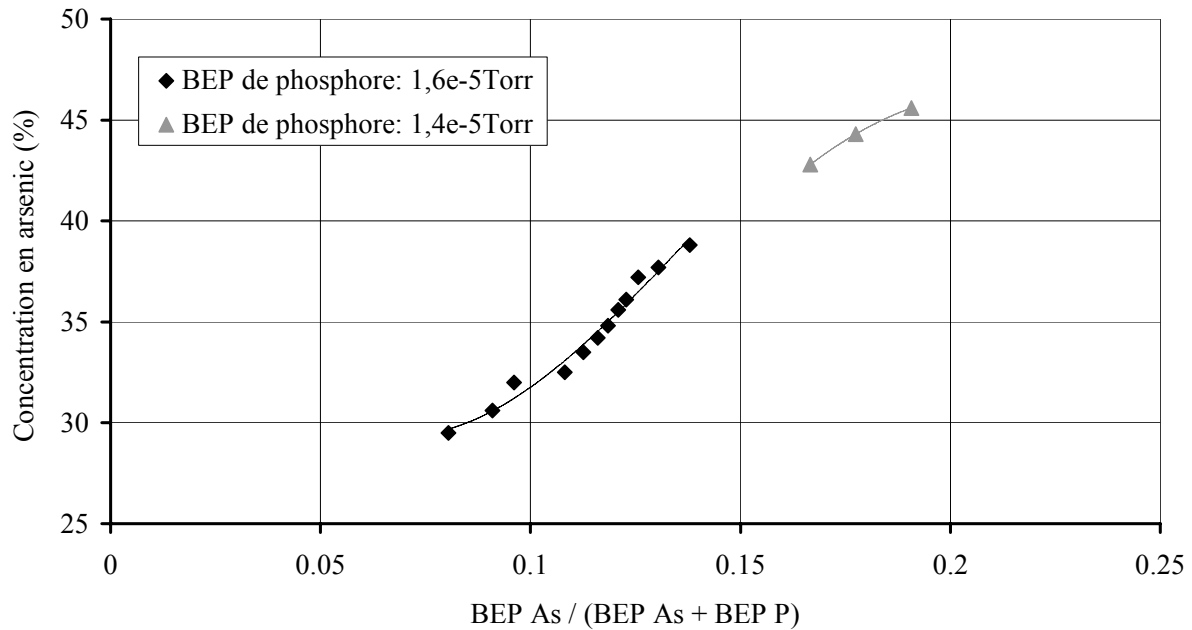


Figure II-29 : Concentration en arsenic des puits de GaInAsP en fonction du flux d'arsenic ; le flux de phosphore est de $1,6 \cdot 10^{-5}$ Torr (points noirs) et $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr (points gris)

Cette même structure a été réalisée ensuite pour d'autres flux d'arsenic, toujours avec un flux de phosphore de $1,6 \cdot 10^{-5}$ Torr, et $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr pour la dernière structure. L'évolution de la concentration en arsenic est visible sur la figure II-29. La composition voulue est obtenue avec un flux de phosphore de $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr et un flux d'arsenic de $3 \cdot 10^{-6}$ Torr.

b) Etude du ternaire InAsP

Nous allons à présent illustrer la réalisation des puits d'InAsP contraints en compression. La longueur d'onde de $1,55 \mu\text{m}$ est particulièrement prisée pour la transmission par fibres optiques, en raison de la faible atténuation qui lui est associée. Pour atteindre cette longueur d'onde avec de l'InAsP, la forte contrainte résultant du taux élevé d'arsenic oblige à se limiter à des puits de faible épaisseur. Il résulte de ce confinement une hausse de l'énergie (donc une

baisse de la longueur d'onde) augmentant un peu plus le taux d'arsenic nécessaire. Cependant, les barrières en GaInAsP, moins hautes que l'InP, réduisent ce confinement.

La structure demandée par le LEOM comprend 3 puits identiques d'InAsP de 60 Å d'épaisseur séparés par des barrières de GaInAsP (1,18 μm) de 200 Å. La simulation indique que pour atteindre 1,55 μm, il faut environ 60% d'arsenic, pour un désaccord de maille d'environ 1,9%. On est proche de l'épaisseur critique et par conséquent la structure résiste peu aux fluctuations. L'effet du couplage entre puits sur la longueur d'onde est négligeable (de l'ordre du meV). En revanche, il faut tenir compte de l'effet de la barrière. Sa composition a un effet sur le confinement et donc sur la longueur d'onde.

Plusieurs échantillons ont été réalisés avec des flux de phosphore différents pour les puits ; le flux d'arsenic est constant à $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Le GaInAsP a été épitaxié avec un flux de phosphore de $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr et un flux d'arsenic de $3,5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Dans chaque cas, nous avons estimé par simulation le pourcentage d'arsenic incorporé dans le puits en tenant compte de la composition du GaInAsP (dont le signal est aussi mesuré en photoluminescence). Les résultats sont récapitulés dans le tableau II-10 et illustrés par la figure II-30.

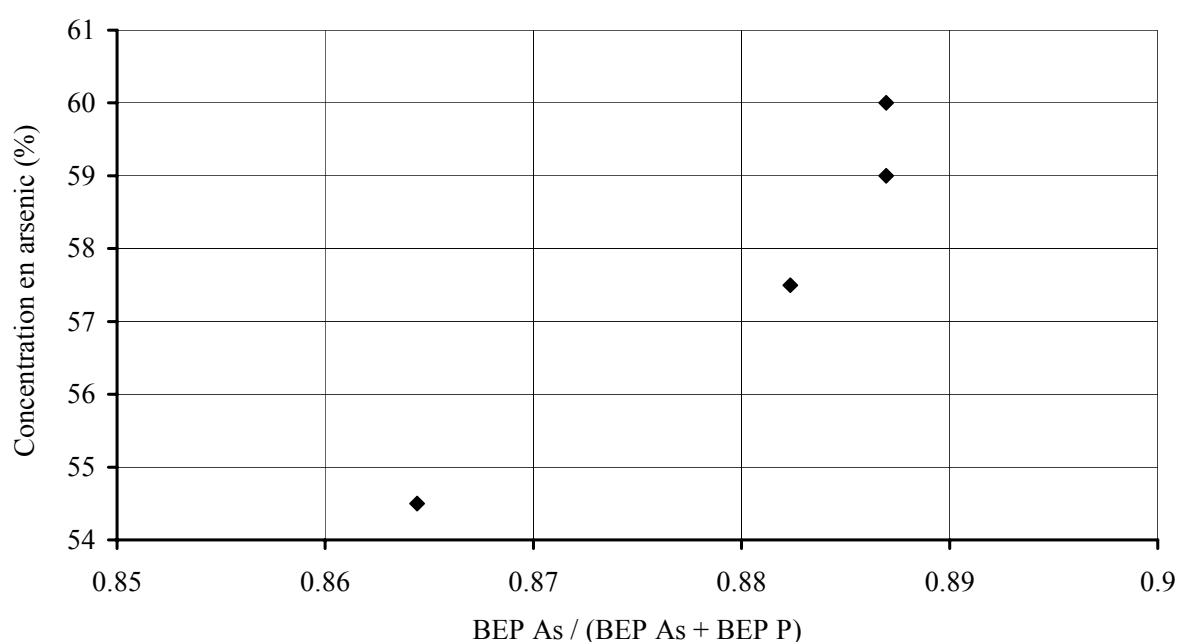


Figure II-30 : Concentration en arsenic des multi-puits d'InAsP pour différents flux de phosphore ; le flux d'arsenic est de $3,5 \cdot 10^{-6}$ Torr

Longueur d'onde barrière GaInAsP	BEP d'arsenic puits InAsP	BEP de phosphore puits InAsP	Longueur d'onde puits InAsP	Concentration en arsenic
-------------------------------------	------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-----------------------------

1,17 μm	5.10^{-6} Torr	8.10^{-6} Torr	1,47 μm	54,5%
1,19 μm	5.10^{-6} Torr	$6,8.10^{-6}$ Torr	1,52 μm	57,5%
1,176 μm	5.10^{-6} Torr	$6,5.10^{-6}$ Torr	1,535 μm	59,0%
1,205 μm	5.10^{-6} Torr	$6,5.10^{-6}$ Torr	1,554 μm	60,0%

Tableau II-10 : Propriétés des multi-puits InAsP dans GaInAsP

La longueur d'onde de 1,55 μm a été obtenue pour une structure réalisée avec une barrière de longueur d'onde de 1,2 μm . L'épaisseur des puits a été limitée pour cela à 55 Å afin de réduire le risque de relaxation.

Le spectre de photoluminescence à 300K de cette structure est présenté sur la figure II-31. On remarque clairement l'émission des puits d'InAsP à 1,55 μm , ainsi que la barrière de GaInAsP à 1,2 μm . La largeur à mi-hauteur pour l'InAsP est de 30 meV.

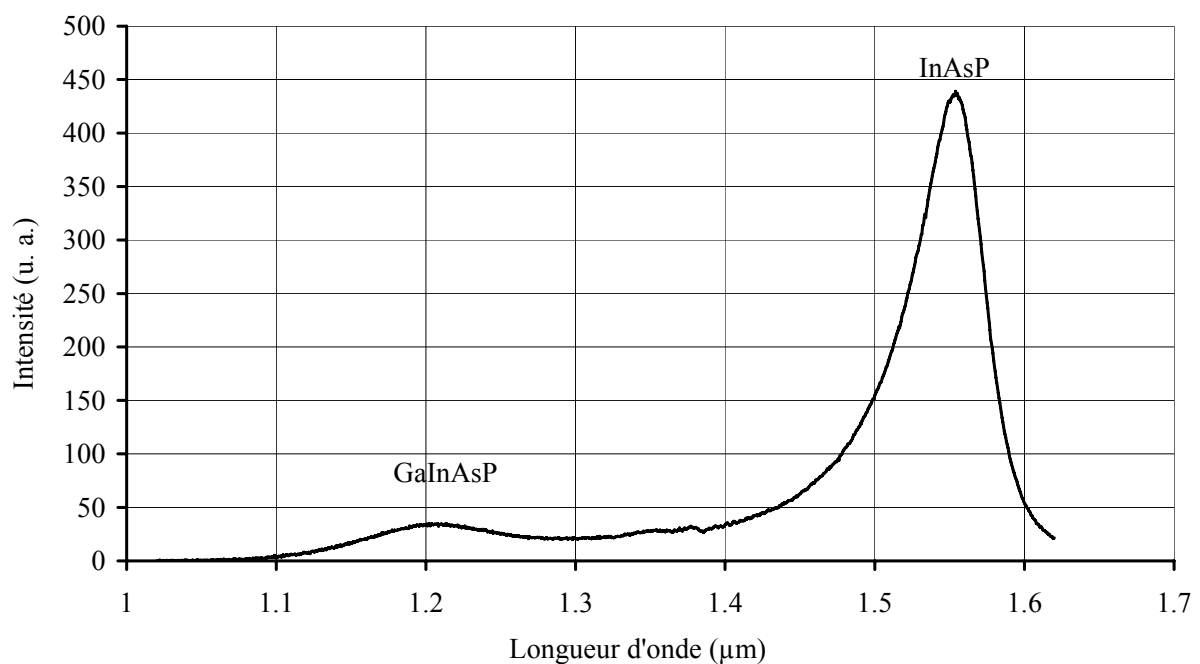


Figure II-31 : Spectre de photoluminescence à 300K de la structure laser à 1,55 μm

c) Conclusion

Il est donc possible de réaliser des alliages arsenic phosphore ternaires et quaternaires en modulant la composition de l'alliage par l'ajustement des flux respectifs d'éléments V. Les cellules d'éléments V permettent des variations de flux rapides d'une couche à l'autre.

La réalisation d'une structure laser à 1,55 μm , avec des puits d'InAsP dans GaInAsP de bonne qualité illustre la maîtrise des interfaces, condition indispensable pour ce type de structure constituée d'un empilement de différents alliages. En revanche, des problèmes de reproductibilité des flux d'éléments V ont été rencontrés pour la réalisation de ces structures.

Par ailleurs, des études sur les alliages ternaires et quaternaires ont été menées par Arnaud Wilk sur ce même bâti [38-39]. Elles mettent en évidence la possibilité de réaliser des alliages uniformes pour applications optoélectroniques ; les variations du rapport As/P sont inférieures à $\pm 0,5\%$ sur l'ensemble du plateau porte-substrats.

F. Conclusion sur les interfaces

Dans cette partie, nous avons caractérisé la dynamique des cellules d'éléments V à la fermeture, en constatant que les flux pouvaient être interrompus brutalement par l'interposition du cache.

D'autre part, le report sur bâti industriel de couches pour transistor HEMT maîtrisées sur bâti de recherche a donné des propriétés électriques similaires, indiquant la possibilité de réaliser de telles structures dans un bâti de grande taille.

Une caractérisation plus fine des interfaces a permis, grâce à une structure très sensible à l'interface, de différencier différents types d'interfaces, de type barrière ou de type puits. Le faible effet mémoire à l'arsenic a été illustré et la possibilité de réaliser des interfaces abruptes sans arrêt de croissance mise en évidence.

La réalisation d'interfaces abruptes a été validée par la croissance d'une structure laser à 1,55 μm constituée d'alliages ternaire et quaternaire.

3. Etude du dopage carbone au CBr_4

Le bâti Riber 49 est doté d'une source de carbone sous la forme d'un injecteur de CBr_4 . Après un exposé de la problématique du dopage p et des sources de carbone, puis la description de la source de carbone employée, nous allons étudier le dopage au carbone de couches d'InGaAs en fonction des conditions de croissance. Nous présenterons aussi les résultats obtenus sur des diodes.

A. Contexte : les sources de dopage « p » au carbone

L'élément le plus couramment employé pour le dopage p est le béryllium, qui se place en site d'élément III ; le zinc est également utilisé. Cependant, ces éléments présentent un caractère diffusif assez fort, rendant délicate l'obtention de transitions de dopage abruptes, plus particulièrement dans le cas de couches fortement dopées.

Or, un des éléments clés pour la réalisation de Transistors Bipolaires à Hétérojonction (TBH) est l'obtention d'un dopage p très élevé, dans la gamme de 10^{19} à $10^{20}/\text{cm}^3$, localisé dans la base. La diffusion des dopants dans la couche émetteur lors de la croissance ou de la réalisation du composant, courante dans le cas du béryllium [40], compromet gravement les performances du transistor en dégradant l'injection de porteurs dans la base. Un dopant présentant un faible coefficient de diffusion et un effet mémoire limité permettrait d'améliorer les performances des composants.

Le carbone, en raison de son plus faible coefficient de diffusion [41-43], représente une alternative face au béryllium. Élément de la colonne IV, le carbone doit prendre alors la place d'un élément V. Les atomes de carbone prenant la place d'éléments III se comportent comme des dopants n et ont un effet de compensation.

Le dopage au carbone a été mis en œuvre aussi bien en épitaxie par jets moléculaires qu'en dépôt chimique en phase vapeur. Cette dernière technique engendre, comme pour tous les accepteurs, un phénomène de passivation des atomes de carbone par l'hydrogène issu des

précurseurs d'éléments III (TMGA...) ou V (TMAs, AsH₃...) ou éventuellement du gaz porteur s'il y en a un. Ceci nécessite un recuit afin d'activer les dopants [44-45].

Différentes techniques ont été employées pour la réalisation du dopage au carbone.

La sublimation d'un filament de graphite chauffé à une température de l'ordre de 2000°C [46-47] a permis d'atteindre des niveaux de dopage élevés dans GaAs, mais moins bons dans l'InGaAs, en raison de la compensation plus marquée [48].

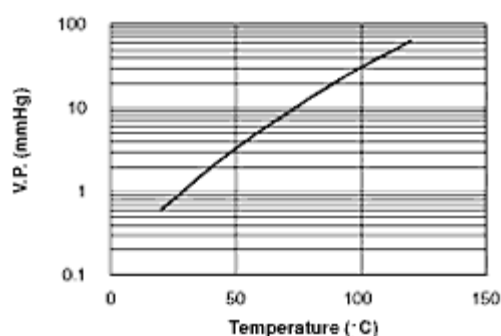
Les sources de TriMéthylGallium (TMGa) ont fait l'objet d'investigations dans le cadre de techniques de croissance employant des sources organo-métalliques (telles que l'épitanie par jets chimiques ou le dépôt chimique en phase vapeur) [43]. Si ces sources ont permis d'atteindre des dopages de l'ordre de 10^{21} /cm³ [49], le contrôle du dopage par la température de croissance s'avère délicat. L'emploi d'une deuxième source de gallium pour la croissance des couches de matériaux non dopés peut être nécessaire [50] et l'usage des sources de TMGa pour le dopage « p » nécessite un dopage « n » élevé de l'émetteur pour compenser le dopage « p » résiduel.

Des sources gazeuses à base de CCl₄ et CBr₄ ont également fait leur apparition. Ces gaz précurseurs ont permis l'obtention de dopages élevés, tout en autorisant des variations du flux de dopants sans modulation du flux d'éléments III, du fait de la décorrélation des sources.

Le CCl₄ a été employé en MOVPE [51], ainsi qu'en EJM à sources gazeuses [52]. Il peut s'utiliser sans gaz porteur, ce qui évite l'incorporation d'hydrogène dans le matériau et dispense du recuit pour l'activation des dopants [53].

Face à lui, le CBr₄ s'est avéré un concurrent redoutable, en raison de son fort taux d'incorporation ; son efficacité pour le dopage du GaAs à 600°C est respectivement 150 et 750 fois supérieure à celles du CCl₄ et du TMGa [54]. Le CBr₄ se caractérise aussi par une faible pression de vapeur (figure II-32) qui est de 0,6 Torr à 20°C contre 76 Torr pour le CCl₄ [55]. En outre, l'emploi d'un produit sans chlore permet d'éviter les problèmes environnementaux de dégradation de la couche d'ozone.

Figure II-32 : Pression de vapeur du CBr₄ en fonction de la température (d'après [55])



Le tétrabromure de carbone se présente à température ambiante sous la forme d'un solide blanc ; sa température de fusion se situe proche de 90°C et sa température de vaporisation est de 190°C. Il est irritant et extrêmement toxique, avec un seuil de tolérance de 0,1 ppm pour une exposition de 8 heures. Il est en revanche très stable et peut être conservé indéfiniment à température ambiante sous atmosphère inerte.

Son utilisation a tout d'abord été établie en dépôt chimique en phase vapeur [56] puis en épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses [54] et sources solides [57-58].

Ce type de sources représente une alternative particulièrement attractive dans le cas de l'EJM à sources solides. D'une part, le volume de gaz relativement faible à pomper n'exige pas de modification du système de pompage. D'autre part, l'absence de gaz porteur tel que le dihydrogène, permet de conserver un environnement sans hydrogène et donc d'éviter la passivation des atomes de carbone, et par là même un recuit des échantillons.

B. Description de la source de CBr_4 du bâti Riber 49

L'élément carbone provient d'une source gazeuse de tétrabromure de carbone ; le CBr_4 est injecté dans le bâti directement sans emploi d'un gaz porteur. Les faibles quantités employées ne nécessitent pas de système de pompage supplémentaire et sont compatibles avec l'utilisation du pompage ionique.

La source comprend une bouteille de CBr_4 en acier inoxydable ; elle est munie d'un manteau chauffant utilisé lorsque la pression désirée ne peut être obtenue à température ambiante.

L'installation est représentée par le schéma de la figure II-33. Le système de régulation est constitué d'une jauge de pression Baratron située en amont d'une fuite calibrée. Le flux en aval de la fuite étant proportionnel à la pression en amont, on peut contrôler ce flux en régulant la pression du gaz en amont. A partir de la mesure de la jauge, le contrôleur de pression commande une vanne située en amont de cette jauge afin d'obtenir la pression voulue. Ce système permet de réguler le flux sur trois décades avec une erreur inférieure à 0,2 % du flux maximum.

Un système de vannes pneumatiques permet d'envoyer le gaz vers l'injecteur et la chambre de croissance (« run ») ou vers une ligne d'évent (« vent ») ; cette configuration permet d'établir rapidement un flux précis de gaz sans régime transitoire trop fort. L'injecteur, muni d'un cache, opère à une température de l'ordre de 100°C.

L'ensemble de ces éléments est contrôlé par ordinateur au même titre que l'ensemble des cellules du bâti.

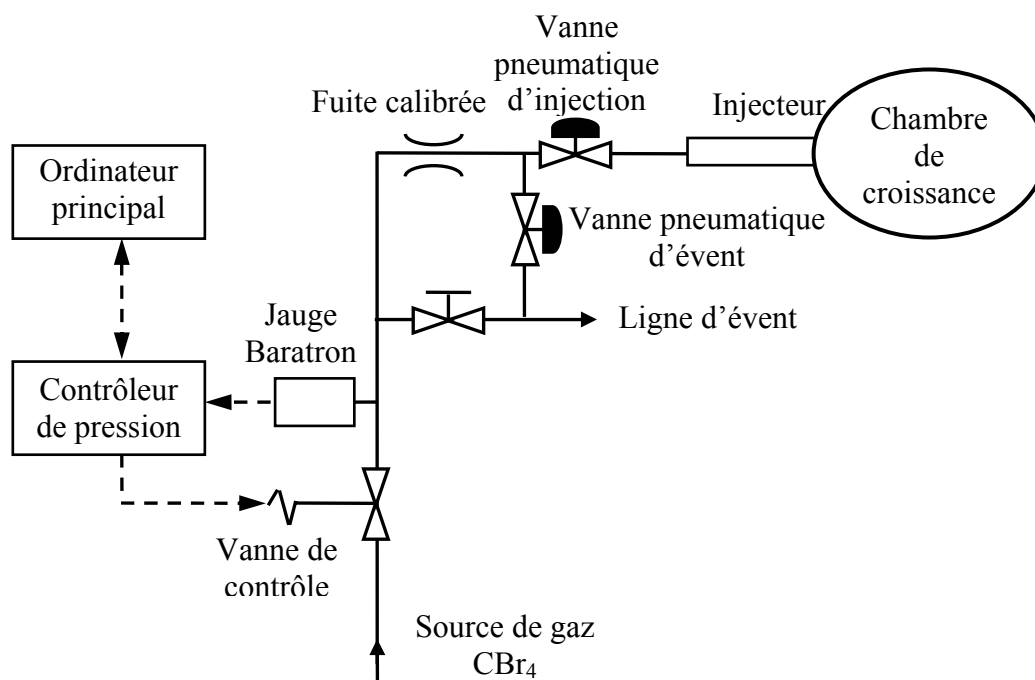


Figure II-33 : Schéma de la source de CBr_4

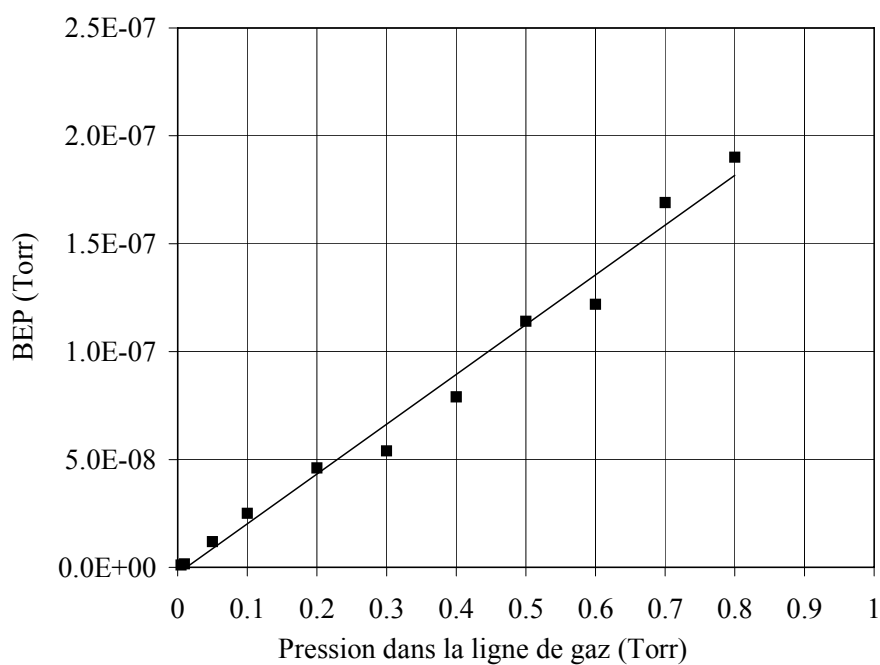


Figure II-34 : Rapport entre pression et flux du CBr_4

Le graphique de la figure II-34 illustre le rapport entre la pression de consigne du CBr_4 dans la ligne de gaz et la pression équivalente à un flux mesurée par la jauge dans le bâti. On obtient bien une relation linéaire entre ces deux grandeurs, ce qui permet de contrôler le flux de dopants par la pression de gaz. Cette interpolation linéaire nous permettra de déduire le BEP de CBr_4 à partir de la pression du gaz.

Après cette description de la cellule de dopant, nous allons pouvoir aborder l'influence des conditions de croissance sur l'efficacité du dopage.

C. Influence des paramètres de croissance sur le dopage

La présente étude concerne le dopage au carbone de couches d'InGaAs, matériau utilisé pour la croissance de couches pour Transistors Bipolaires à Hétérojonction (TBH).

Nous avons épitaxié des couches de 3000 Å d' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ sur des quarts de substrats d'InP dopés au fer (semi-isolants), collés à l'indium sur substrats de silicium.

Les paramètres de croissance que l'on peut faire varier ici sont le flux de CBr_4 injecté, la température de croissance ainsi que le flux d'arsenic.

a) Variation du flux de CBr_4 et du flux d'arsenic

Nous allons commencer par mesurer l'effet du flux de CBr_4 . Les graphiques de la figure II-35 présentent les variations du dopage pour différentes valeurs de flux de CBr_4 , et pour deux flux d'arsenic différents.

Comme attendu, le dopage augmente régulièrement pour des flux croissants de CBr_4 . Des densités allant jusqu'à $1,3 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ sont obtenues. Vers les plus faibles flux de CBr_4 , on mesure en dessous de $1 \cdot 10^{-10}$ Torr un dopage de type n avec une densité de l'ordre de $10^{15}/\text{cm}^3$, équivalente à celle mesurée lors du résiduel.

Pour de faibles flux de dopant, jusqu'à $1 \cdot 10^{-8}$ Torr, aucun écart n'est à signaler entre les deux flux d'arsenic employés. En revanche, le comportement est différent dans la dernière décade : le dopage est plus efficace pour un flux d'arsenic plus faible. Lorsque le flux de CBr_4 vaut $1 \cdot 10^{-7}$ Torr, la densité de Hall est de $6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ avec un flux d'arsenic élevé ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr) contre $1 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ dans le cas d'un flux réduit ($4 \cdot 10^{-6}$ Torr).

Sur la figure II-35b, où la pression de CBr_4 est représentée en échelle linéaire, on peut constater un infléchissement des courbes de densité de Hall vers les flux élevés, en raison d'un phénomène de compensation : lorsque le flux de CBr_4 est élevé, une partie des atomes de carbone prennent la place d'atomes III dans le réseau cristallin, au lieu de prendre la place d'atomes d'arsenic, provoquant un dopage de type n qui compense le dopage global de type p. La compensation a été expliquée par la formation de paires de carbone [59-61] qui s'accompagne d'une diminution du désaccord de maille [62].

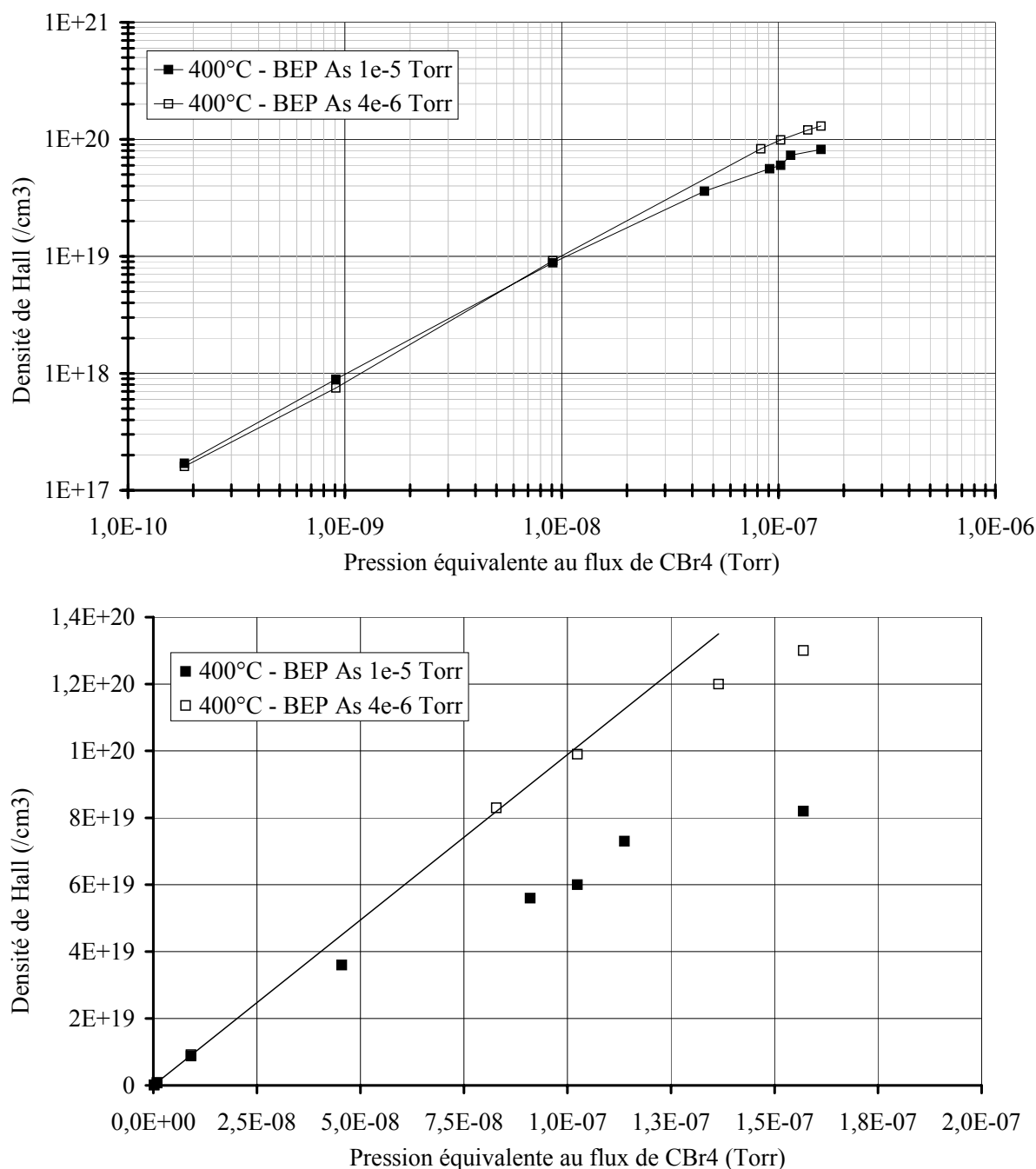


Figure II-35 : Evolution du dopage en fonction du flux de CBr_4 : échelle logarithmique (a) et linéaire (b)

Ce phénomène d'auto-compensation est favorisé par un flux élevé d'arsenic : en effet, il débute à une pression de CBr_4 plus faible (5.10^{-8} Torr) lorsque le flux d'arsenic est élevé, alors qu'il s'amorce à partir de 1.10^{-7} Torr pour le flux d'arsenic le plus faible. Cela peut s'expliquer en considérant qu'un flux d'éléments V plus élevé augmentera la propension des atomes de carbone à s'incorporer sur des sites d'éléments III, tandis qu'un « manque » relatif d'éléments V favorisera leur incorporation en site d'éléments V. Un flux d'arsenic plus faible permet donc de repousser la limite d'auto-compensation et d'obtenir des dopages plus forts.

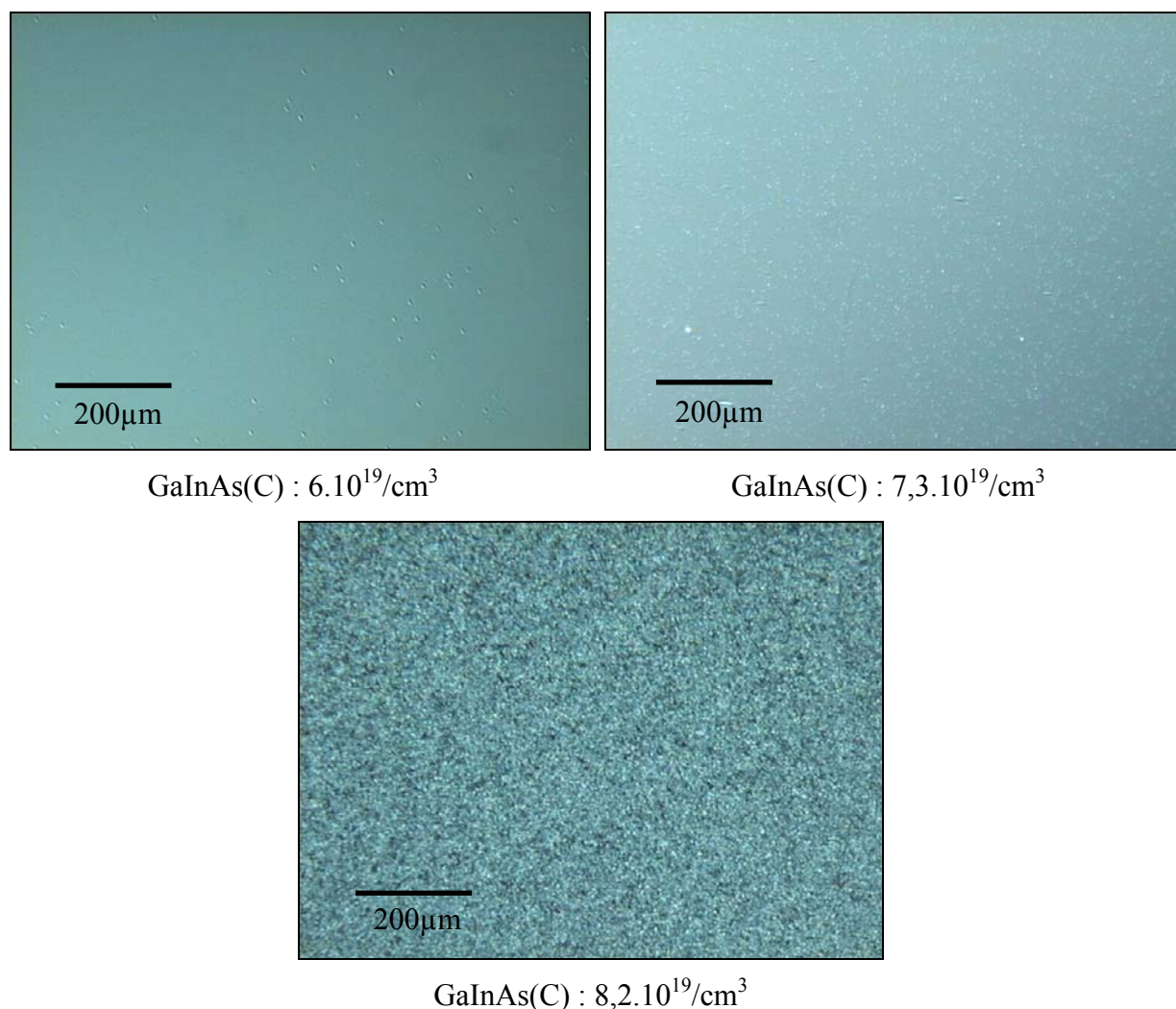


Figure II-37 : Vues au microscope Nomarski de couches d'InGaAs(C) épitaxiées à 400°C avec un flux d'arsenic de 1.10^{-5} Torr

Les échantillons ont en outre été observés à l'aide d'un microscope à contraste interférentiel Nomarski. La hausse du dopage s'accompagne d'une rugosité plus forte. Les vues de quelques échantillons épitaxiés à 400°C pour un flux d'arsenic maximum sont reproduites sur

la figure II-37. La rugosité accrue pour des flux de CBr_4 élevés a déjà été observée sur des croissances de GaAs par EJM et associée à la formation des paires de carbone [62].

Les résultats en terme de mobilité et de densité de trous donnés par les mesures d'effet Hall sont représentés sur le graphique de la figure II-38. La mobilité décroît fort logiquement avec l'augmentation de la densité de trous. On peut noter qu'aux densités plus fortes, la mobilité est meilleure pour un flux d'arsenic plus faible, puisque la compensation est limitée. Ainsi, pour une même concentration de trous de $8,2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$, l'échantillon réalisée avec une plus faible pression d'arsenic a une meilleure mobilité, de $56 \text{ cm}^2/\text{V/s}$, contre $46 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ pour une pression d'arsenic supérieure.

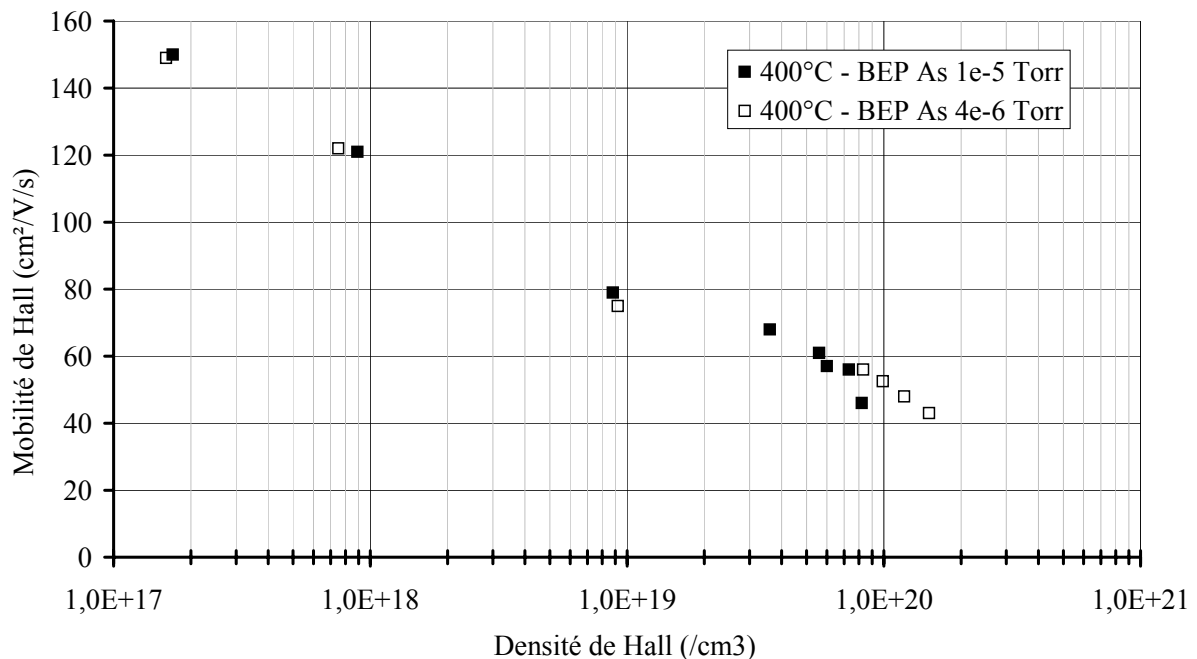


Figure II-38 : propriétés électriques de couches d'InGaAs dopées au carbone épitaxiées à 400°C

Pour mesurer l'effet de gravure du CBr_4 sur l'InGaAs, les épaisseurs de deux couches dopées au carbone, à des pressions de CBr_4 de $9 \cdot 10^{-9}$ Torr et $9 \cdot 10^{-8}$ Torr, ont été estimées d'après les Pendellösung obtenues par diffraction de rayons X. Les épaisseurs sont respectivement de $3000 \text{ \AA}$ et $2800 \text{ \AA}$, ce qui indique une gravure de l'ordre de 7% pour le dopage le plus élevé.

b) Variation de la température de croissance

Des couches d'InGaAs dopé au carbone ont été épitaxiées à différentes températures de croissance. Nous présentons tout d'abord en figure II-39 les mesures de densité et de mobilité

pour des couches épitaxiées avec un flux d'arsenic maximum (BEP d'environ 1.10^{-5} Torr) et un flux de CBr_4 de 1.10^{-7} Torr.

Lorsqu'on augmente la température de croissance de 350 à 400°C, on constate une diminution modérée du dopage ainsi qu'une progression de la mobilité. Les propriétés électriques restent globalement stables entre 400 et 425°C. En conséquence, la résistance par carré de ces structures est stable jusqu'à une température de croissance de 425°C et avoisine les 60 $\Omega/\text{carré}$. En revanche, on remarque à partir de 450°C une chute simultanée de la densité et de la mobilité de trous. La structure épitaxiée à 500°C présente d'ailleurs une résistance par carré de 2200 $\Omega/\text{carré}$, témoignant d'une densité et d'une mobilité simultanément faibles.

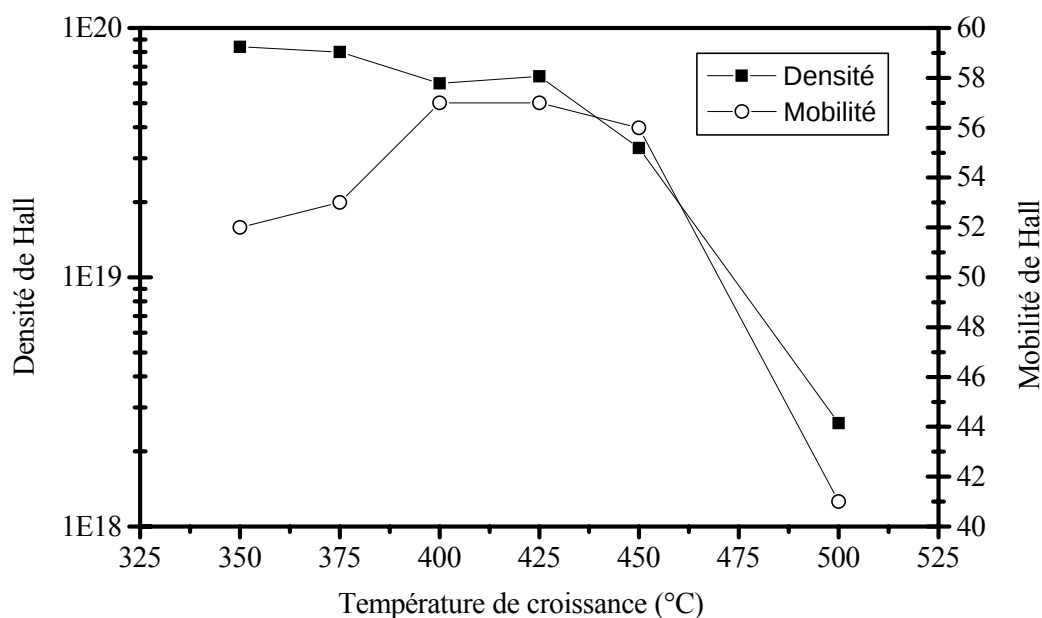


Figure II-39 : Propriétés électriques de couches d'InGaAs dopées au carbone pour différentes températures de croissance et un flux d'arsenic de 1.10^{-5} Torr

Pour l'incorporation du carbone dans le matériau, les molécules sont d'abord physisorbées ; elles doivent être craquées avant d'être incorporées. Une température de croissance trop basse peut donc se traduire par un craquage insuffisant, alors qu'une température excessive peut induire une forte réévaporation de CBr_4 .

C'est une température de croissance située entre 400 et 425°C qui permet de réaliser l'épitaxie d'InGaAs dopé au carbone dans des conditions optimales. Les propriétés électriques du matériau sont stables dans cette gamme de température. On obtient une mobilité maximale de 57 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, pour une densité de l'ordre de $6.10^{19} / \text{cm}^3$.

La réévaporation du CBr_4 ne suffit cependant pas à expliquer la chute de la densité de Hall à 500°C , puisque cette baisse devrait alors s'accompagner d'une hausse de la mobilité inhérente au plus faible dopage. Les observations au microscope mettent en évidence une rugosité accrue, témoignant d'une dégradation de la qualité du matériau lorsque la température de croissance est plus élevée. On peut supposer que cette mauvaise qualité est due à un flux d'arsenic insuffisant.

Nous avons tenté une étude similaire de variation de la température de croissance pour des structures réalisées avec un flux d'arsenic de 4.10^{-6} Torr, qui avait permis l'obtention des meilleurs niveaux de dopages pour des flux de CBr_4 élevés. Cependant, cette étude est rendue délicate par la forte désorption d'arsenic à mesure que la température de croissance est élevée. Jusqu'à 450°C , les croissances ont pu être réalisées avec un flux d'arsenic de 4.10^{-6} Torr. Pour des températures de croissance supérieures en revanche, le flux d'arsenic s'est avéré insuffisant, avec inversion des reconstructions de surface. L'étude proposée ici (figure II-40) se limite donc à une gamme de température de 350°C à 450°C .

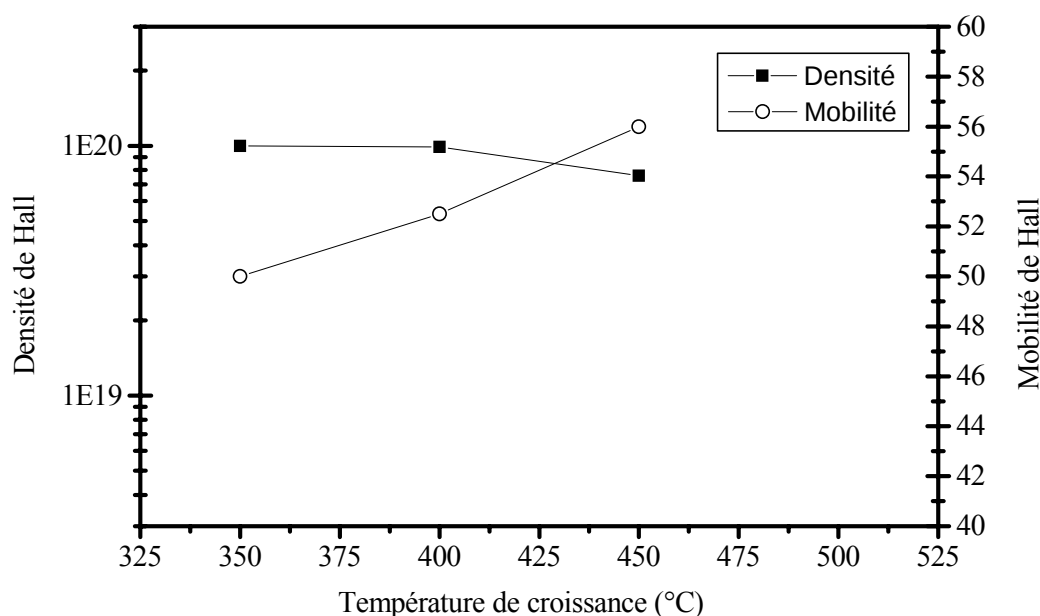


Figure II-40 : Propriétés électriques de couches d'InGaAs dopées au carbone pour différentes températures de croissance et un flux d'arsenic de 4.10^{-6} Torr

On observe dans ce cas aussi une relative stabilité de la densité de Hall. En revanche, la mobilité augmente continûment avec la température de croissance.

La figure II-41 présente une comparaison de l'évolution du dopage dans le cas des deux niveaux de flux d'arsenic. On constate que l'effet du flux d'arsenic sur l'efficacité du dopage est plus visible à haute température de croissance.

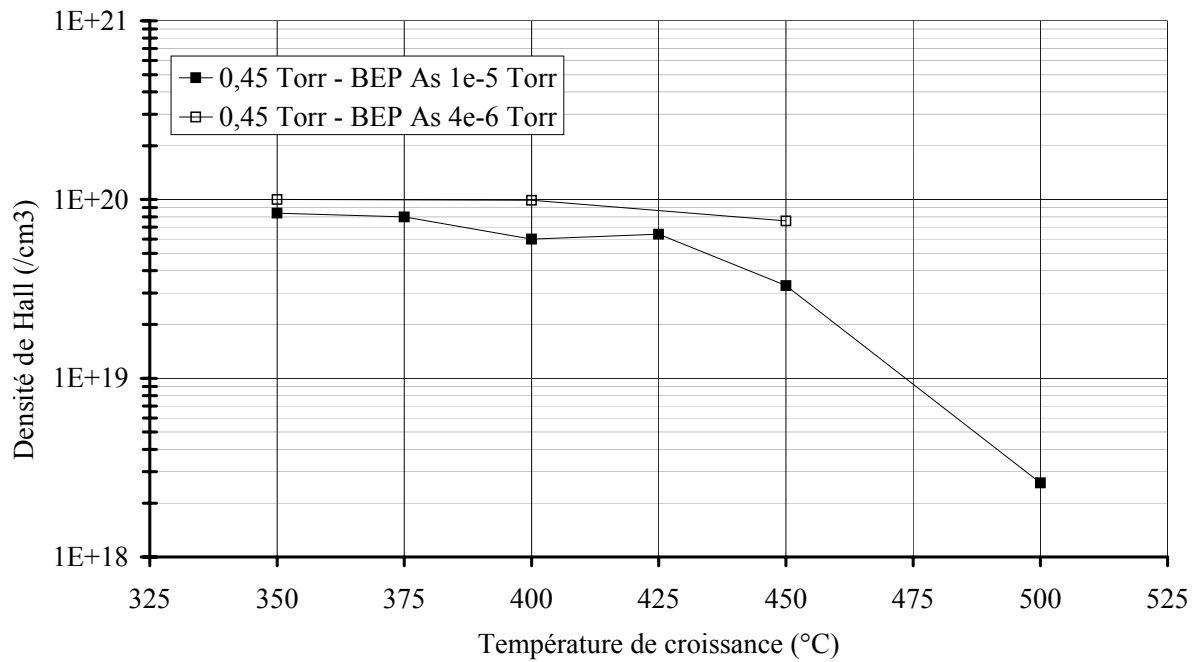


Figure II-41 : Evolution du dopage en fonction de la température de croissance pour des flux d'arsenic de 1.10^{-5} Torr et 4.10^{-6} Torr et un flux de CBr_4 de 1.10^{-7} Torr

c) Comparaison avec le dopage au béryllium

La figure II-42 présente une comparaison des propriétés électriques des couches d'InGaAs dopées au CBr_4 avec des couches d'InGaAs dopées au béryllium sur ce même bâti de production Riber 49, et sur le bâti d'EJM à sources gazeuses de recherche Riber 32 [63].

Les propriétés électriques sont tout à fait comparables aux résultats obtenus avec un dopage au béryllium, que ce soit dans le bâti de production à sources solides ou sur le bâti de recherche à sources gazeuses.

Avec une température de croissance idéalement choisie entre 400 et 425°C, on peut obtenir un dopage dépassant $1.10^{20} / \text{cm}^3$, à condition de veiller à limiter le flux d'arsenic pour les plus forts dopages.

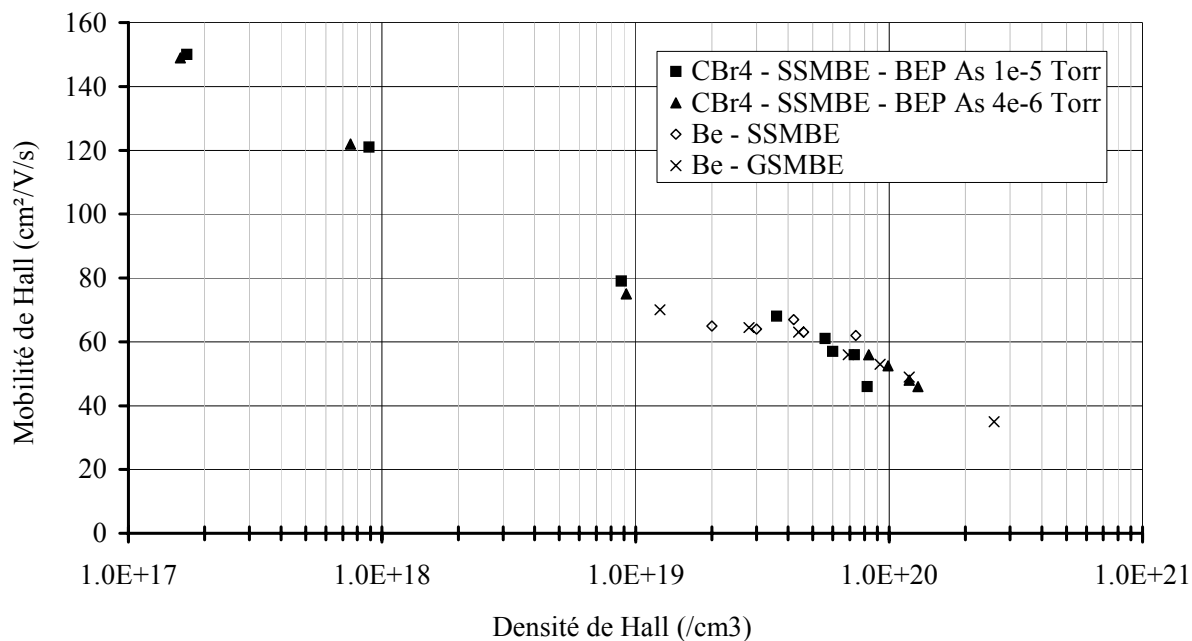


Figure II-42 : propriétés électriques de couches d'InGaAs dopées « p » élaborées par différentes techniques

Par ailleurs, la figure II-43 propose une comparaison avec des valeurs rencontrées dans la littérature, dans le cas de croissances d'InGaAs réalisées par EJM et dopé par CBr₄. Les valeurs de mobilité obtenues dans notre étude sont à l'état de l'art. Nous obtenons une valeur maximale de dopage proche de celle de Lubyshev qui atteint 2.10^{20} /cm³ dans l'InGaAs [67] (valeur non représentée sur le graphique faute de valeur de mobilité).

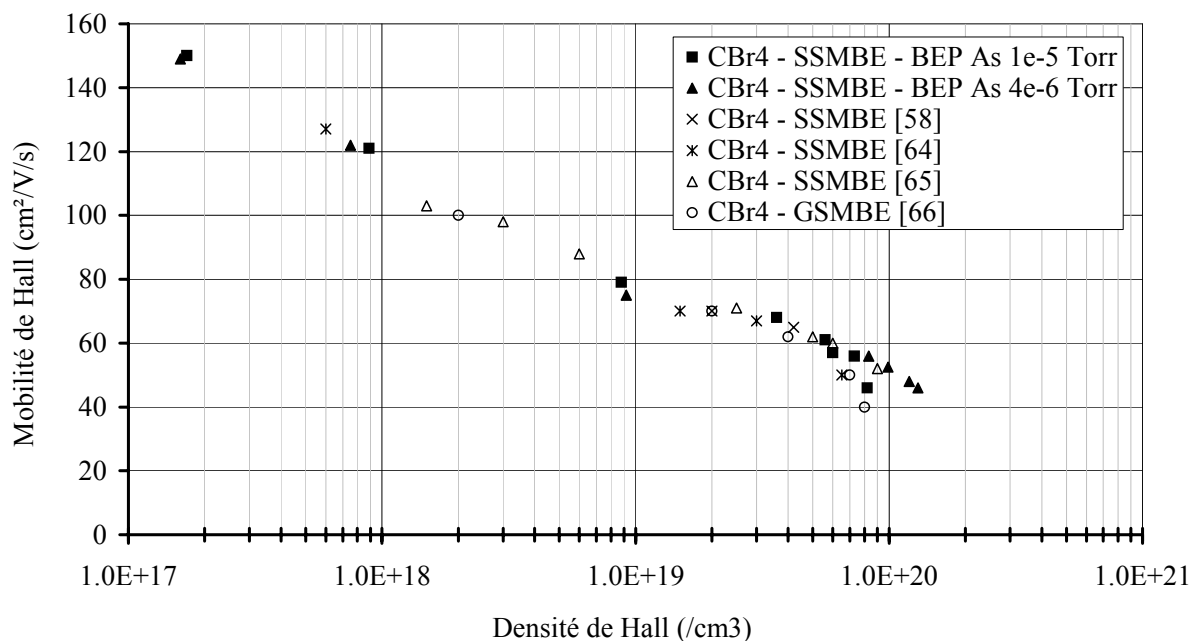


Figure II-43 : propriétés électriques de couches d'InGaAs dopées au carbone comparées avec des résultats de la littérature

D. Réalisation de diodes pour TBH

Après l'étude des conditions de croissance, nous allons présenter la réalisation de diodes pour transistor bipolaire à hétérojonction. Il s'agit de la jonction émetteur-base d'un TBH. La structure (figure II-44) comprend la base de 400 Å d'InGaAs dopée p++, suivie éventuellement d'un espaceur non dopé, puis l'émetteur constitué d'une couche d'InP dopé n, avant une couche de contact en InGaAs dopé n+. Les croissances ont été réalisées à 400°C pour la base InGaAs, avec un flux d'arsenic de $4 \cdot 10^{-6}$ Torr et un flux de CBr₄ de $8,3 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Buffer InP	Base InGaAs(C) $8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ 400 Å	Espaceur InGaAs 0-15-30 Å	Emetteur InP(Si) $5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ 500 Å	Emetteur InP(Si) $2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ 600 Å	Contact InGaAs(Si) $2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ 2000 Å
---------------	---	---------------------------------	---	---	--

Figure II-44 : Structure des diodes TBH

Ces diodes ont été réalisées et caractérisées en I(V) par Mohammed Zaknune. L'analyse de la caractéristique I(V) permet d'obtenir la valeur de hauteur de barrière ainsi que le coefficient d'idéalité par l'équation suivante :

$$I(V_{BE}) = I_s \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_{BE}}{\eta \cdot k \cdot T}\right)$$

Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau II-11.

Epaisseur de l'espaceur (Å)	Coefficient d'idéalité	Hauteur de barrière (V)
0	1,12	0,785
15	1,03	0,824
30	1,26	0,733

Tableau II-11 : Paramètres des caractéristiques I(V) des diodes TBH

L'espaceur vise à compenser la diffusion du dopant p de la base vers l'émetteur. Cette couche, non intentionnellement dopée, peut le devenir par diffusion des dopants. Son épaisseur doit donc être optimisée en tenant compte du niveau de dopage et de la diffusion des dopants [68]. Si les dopants diffusent dans l'ensemble de l'espaceur sans aller au-delà, la jonction p-n coïncide avec la jonction métallurgique (cas 2 de la figure II-45). C'est ce que l'on observe

dans le cas d'un espaceur de 15 Å. Le coefficient d'idéalité de 1,03 témoigne d'une très bonne jonction p-n localisée à l'interface InP/InGaAs. La caractéristique I(V) de cette structure est présentée sur la figure II-46. Pour comparaison, des diodes dopées au béryllium réalisées dans le groupe EPIPHY ont nécessité un espaceur d'environ 50 Å pour compenser la diffusion [63]. L'espaceur de 15 Å employé ici illustre la diffusion nettement plus faible du carbone par rapport au béryllium.

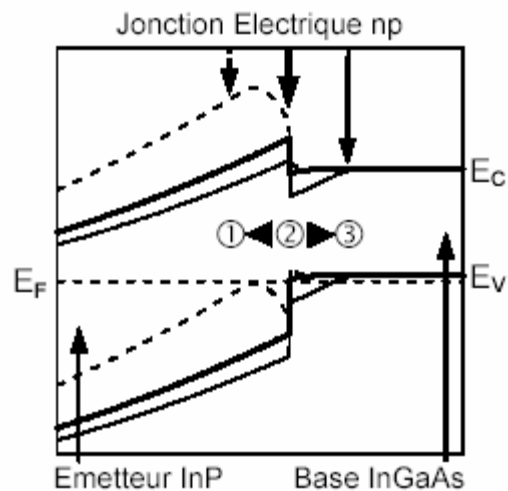


Figure II-45 : Diagramme de bande de l'hétérojonction InP/InGaAs, sans décalage de la jonction p-n (2), avec décalage de la jonction vers l'émetteur (1) et vers la base (3) (d'après [63])

Lorsque l'épaisseur de l'espaceur est surestimée, ce dernier n'est pas entièrement dopé, et la jonction p-n se fait dans le matériau de la base, de plus faible bande interdite (cas 3 de la figure II-45). Cela conduit à une diminution de la hauteur de barrière et à une dégradation du coefficient d'idéalité. C'est ce que l'on observe pour un espaceur de 30 Å, la hauteur de barrière passant de 0,82 à 0,73 V.

A l'inverse, une sous-estimation de l'épaisseur (voire l'absence) de l'espaceur entraîne une diffusion des dopants dans l'émetteur. Si la jonction p-n est localisée dans cette même couche de grand gap (cas 1 de la figure II-45), la hauteur de barrière augmente et le coefficient d'idéalité se dégrade. Dans notre cas, la diode sans espaceur présente bien une dégradation du coefficient d'idéalité (plus modérée que dans le cas d'un espaceur à 30 Å), due à une faible diffusion du carbone dans l'InP. En revanche, on n'observe pas d'augmentation de la hauteur de barrière. Il a déjà été observé que le carbone dope « n » l'InP [69]. Le carbone diffusant dans l'InP, en se comportant comme un dopant « n », ne décalerait alors plus le positionnement de la jonction p-n. Celle-ci serait localisée au niveau de l'interface InP/InGaAs. Il en résulte une hauteur de barrière assez proche de la valeur de référence. En

revanche, la diffusion du carbone sur une faible épaisseur d'InP provoquerait un renforcement du dopage de l'émetteur sur une zone limitée. Or, le coefficient d'idéalité est également sensible au différentiel de dopage entre base et émetteur ; cela pourrait expliquer sa dégradation par rapport à la structure comportant un espaceur de 15 Å.

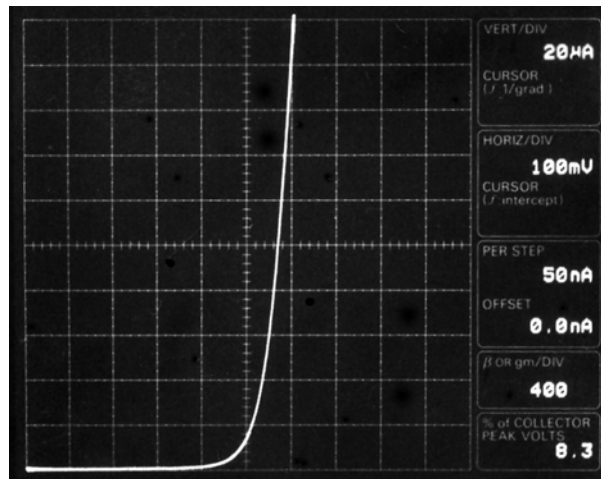


Figure II-46 : Caractéristique I(V) de la diode comportant un espaceur de 15 Å

E. Conclusion

La source gazeuse de CBr_4 permet d'obtenir dans l'InGaAs des dopages de type « p » sur une plage de 3 décades, de 1.10^{17} à $1.10^{20} / \text{cm}^3$. Un phénomène d'auto-compensation a été mis en évidence mais il peut être repoussé par une baisse du flux d'arsenic. Cette baisse permet également d'obtenir une meilleure mobilité pour une même densité de Hall.

Les propriétés varient peu dans une gamme de température de croissance comprise entre 400 et 425°C. Pour des températures plus faibles, la mobilité est détériorée, alors que pour des températures plus élevées, le matériau est de moins bonne qualité, avec une baisse conjuguée de la densité et de la mobilité, et une forte résistance par carré. La forte désorption d'arsenic va à l'encontre de la nécessité de maintenir un flux d'arsenic faible, d'où la difficulté de réaliser des couches d'InGaAs fortement dopées à haute température.

Au final, les résultats en terme de mobilité et de densité sont comparables à ceux obtenus avec un dopage au béryllium, et comparables voire supérieurs à ceux disponibles dans la littérature pour du dopage au CBr_4 par EJM.

Les caractéristiques $I(V)$ obtenues pour 3 jonctions p – n témoignent d'une très faible diffusion du carbone puisque l'épaisseur optimale de l'espaceur est de 15 Å. La jonction ainsi obtenue est proche de l'idéalité.

4. Bibliographie

- [1] O. Schuler, thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille (1998).
- [2] J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, M. Van Rompay, Phys. Rev. B 40, 6149 (1989).
- [3] J. Massies, F. Turco, A. Salètes, J. P. Contour, J. Crystal Growth 80, 307 (1987).
- [4] O. Dehaese, X. Wallart, F. Mollot, Appl. Phys. Lett. 66, 52 (1995).
- [5] O. Dehaese, X. Wallart, O. Schuler, F. Mollot, Appl. Surf. Sci. 123-124, 523 (1998).
- [6] T. Y. Wang, E. H. Reilhen, H. R. Len, G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 66, 5376 (1989).
- [7] H. Y. Lee, M. J. Hafich, G. Y. Robinson, J. Crystal Growth 105, 244 (1990).
- [8] T. Nittono, S. Sugitani, F. Hyuga, J. Appl. Phys. 78, 5387 (1995).
- [9] M. Usami, Y. Matsushima, Y. Takahashi, J. Crystal Growth 150, 1344 (1995).
- [10] J. M. Kuo, H. C. Kuo, J. Y. Cheng, Y. C. Wang, Y. Lu, W. E. Mayo, J. Crystal Growth 158, 393 (1996).
- [11] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, R. M. Beaudoin, A. Torabi, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 1408 (1998).
- [12] A. Freundlich, A. Bensaoula, A. H. Bensaoula, V. Rossignol, J. Vac. Sci. Technol. B 11, 843 (1993).
- [13] X. Wallart, C. Priester, D. Deresmes, T. Gehin, F. Mollot, Appl. Phys. Lett. 81, 1086 (2002).
- [14] T. Anan, S. Sugou, K. Nishi, T. Ichihashi, Appl. Phys. Lett. 63, 1047 (1993).
- [15] O. Dehaese, thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille (1997).
- [16] O. Dehaese, X. Wallart, O. Schuler, F. Mollot, J. Appl. Phys. 84, 2127 (1998).
- [17] K. Ouchi, T. Mishima, J. Crystal Growth 209, 242 (2000).
- [18] M. J. Hafich, J. H. Quigley, R. E. Owens, G. Y. Robinson, D. Li, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 54, 2686 (1989).
- [19] F. Omnes, M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. 59, 1034 (1991).
- [20] D. J. Mowbray, O. P. Kowalski, M. S. Skolnick, M. C. DeLong, M. Hopkinson, J. P. R. David, A. G. Cullis, J. Appl. Phys. 75, 2029 (1994).

- [21] O. Schuler, O. Dehaese, X. Wallart, F. Molloy, J. Appl. Phys. 84, 765 (1998).
- [22] J. M. Vandenberg, M. B. Panish, H. Temkin, R. A. Hamm, Appl. Phys. Lett. 53, 1920 (1988).
- [23] H. Y. Lee, M. D. Crook, M. J. Hafich, J. H. Quigley, G. Y. Robinson, D. Li, N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 55, 2322 (1989).
- [24] T. Nittono, F. Hyuga, J. Appl. Phys. 81, 2607 (1997).
- [25] H. Sakaki, T. Noda, K. Hirakawa, M. Tanaka, T. Matsusue, Appl. Phys. Lett. 51, 1934 (1987).
- [26] T. Makimoto, N. Kobayashi, Y. Horikoshi, J. Appl. Phys. 63, 5023 (1988).
- [27] S. Froyen, A. Zunger, A. Mascarenhas, Appl. Phys. Lett. 68, 2852 (1996).
- [28] C. Cai, M. I. Nathan, T. H. Lim, Appl. Phys. Lett. 74, 720 (1999).
- [29] M. Hoshino, K. Kodama, K. Kitahara, J. Komeno, M. Ozeki, Appl. Phys. Lett. 48, 963 (1986).
- [30] M. S. Feng, K. C. Lin, C. C. Wu, H. D. Chen, Y. C. Shang, J. Appl. Phys. 74, 672 (1993).
- [31] W. G. Bi, C. W. Tu, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2918 (1996).
- [32] C. Cai, M. I. Nathan, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 2096 (2000).
- [33] H. Q. Hou, B. W. Liang, T. P. Chin, C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. 59, 292 (1991).
- [34] H. Q. Hou, C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. 60, 1872 (1992).
- [35] J. E. Cunningham, M. B. Santos, K. W. Goossen, M. D. Williams, W. Jan, Appl. Phys. Lett. 64, 2418 (1994).
- [36] M. B. Panish, M. Sumski, J. Appl. Phys. 55, 3571 (1984).
- [37] B. W. Liang, C. W. Tu, J. Appl. Phys. 74, 255 (1993).
- [38] A. Wilk, S. Godey, P. Gerard, C. Chaix, F. Molloy, Proceeding IPRM'03, 421 (2003).
- [39] A. Wilk, S. Godey, X. Marcadet, P. Gerard, F. Molloy, C. Chaix, Proceeding IPRM'05 (2005).
- [40] D. L. Miller, P. M. Asbeck, J. Appl. Phys. 57, 1816 (1985).
- [41] N. Kobayashi, T. Makimoto, Y. Horikoshi, Appl. Phys. Lett. 50, 1435 (1986).
- [42] B. T. Cunningham, L. J. Guido, J. E. Baker, J. S. Major Jr., N. Holonyak Jr., G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett. 55, 687 (1989).
- [43] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. Caruso, F. Ren, and J. Kovalchik, Appl. Phys. Lett. 55, 1750 (1989).
- [44] S. A. Stockman, A. W. Hanson, G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett. 60, 2903 (1992).

- [45] N. Watanabe, S. Kumar A.K., S. Yamahata, T. Kobayashi, J. Crystal Growth 195, 48 (1998).
- [46] R. J. Malik, R. N. Nottenberg, E. F. Schubert, J. F. Walker, R. W. Ryan, Appl. Phys. Lett. 53, 2661 (1988).
- [47] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, D. G. Weir, H. T. Hendriks, G. S. Jackson, J. Appl. Phys. 69, 511 (1991).
- [48] H. Ito, T. Ishibashi, Jap. J. Appl. Phys. 30, L944 (1991).
- [49] M. Konagai, T. Yamada, T. Akatsuka, S. Nozaki, R. Miyake, K. Saito, T. Fukamachi, E. Tokumitsu, K. Takahashi, J. Crystal Growth 105, 359 (1990).
- [50] C. R. Abernathy, P. W. Wisk, D. A. Bohling, G. T. Muhr, Appl. Phys. Lett. 60, 2421 (1992).
- [51] P. M. Enquist, Appl. Phys. Lett. 57, 2348 (1990).
- [52] T. P. Chin, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. 59, 2865 (1991).
- [53] C. J. Palmstrøm, B. P. Van der Gaag, J.-I. Song, W.-P. Hong, S. A. Schwarz, S. Novak, Appl. Phys. Lett. 64, 3139 (1994).
- [54] T. J. de Lyon, N. I. Buchan, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, G. J. Scilla, F. Cardone, Appl. Phys. Lett. 58, 517 (1991).
- [55] Site internet de la société EPICHEM <http://www.epichem.com/>.
- [56] N. I. Buchan, T. F. Kuech, G. Scilla, F. Cardone, J. Crystal Growth 110, 405 (1991).
- [57] Y. M. Houn, S. D. Lester, D. E. Mars, J. N. Miller, J. Vac. Sci. Technol. B 11, 915 (1993).
- [58] K. Zhang, W. Hwang, D. L. Miller, L. W. Kapitan, Appl. Phys. Lett. 63, 2399 (1993).
- [59] B.-H. Cheong, K. J. Chang, Phys. Rev. B 49, 17436 (1994).
- [60] J. Wagner, R. C. Newman, B. R. Davidson, S. P. Westwater, T. J. Bullough, T. B. Joyce, C. D. Latham, R. Jones, S. Öberg, Phys. Rev. Lett. 78, 74 (1997).
- [61] K. H. Tan, S. F. Yoon, Q. F. Huang, R. Zhang, Z. Z. Sun, J. Jiang, W. Feng, L. H. Lee, Phys. Rev. B 67, 035208 (2003).
- [62] R. Zhang, S. F. Yoon, K. H. Tan, Z. Z. Sun, Q. F. Huang, J. Crystal Growth 262, 113 (2004).
- [63] E. Lefebvre, thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille (2005).

- [64] W. Y. Hwang, D. L. Miller, Y. K. Chen, D. A. Humphrey, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 1193 (1994).
- [65] R. Aidam, R. Lösch, M. Walther, R. Driad, S. Kallenbach, Proceeding IPRM'04, 342 (2004).
- [66] H. C. Kuo, D. Ahmari, B. G. Moser, J. Mu, M. Hattendorf, D. Scott, R. Meyer, M. Feng, G. E. Stillman, J. Vac. Sci. Technol. B 17, 1185 (1999).
- [67] D. I. Lubyshev, M. Micovic, W. Z. Cai, D. L. Miller, J. Appl. Phys. 84, 4281 (1998).
- [68] E. Lefebvre, M. Zaknoune, F. Mollot, R. Teissier, D. Sicault, J.L. Pelouard, Proceeding IPRM'02, 615 (2002).
- [69] E. A. Beam III, H. F. Chau, J. Crystal Growth 164, 389 (1996).

Chapitre III Modélisation du flux des cellules d'épitaxie

L'uniformité des flux sur le substrat ainsi que la stabilité du flux lorsque la cellule se vide sont des paramètres déterminants pour l'épitaxie par jets moléculaires, et tout particulièrement pour des bâtis destinés à la production industrielle. Le volume de ce type de réacteur et la surface importante des plateaux porte-substrats généralement employés rendent cruciale l'optimisation des flux, avec une double exigence d'uniformité et de rendement.

Ce chapitre est consacré à la modélisation du flux de cellules d'éléments III pour l'épitaxie par jets moléculaires. En première partie, nous présenterons la problématique et le modèle choisi. Dans une deuxième partie, nous décrirons les propriétés des flux de cellules placées à la verticale du substrat. La troisième partie sera consacrée au cas des cellules inclinées.

1. Le choix du modèle de simulation

A. Objectifs et principe du calcul

L'uniformité du flux d'une cellule d'EJM sur le substrat dépend largement de la forme de la cellule, ainsi que de la configuration du bâti (dimensions, inclinaison des cellules...). L'obtention de flux stables et reproductibles nécessite par ailleurs de connaître et de maîtriser l'évolution du flux avec l'épuisement de la charge de la cellule, tant en intensité qu'en distribution angulaire. En particulier, la baisse continue de l'intensité est pénalisante dans un contexte de production puisqu'elle oblige à des augmentations de la température et à des calibrations régulières.

Ce sujet a fait l'objet de plusieurs études, tant en simulation qu'expérimentalement [1-9]. Elles se sont limitées jusqu'ici à des analyses sur des substrats de 2 à 4 pouces de diamètre (soit 5 cm de rayon). Notre objectif est de mieux comprendre l'influence des différents paramètres géométriques sur la distribution du flux de cellules, dans le cas de plateaux porte-substrats de dimensions plus larges.

Nous allons pour cela modéliser le flux de différents types de cellules d'EJM et analyser l'importance sur l'uniformité de la forme et du remplissage de la cellule, ainsi que celle de la configuration du système. Nous prendrons en considération les impératifs de rendement des cellules.

Le calcul se base sur la loi de Knudsen pour l'émission des particules [10]. Cette loi stipule qu'une particule peut être émise d'une surface dans toutes les directions, selon une probabilité proportionnelle au cosinus de l'angle entre la direction d'émission et la normale à la surface. De plus, une particule arrivant sur un élément de surface va y être adsorbée avant d'être réémise. La direction de réémission est alors indépendante de la direction incidente et suit également la loi de Knudsen en cosinus. La longueur de diffusion de la particule sur la paroi étant très faible par rapport aux dimensions de la cellule, on peut considérer qu'elle est réémise du même point. On suppose par ailleurs que la température de la cellule est suffisante pour assurer en tout point une réémission totale. Nous faisons enfin l'hypothèse du régime moléculaire, c'est-à-dire que le libre parcours moyen d'une particule est supérieur aux

dimensions de la cellule. Cette hypothèse permet de s'affranchir des collisions entre particules.

La probabilité d'émission d'une particule dans une direction θ par rapport à la normale à la surface et dans une zone d'angle solide $d\omega$ est :

$$dp = \frac{\cos(\theta)}{\pi} \cdot d\omega$$

On retrouve une probabilité de 1 en intégrant sur une demi-sphère :

$$\int \frac{\cos(\theta)}{\pi} \cdot d\omega = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \frac{\cos(\theta)}{\pi} \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$

A partir de cette loi, deux façons de procéder se présentent. Une première méthode consiste à calculer le flux émis en régime permanent par chaque élément de surface de la cellule (source et parois) par intégrations successives, pour calculer ensuite le flux reçu par le plateau. Une autre, dite de Monte-Carlo, consiste à suivre la trajectoire d'un grand nombre de particules de leur émission jusqu'à leur arrivée, selon les cas, de retour à la source elle-même, sur le plateau, ou sur les parois de la chambre de croissance.

Après avoir détaillé la représentation géométrique des cellules, nous présenterons la première méthode de calcul, en expliquant les difficultés qu'elle soulève. Nous aborderons ensuite la méthode de Monte-Carlo, qui a retenu notre attention, et nous l'expliciterons de manière plus détaillée.

B. Représentation géométrique des cellules

Pour ce travail de modélisation, nous avons choisi d'étudier des cellules de forme cylindrique et conique. L'ajout d'un insert de forme conique dans une cellule cylindrique a été proposé afin d'améliorer la stabilité du flux [6-7]. Une cellule à insert a par ailleurs été utilisée dans le bâti Riber 49. Nous avons donc pris en compte dans notre étude la possibilité de munir les cellules cylindriques d'un insert.

La surface émissive du matériau est par la suite dénommée « source ».

Les paramètres géométriques de la cellule et du le bâti ont été définis pour prendre en compte tous ces cas de figure. Ils sont listés dans le tableau III-1. La figure III-1 propose un schéma illustrant les paramètres des cellules cylindriques et coniques. La figure III-2 illustre ceux des cellules à insert. Le programme développé dans le cadre de ce travail peut s'appliquer à

différentes configurations de bâti. Nous avons appliqué les paramètres du bâti Riber 49. La figure III-3 décrit le système et ses paramètres.

Notation	Définition	Dimension
fr	Facteur de forme : 0 = cylindre – 1 = cône	Ø
rc	Rayon nominal de la cellule	longueur
hc	Hauteur de la cellule	longueur
γ	Angle d'inclinaison de la paroi par rapport à l'axe de la cellule	angle
α_c	Angle d'inclinaison de la cellule par rapport à la verticale	angle
niv	Remplissage de la cellule, pris en fraction sur l'axe de la cellule	Ø
ins	Facteur d'insert : 0 = pas d'insert – 1 = insert	Ø
li	Longueur de l'insert	longueur
α_i	Angle entre l'insert et la paroi de la cellule cylindrique	angle
hi	Hauteur de l'insert	longueur
ri	Rayon d'ouverture de l'insert	longueur
dcp	Distance cellule – plateau	longueur
rp	Rayon du plateau	longueur
δ	Décalage de l'axe de la cellule par rapport au centre du plateau	longueur

Tableau III-1 : Paramètres géométriques de la cellule et du système

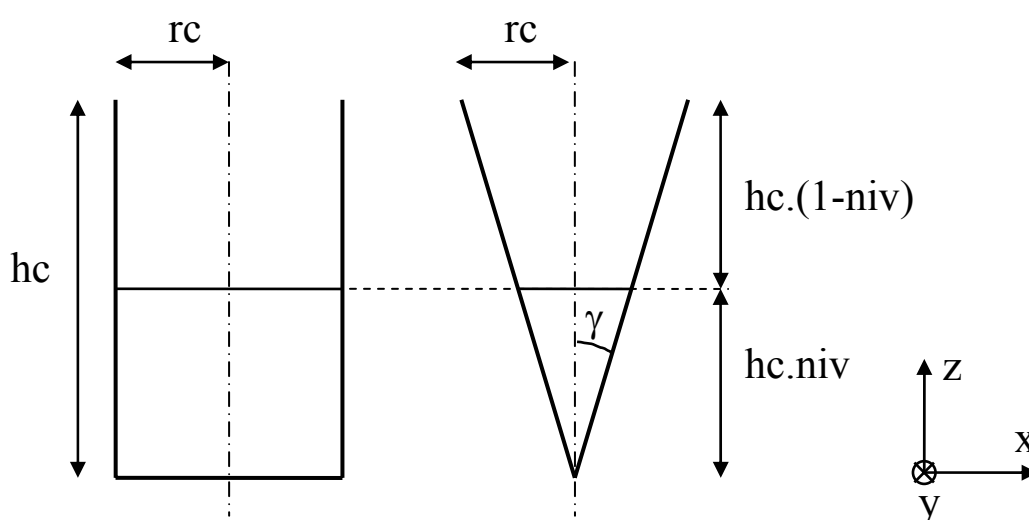


Figure III-1 : Schémas d'une cellule cylindrique et d'une cellule conique

L'angle gamma (qui indique l'effet de conicité) est défini par les paramètres hc et rc dans le cas d'un cône et vaut 0 dans le cas d'un cylindre, d'où la forme générale :

$$\gamma = fr \cdot \text{Arc tan}\left(\frac{rc}{hc}\right)$$

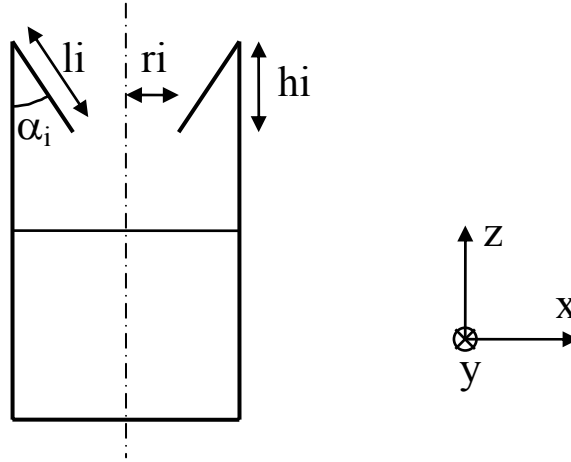


Figure III-2 : Schéma d'une cellule cylindrique avec insert

Un couple de paramètres suffit à définir l'insert, soit (ri, hi) soit (li, α_i) . Les paramètres non renseignés peuvent ensuite être calculés comme suit :

$$\begin{cases} hi = li \cdot \cos(\alpha_i) \\ ri = rc - li \cdot \sin(\alpha_i) \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} li = \sqrt{hi^2 + (rc - ri)^2} \\ \alpha_i = \text{Arc tan}\left(\frac{rc - ri}{hi}\right) \end{cases}$$

Le repère cartésien est choisi par rapport à la cellule : son axe constitue l'axe Oz. L'origine du repère est prise à l'intersection de cet axe et du plan du plateau porte-substrats. La cellule se trouve donc en cote négative.

Pour modéliser une cellule inclinée par rapport à la verticale, afin de simplifier les calculs, nous avons fait varier l'inclinaison du plan de la source et celle du plateau d'un angle α_c . On distingue donc un plan horizontal réel (parallèle au plan de la source et à celui du plateau) et un plan horizontal géométrique, orthogonal à l'axe de la cellule (comme l'illustre le repère indiqué sur la figure III-3).

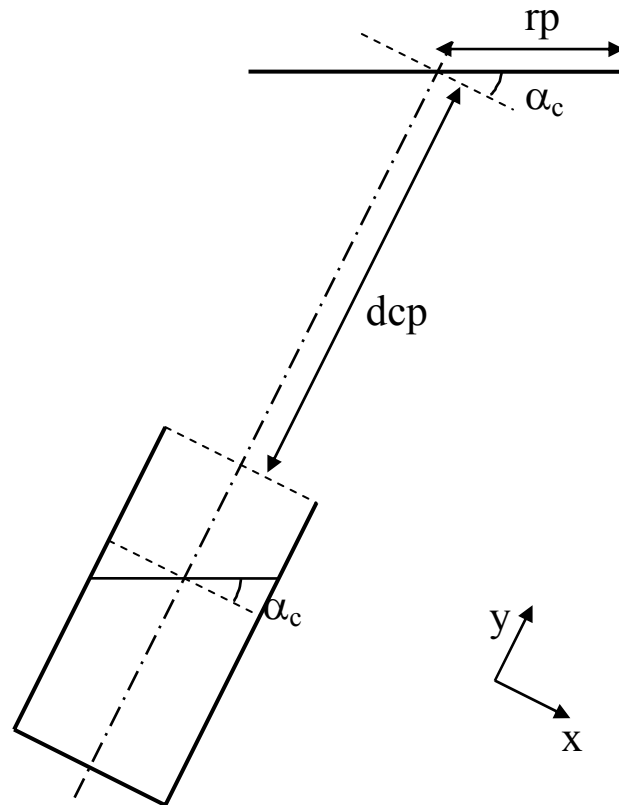


Figure III-3 : Vue schématique du système cellule-plateau en coupe transversale

C. Le calcul par intégrations

a) Principe du calcul

Cette méthode de modélisation consiste à décomposer la cellule en éléments de surface et à calculer le flux émis en régime permanent par chaque élément de surface, que ce soit la source, les parois de la cellule ou l'insert s'il y a lieu, en tenant compte des réémissions successives.

Le flux émis par la source (en nombre de particules par centimètre carré par seconde) est le même en tout point ; si l'on s'intéresse à des flux relatifs, sa valeur peut-être fixée arbitrairement.

Comme indiqué précédemment, on peut estimer qu'un élément de surface de la paroi émet un flux égal au flux incident. On calcule alors par itérations le flux incident sur chaque élément de surface de la cellule, issu directement de la source (1^{ère} itération), puis successivement issu d'une réémission simple (2^{ème} itération), double (3^{ème} itération) et ainsi de suite.

b) Calcul du flux d'un élément de surface à un autre

La probabilité d'émission d'une particule dans une direction θ par rapport à la normale à la surface et dans une zone d'angle solide $d\omega$ est :

$$dp = \frac{\cos(\theta)}{\pi} \cdot d\omega$$

Un élément de surface centré en M (noté dS_M) recevra donc de l'élément de surface émetteur centré en E (noté dS_E) le flux suivant (en nombre d'atomes par seconde) :

$$dF_{E \rightarrow M} = F_E \cdot \frac{\cos(\theta_{nE})}{\pi} \cdot d\omega_{E \rightarrow M}$$

où F_E est le flux émis par l'élément dS_E , θ_{nE} est l'angle entre l'axe (EM) et la normale à la surface en E, et $d\omega$ est l'angle solide correspondant à la surface dS_M vue du point E.

L'élément dS_M recevra de l'ensemble de la cellule le flux suivant :

$$F_M = \int_{cellule} F_E \cdot \frac{\cos(\theta_{nE})}{\pi} \cdot d\omega_{E \rightarrow M}$$

L'angle solide $d\omega$ est égal à la surface de la projection de dS_M sur la sphère de centre E de rayon 1. Si on considère la projection sur la sphère de centre E passant par M (de rayon EM) de surface $dS_{a.sol.}$, on divisera cette surface par le carré de la distance $d = \|\overrightarrow{EM}\|$:

$$F_M = \int_{cellule} F_E \cdot \frac{\cos(\theta_{nE})}{\pi} \cdot \frac{dS_{a.sol.}}{d^2}$$

On fait alors appel à une approximation pour calculer la valeur de cette projection $dS_{a.sol.}$. Elle consiste à multiplier l'aire de dS_M par le cosinus de l'angle entre l'axe (EM) et la normale en M, ce qui donne la formule suivante :

$$F_M = \frac{1}{\pi} \int_{cellule} F_E \cdot \frac{\cos(\theta_{nE}) \cdot \cos(\theta_{nM})}{d^2} \cdot dS_M$$

On peut exprimer les cosinus en fonction du produit scalaire. On a, en notant respectivement $\overrightarrow{n_E}$ et $\overrightarrow{n_M}$ les vecteurs normaux au point d'émission E et de réception M :

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos(\theta_{nE}) = \frac{\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_E}}{\|\overrightarrow{EM}\|} = \frac{\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_E}}{d} \\ \cos(\theta_{nM}) = \frac{\overrightarrow{ME} \cdot \overrightarrow{n_M}}{\|\overrightarrow{ME}\|} = -\frac{\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_M}}{d} \end{array} \right.$$

D'où la formule, couramment employée pour ce type de calcul [4,5,9] :

$$F_M = -\frac{1}{\pi} \int_{\text{cellule}} F_E \cdot \frac{(\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_E}) \cdot (\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_M}) \cdot dS_M}{d^4} = -\frac{1}{\pi} \int_{\text{cellule}} F_E \cdot \frac{(\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_E}) \cdot (\overrightarrow{EM} \cdot \overrightarrow{n_M}) \cdot r \cdot d\varphi_M \cdot dh}{d^4}$$

Cette formule permet de calculer le flux reçu (puis réémis) par un élément de surface en M par un autre élément en E.

c) Le programme

Le programme global va tout d'abord calculer le flux reçu par chaque élément de surface de la cellule en ne tenant compte que de l'émission de la source ; ce flux est noté $F_{\rightarrow M}^0$. Au cours de la deuxième itération, il calcule le flux reçu par chaque élément de surface en ne tenant compte que de la réémission du flux obtenu à la première itération (sans tenir compte du flux émis directement par la source) ; cette quantité représente donc le flux reçu après exactement une réémission. Le flux calculé à l'itération i est noté $F_{\rightarrow M}^i$; il est calculé en ne tenant compte que de la réémission du flux calculé à l'itération $i-1$ et correspond donc à exactement $i-1$ réémissions successives.

Le calcul se poursuit, jusqu'à ce que la contribution de la $n^{\text{ème}}$ itération soit négligeable par rapport aux précédentes. Le flux total reçu par un élément de surface centré en M est la somme des contributions calculées à chaque itération :

$$F_M = \sum_{i=0}^n F_{\rightarrow M}^i$$

Cette procédure est similaire à celle décrite par Curless [1].

Une fois que le flux émis par chaque élément de surface de la cellule est connu, on calcule le flux reçu par le plateau : pour un point donné du plateau, on utilise la formule précédente pour calculer la contribution de chaque élément de surface de la cellule se trouvant en vision directe du point du plateau considéré.

La géométrie des cellules, particulièrement dans le cas d'un insert, pose un problème important. Il s'agit de détecter pour un point récepteur donné (cellule ou plateau) les zones émettrices de la cellule pouvant envoyer un flux à destination de ce point. Certains cas sont relativement faciles à trancher. Par exemple, il est évident qu'un point situé sur la face intérieure d'un insert ne pourra pas contribuer au flux sur le plateau. Dans le cas général en revanche, déterminer si deux points sont en vision directe l'un de l'autre est parfois complexe et souvent gourmand en calcul. Il peut s'avérer avantageux de faire le test une fois pour toute pour chaque combinaison de point (émetteur et récepteur) et de mémoriser les résultats dans un tableau à double entrée.

Le principal problème rencontré s'est avéré être la convergence de l'émission de la cellule. Le principe décrit plus haut suppose d'arrêter le calcul lorsque la $n^{\text{ème}}$ contribution (correspondant à $n - 1$ réémissions sur les parois) est négligeable. La conservation de la matière suppose que le flux émis à chaque itération soit retrouvé sur toutes les parties réceptrices. Or, nous n'avons pas réussi à faire converger les calculs dans le cas général, et la conservation de la matière n'était pas observée. Ces erreurs sont dues aux approximations employées dans les calculs d'angle solide. Ces approximations se sont avérées particulièrement critiques pour les cellules à insert, entraînant alors une divergence des valeurs de flux au fur et à mesure des itérations.

Suite à ces problèmes rédhibitoires, nous avons préféré nous tourner vers le modèle de Monte-Carlo. Celui-ci présente notamment l'avantage de ne pas poser de problème de conservation de la matière, puisque les particules sont suivies une par une de la source à la fin du parcours (plateau, retour à la source ou perte dans le bâti).

D. Le modèle Monte-Carlo

a) Principe général et paramètres

Le principe du calcul consiste à suivre la trajectoire d'un très grand nombre de particules émises par la source et à considérer le flux obtenu sur le plateau comme le flux effectif moyen.

Pour chaque particule émise, on va prendre une origine aléatoire sur la source, ainsi qu'une direction aléatoire en accord avec la loi de Knudsen.

Nous avons vu que la probabilité d'émission d'une particule dans un élément d'angle solide $d\omega$ selon une direction θ par rapport à la normale vaut :

$$dp = \frac{\cos(\theta)}{\pi} \cdot d\omega$$

L'angle solide dépend de θ , selon la formule : $d\omega = \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi$; on en déduit :

$$dp = \frac{\cos(\theta)}{\pi} \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\varphi = \sin(2\theta) \cdot d\theta \cdot \frac{d\varphi}{2\pi}$$

On note rd un nombre aléatoire généré avec une densité de probabilité uniforme entre 0 et 1.

L'angle φ est choisi avec une densité de probabilité uniforme entre 0 et 2π , soit : $\varphi = 2\pi \cdot rd$.

L'angle θ est quant à lui choisi entre 0 et $\pi/2$ avec une densité de probabilité de $\sin(2\theta)$.

On obtient la fonction de répartition correspondante en intégrant la densité de probabilité, soit : $F_\theta(\theta_0) = p(\theta < \theta_0) = \sin^2(\theta_0)$. On a bien $F_\theta(0) = 0$ et $F_\theta\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1$.

La fonction de répartition et la densité de probabilité sont représentées sur la figure III-4. Le maximum de la densité de probabilité n'est pas 0° (émission à la verticale) comme dans un problème à 2 dimensions mais 45° , puisque l'on raisonne ici en angle plat. La densité de probabilité par unité d'angle solide est quant à elle maximale à 0° .

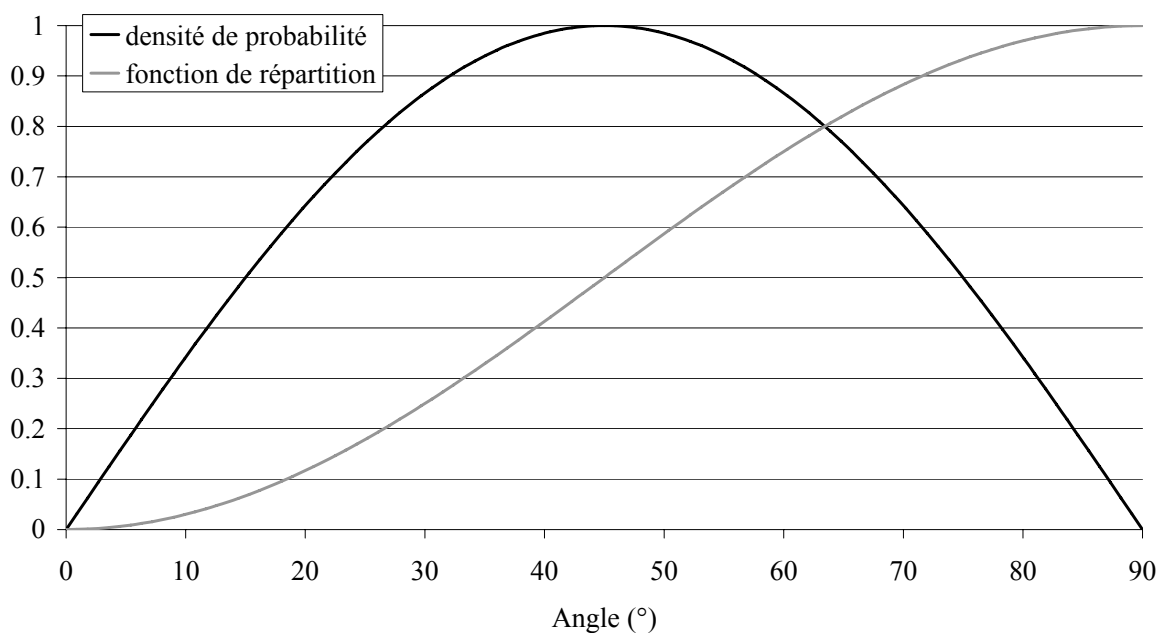


Figure III-4 : Densité de probabilité et fonction de répartition de l'angle θ

On part d'un nombre aléatoire rd ayant une densité de probabilité uniforme entre 0 et 1 donc vérifiant :

$$p(rd < x_0) = x_0 \text{ et } p(rd > x_0) = 1 - x_0, x_0 \text{ étant compris entre 0 et 1.}$$

$$\text{Il vient donc : } p(\sqrt{rd} > \sqrt{x_0}) = 1 - x_0.$$

La fonction arccosinus étant monotone décroissante entre 0 et 1 :

$$p(\text{Arc cos}(\sqrt{rd}) < \text{Arc cos}(\sqrt{x_0})) = 1 - x_0$$

Si on pose $\theta = \text{Arc cos}(\sqrt{rd})$ et $\theta_0 = \text{Arc cos}(\sqrt{x_0})$, on a $x_0 = \cos^2(\theta_0)$ et :

$$p(\theta < \theta_0) = 1 - \cos^2(\theta_0) = \sin^2(\theta_0) \text{ conformément à la fonction de distribution énoncée.}$$

Le choix de θ se fait donc selon la formule $\theta = \text{Arc cos}(\sqrt{rd})$ [11].

La position de la particule est incrémentée dans la direction de départ. Lorsqu'elle intercepte une paroi, une nouvelle direction par rapport à l'orientation de la paroi rencontrée est donnée de façon aléatoire, conformément à la loi de Knudsen. Si elle revient à la source, la trajectoire s'arrête. Enfin, lorsqu'elle sort de la cellule, on teste si la particule se perd dans le bâti, ou si la trajectoire coupe le plan du plateau, auquel cas on note les coordonnées du point d'impact.

Les paramètres du calcul sont donnés par le tableau III-2. Pour l'ensemble des calculs, nous avons choisi un pas de 0,5 cm et des éléments de surface sur le plateau de 1 cm de largeur. Le nombre de particules sera abordé plus loin.

Notation	Définition	Dimension
pas	Pas d'incrémentation de la trajectoire des particules	longueur
N	Nombre maximum de particules considérées	Ø
drp	Largeur d'un élément de surface du plateau	longueur

Tableau III-2 : Paramètres du calcul pour le modèle de Monte-Carlo

En raison de la présence potentielle d'un insert, on sera amené à distinguer deux zones dans la cellule, la zone 0 désigne la partie en dessous de l'insert, et 1 désignant celle au dessus, conformément au schéma de la figure III-5.

En outre, des compteurs permettent de dénombrer les particules retournant à la source (retour), celles qui se perdent dans le bâti (perte), et enfin celles arrivant sur le plateau (gain).

Ces compteurs sont initialisés à 0 en début de programme. Leur somme donne le nombre de trajectoires étudiées, soit en fin de programme : $N = \text{retour} + \text{perte} + \text{gain}$.

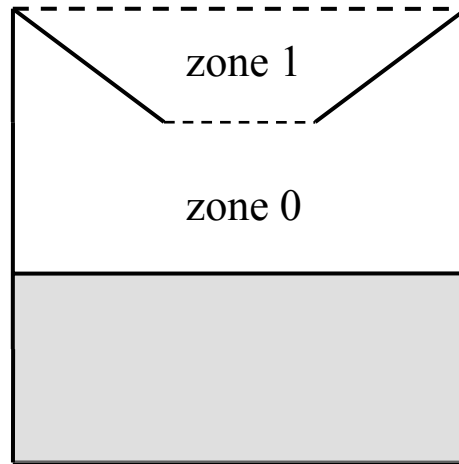


Figure III-5 : Schéma des deux zones pour une cellule à insert

L'organigramme du programme est donné en figure III-6. Le détail des calculs est donné en annexe.

b) Représentation du flux sur le plateau

Pour mesurer le flux sur le plan du plateau, on va diviser la zone de détection qui nous intéresse (le plateau par exemple) selon une grille. Au cours du calcul, on compte le nombre de particules arrivant sur chaque « case » de cette grille. Lorsqu'une particule atteint le plateau, on détermine les coordonnées du point d'impact et on incrémente la case concernée dans un tableau à 2 dimensions (noté « flux-fixe »).

Dans le cas d'un plateau en rotation, on suppose que la vitesse de rotation est suffisante (1 tour par monocouche) pour pouvoir considérer que le flux est moyenné en fonction du rayon. Seul compte alors le rayon du point d'impact. Lorsqu'une particule atteint le plateau, on calcule le rayon du point d'impact et on incrémente la case correspondante. Le comptage des particules arrivant sur le plateau s'effectue dans un second tableau qui donne une vue en profil du flux sur le plateau. Ce tableau (noté « flux-rot ») est à 1 dimension.

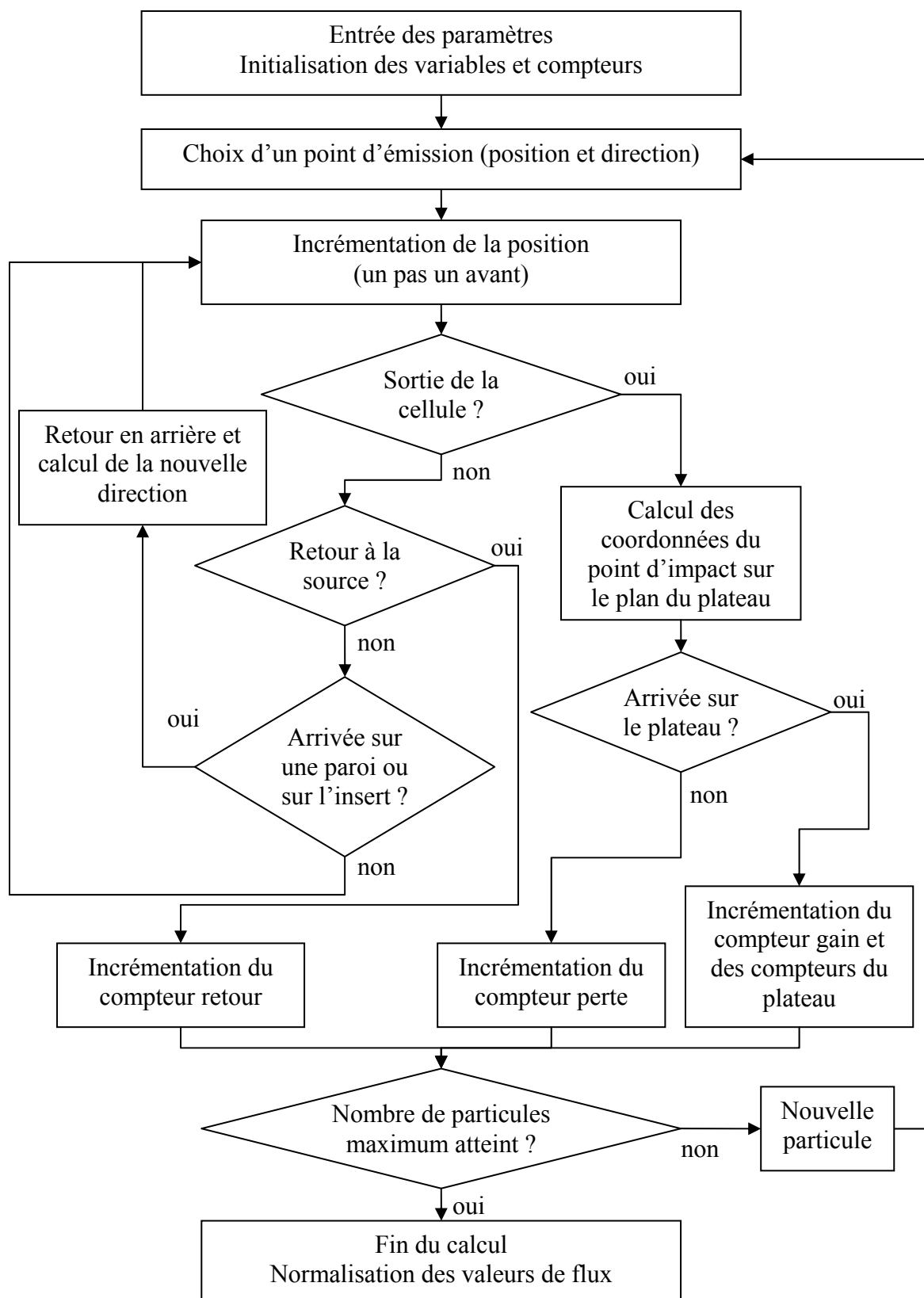


Figure III-6 : Organigramme du programme

Nous voulons obtenir des valeurs de flux sur le plateau. Un flux est une grandeur intensive correspondant à un nombre de particules par unité de temps et par unité de surface.

Dans le cas d'un plateau fixe, on compte le nombre de particules atteignant chaque élément de surface de la zone de détection. Pour obtenir une valeur intensive, il faut ensuite diviser ce nombre par l'aire de l'élément de surface correspondant. La surface étant découpée en carrés, chaque élément a la même aire. Chaque valeur du tableau « flux-fixe » est donc divisée par drp^2 .

Pour le cas d'un plateau en rotation, le nombre de particules est mémorisé dans un tableau à une dimension, comme indiqué précédemment. Il s'agit du nombre de particules atteignant une zone en forme de couronne. Chaque valeur du tableau « flux-rot » est donc divisée par l'aire de la zone correspondante, aire qui est plus élevée lorsque l'on se situe loin du centre du plateau.

A l'issue des calculs, on a donc à disposition une cartographie du flux sur le plateau sans rotation, ainsi qu'un profil du flux sur le plateau avec rotation.

Outre ces données, on va calculer le rendement et l'uniformité, grandeurs qui seront largement utilisées par la suite.

Le rendement correspond au rapport du nombre de particules atteignant le plateau sur le nombre de particules quittant la cellule.

L'uniformité du flux est calculée sur la zone du plateau et mesure les variations maximales du flux autour d'une valeur moyenne. Elle est obtenue en fonction du minimum et du maximum de flux obtenu sur la largeur du plateau, selon :

$$uniformité = \frac{\text{écart max}}{\text{valeur moyenne}} = \frac{\left(\frac{\max - \min}{2} \right)}{\left(\frac{\max + \min}{2} \right)} = \frac{\max - \min}{\max + \min}$$

c) Quelle unité pour le flux ?

Nous avons vu que les grandeurs obtenues à l'issue du calcul (flux brut) représentent un nombre de particules par unité de surface. Pour permettre des comparaisons entre différents calculs, il faut que tous soient faits à émissivité de la source constante, c'est-à-dire qu'il faut fixer le nombre de particules émises par unité de surface et par unité de temps. Cette

émissivité peut-être fixée de manière arbitraire, ce qui permet d'étudier l'uniformité et l'évolution de la distribution du flux selon le remplissage de la cellule ; mais elle peut aussi être choisie comme étant celle d'un matériau donné à une température donnée, ce qui permet en plus d'estimer les vitesses de croissance.

Nous avons donc choisi de fixer l'émissivité de la source à la valeur de celle d'une surface de gallium porté à 900°C. La valeur de l'émissivité (en nombre de particules par mètre carré et par seconde) est donnée par [5] :

$$E = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}}$$

où m désigne la masse d'un atome de gallium (en kg), T est la température (en K), et P la pression d'équilibre (en Pa). Cette dernière peut être approximée, dans le cas du gallium, par la formule :

$$P(Pa) = 4 \cdot 10^{10} \times 10^{-13800/T}$$

D'après ces équations, l'émissivité de la surface de gallium à 900°C est de $6,3 \cdot 10^{20}$ particules/m²/s, soit $6,3 \cdot 10^{16}$ particules/cm²/s.

On note n_{traj} le nombre de trajectoires étudiées. Les flux obtenus à l'issu du calcul correspondent à une émission de n_{traj} particules sur l'ensemble de la source d'aire A_{source} (en cm²), soit une émissivité de $\frac{n_{traj}}{A_{source}}$. Chaque valeur de flux des deux tableaux est alors corrigée comme suit :

$$flux_{corrigé} = flux_{brut} \cdot \frac{6,3 \cdot 10^{16}}{n_{traj}} \cdot A_{source}$$

Le flux corrigé correspond à un nombre de particules par unité de surface et par seconde. On peut en déduire une vitesse de croissance dans le cas d'un matériau précis, par exemple le GaAs. Pour obtenir une vitesse de croissance d'une monocouche par seconde, il faut qu'en une seconde, 2 atomes arrivent sur une surface correspondant à une maille (soit un carré de 5,6533 Å de côté pour le GaAs). Cela exige un flux de :

$$F_{1mc/s} = \frac{2}{(5,6533 \cdot 10^{-8})^2} = 6,3 \cdot 10^{14} \text{ particules/cm}^2/\text{s}$$

Pour obtenir une indication de la vitesse de croissance obtenue sur le plateau, il faut donc diviser la valeur de flux par la valeur de référence $F_{1mc/s}$ calculée ci-dessous, d'où :

$$flux_{final} = \frac{flux_{corrigé}}{6,3 \cdot 10^{14}} = flux_{brut} \cdot \frac{100}{n_{traj}} \cdot A_{source}$$

Les valeurs représentées dans cette étude ne sont donc pas des flux à proprement parler mais des vitesses de croissance correspondant à une croissance de GaAs, en supposant que la source de gallium est à 900°C, que la croissance est limitée par le flux de gallium (en excès d'arsenic) et qu'il n'y a pas de réévaporation de gallium.

d) La question du bruit

La méthode de calcul choisie est statistique, c'est donc après la prise en compte d'un grand nombre de particules que les grandeurs obtenues deviennent fiables. La question de ce « grand nombre » est évidemment cruciale. Selon les configurations, le nombre de particules à étudier pour obtenir un rapport signal sur bruit correct varie. Globalement, on peut considérer qu'une cellule conique est un peu moins gourmande en calculs qu'une cellule cylindrique et surtout beaucoup moins qu'une cellule à insert (en raison du pourcentage plus élevé de particules revenant à la source). De même, les configurations où l'axe de la cellule est perpendiculaire au plateau (dites configurations verticales) nécessitent moins de calculs pour un même rapport signal sur bruit. Il convient donc de concilier au mieux temps de calcul et rapport signal sur bruit.

Pour modéliser le flux en l'absence de rotation, les particules sont détectées sur des éléments de surface d'aire constante (de forme carrée). En revanche, pour tenir compte de la rotation, les particules sont détectées sur des couronnes concentriques dont l'aire augmente avec le rayon ; le nombre de particules est ensuite divisé par l'aire de la couronne. Pour un flux donné (nombre de particules par unité de surface et par unité de temps), on a donc moins de particules pour des zones d'aire plus faible (plus proche du centre). En conséquence, le bruit risque d'être renforcé pour ces éléments de surface, c'est-à-dire aux plus faibles rayons.

Pour les configurations verticales, les analyses se sont limitées pour la plupart aux profils de flux, avec détection des particules en fonction de leur rayon d'impact. Dans cette configuration, c'est le centre du plateau qui reçoit un flux maximum, ce qui compense l'aire réduite de détection. L'obtention d'un bon rapport signal sur bruit n'a pas posé de problème. Le critère suivant, permettant de travailler à un rapport signal sur bruit à peu près constant, a été fixé : dès lors qu'au moins 10000 particules sont détectées dans la zone centrale (celle dont l'aire est la plus réduite), les calculs peuvent être arrêtés ; un maximum de 50 millions de trajectoires est toutefois fixé. En observant ce critère, le nombre total de particules varie de 10

à 12 millions pour des cellules coniques, de 25 à 40 millions pour des cellules cylindriques, et de 30 à 50 millions pour les cellules à insert. Le bruit est faible sur la plupart des courbes ainsi obtenues.

La situation se complique dans le cas de cellules inclinées, qui exigent un plus grand nombre de particules pour un même rapport signal sur bruit. En effet, le maximum du flux se trouve hors du plateau, et la proportion de particules retournant à la source est plus forte. Les calculs ont été faits avec 30 à 40 millions de particules pour les cellules coniques, et avec 50 millions de particules pour les autres. Le bruit qui en résulte reste parfois observable, en particulier au centre du plateau pour les profils de flux avec rotation, mais augmenter ce nombre s'avère très coûteux en temps de calcul. Une solution pour augmenter le rapport signal sur bruit consiste à diminuer le nombre de points de mesure au centre du plateau. Plusieurs points peuvent être « fusionnés » en un seul, en moyennant sa valeur. Cette augmentation du rapport signal sur bruit se fait bien évidemment au détriment de la résolution du profil.

Après cette présentation générale, nous allons passer aux résultats des simulations, en débutant par le cas particulier de cellules perpendiculaires au plateau, avant de passer au cas général des cellules inclinées.

2. Etude des cellules verticales

Pour cette étude, nous avons appliqué les paramètres du bâti Riber 49. Le plateau a un diamètre de 10 pouces, ce qui correspond à un rayon de 12 cm, mais nous avons volontairement étendu la zone d'observation du flux largement au-delà pour une meilleure appréhension de la distribution du flux. Le plateau porte-substrats est placé horizontalement, son centre étant dans l'axe des cellules.

L'angle d'inclinaison des cellules est de 40° . Toutefois, afin de mieux comprendre les paramètres importants qui interviennent dans la distribution du flux sur le plateau, nous allons débiter notre étude par une comparaison du flux de différents types de cellules (cylindre, cône, cylindre muni d'un insert) dans une situation basique, celle où l'axe de la cellule est vertical, situation qui n'est pas rencontrée dans la réalité.

On notera que la symétrie cylindrique du système dans une telle configuration rend superflue la distinction entre plateau fixe et en rotation.

A. Cellules cylindriques

Le modèle de cellule considéré a un diamètre de 4,5 cm.

Le flux peut-être représenté en 3 dimensions (figure III-7) ou en 2 dimensions sous forme de profil (figure III-8). Compte-tenu de la symétrie sphérique, l'information est la même dans les deux cas. Par conséquent, nous nous limiterons par la suite à une présentation sous forme de profil (représentation à 2 dimensions).

On constate une baisse du flux au centre du plateau lorsque le niveau de remplissage diminue ; il faudrait augmenter la température de la cellule de gallium de près de 25°C pour compenser cette baisse entre les niveaux extrêmes.

Comme on pouvait s'y attendre, le flux est maximum au centre du plateau et décroît pour les rayons élevés. Les particules étant émises préférentiellement à la verticale, le maximum du flux se trouve évidemment dans l'axe de la cellule qui correspond au centre du plateau.

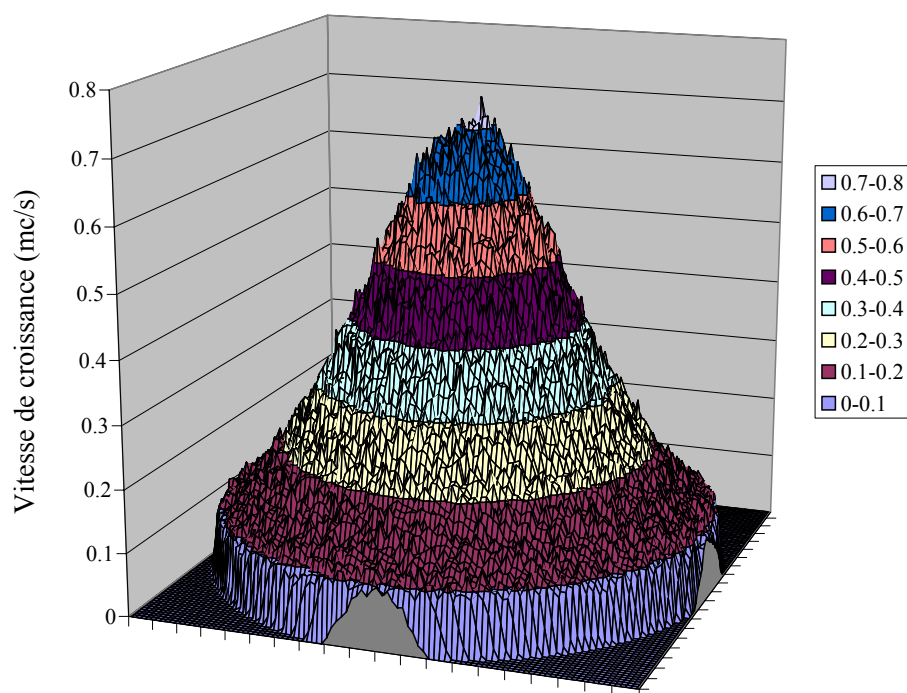


Figure III-7 : Flux d'une cellule verticale cylindrique sans insert remplie aux 2/3, sur une zone de 100x100 cm² autour du plateau

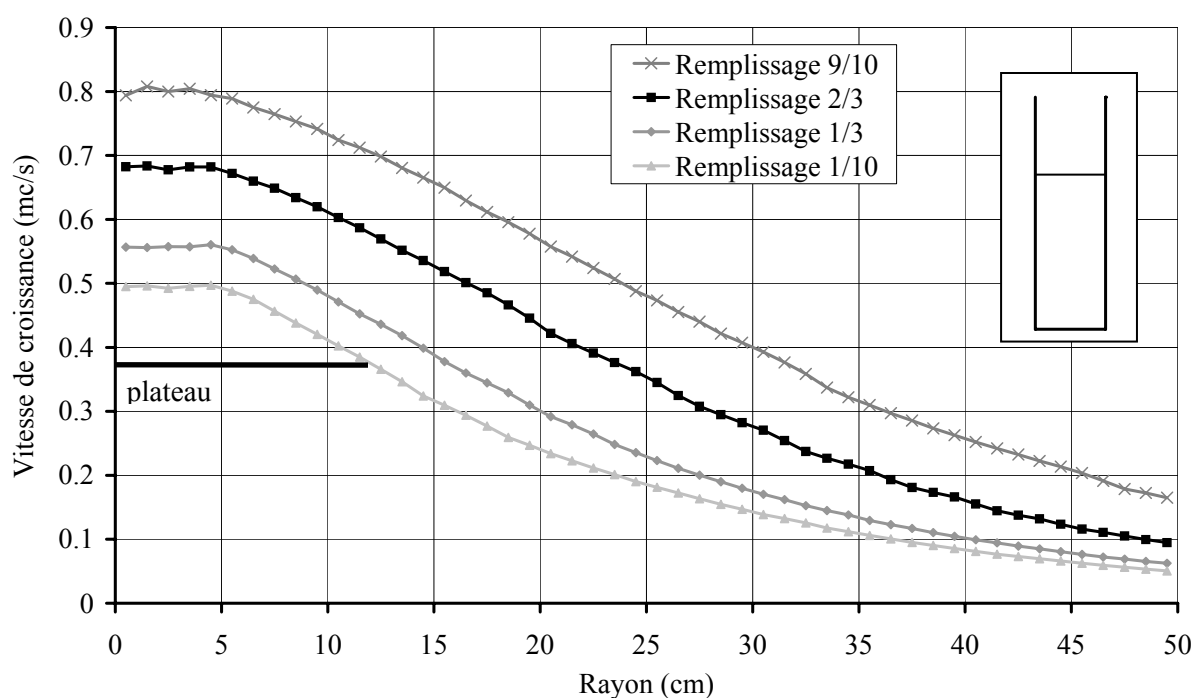


Figure III-8 : Profils de flux d'une cellule verticale cylindrique sans insert pour 4 niveaux de remplissage ; le plateau porte-substrats est matérialisé en noir

La partie centrale présente une zone où le flux est stable. Cette zone a un rayon d'environ 5 cm comparable au rayon de la cellule. La figure III-9 propose une comparaison des profils de cellules de rayons différents qui confirme que le rayon de cette zone plate est lié au rayon de la cellule. Les profils normalisés (i. e. flux de 1 au centre), présentés en figure III-10,

permettent de mettre en évidence ce plateau quel que soit le niveau de remplissage de la cellule. Il est légèrement moins marqué pour la cellule la plus remplie, la faible hauteur de paroi rendant le flux peu sensible aux dimensions de la cellule.

On remarque en outre que la décroissance aux grands rayons est plus rapide lorsque la cellule se vide [3]. En effet, lorsque la cellule est presque vide, les particules qui ont le plus de chances de sortir de la cellule sont celles dont la direction est la plus proche de la verticale, les autres étant interceptées par la paroi. Le nombre moyen de réémission (calculé sur le nombre de particules quittant la cellule) augmente d'ailleurs lorsque la cellule se vide : proche de 0,5 pour la cellule remplie aux 9/10, il atteint 9 pour la cellule la moins remplie. Dans le même temps, le pourcentage de particules sortant de la cellule passe de 76% à 27%.

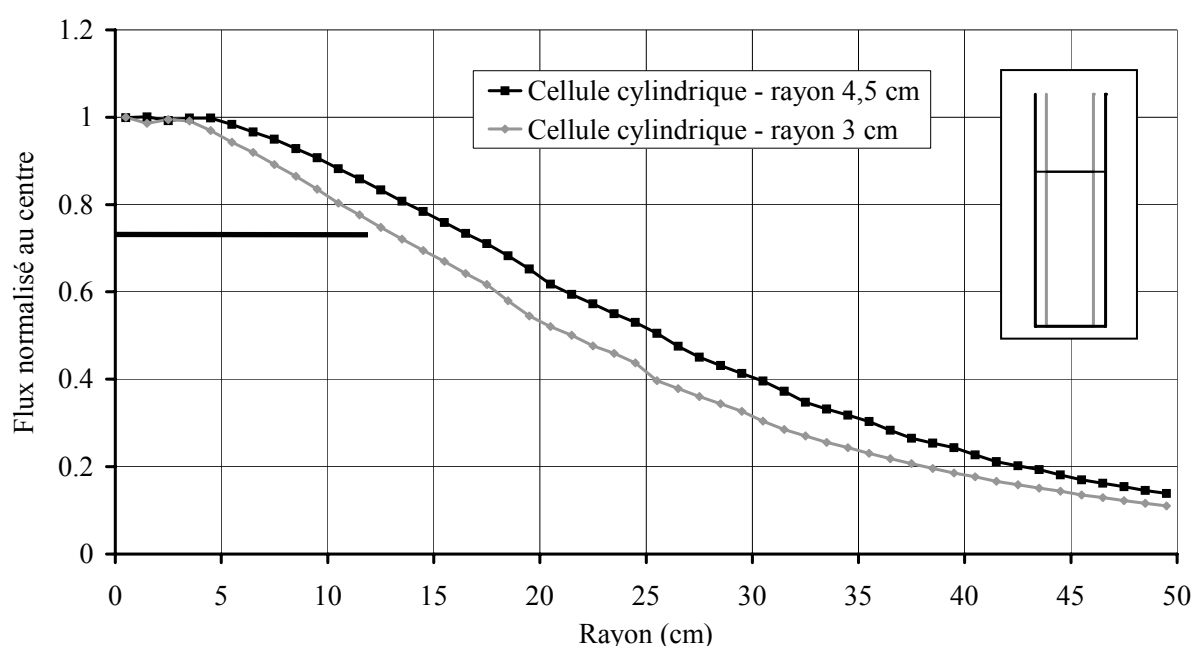


Figure III-9 : Profils de flux normalisés de cellules verticales cylindriques sans insert de rayon 4,5 cm et 3 cm remplies aux 2/3

La directivité renforcée lorsque la cellule se vide a également un effet sur le rendement de la cellule (défini en 1.D-b) qui passe de 7 à 11,5% pour des remplissages de 9/10 à 1/10 : le pourcentage de particules atteignant le plateau (sur le nombre de particules sortant de la cellule) augmente, mais le flux global est en baisse. Le rendement peut d'ailleurs être considéré comme un indicateur de la directivité du flux. L'effet directif a aussi une conséquence sur l'uniformité sur le plateau (également définie en 1.D-b) ; cette dernière se dégrade progressivement, avec des variations qui passent de +/- 6% à +/- 13%.

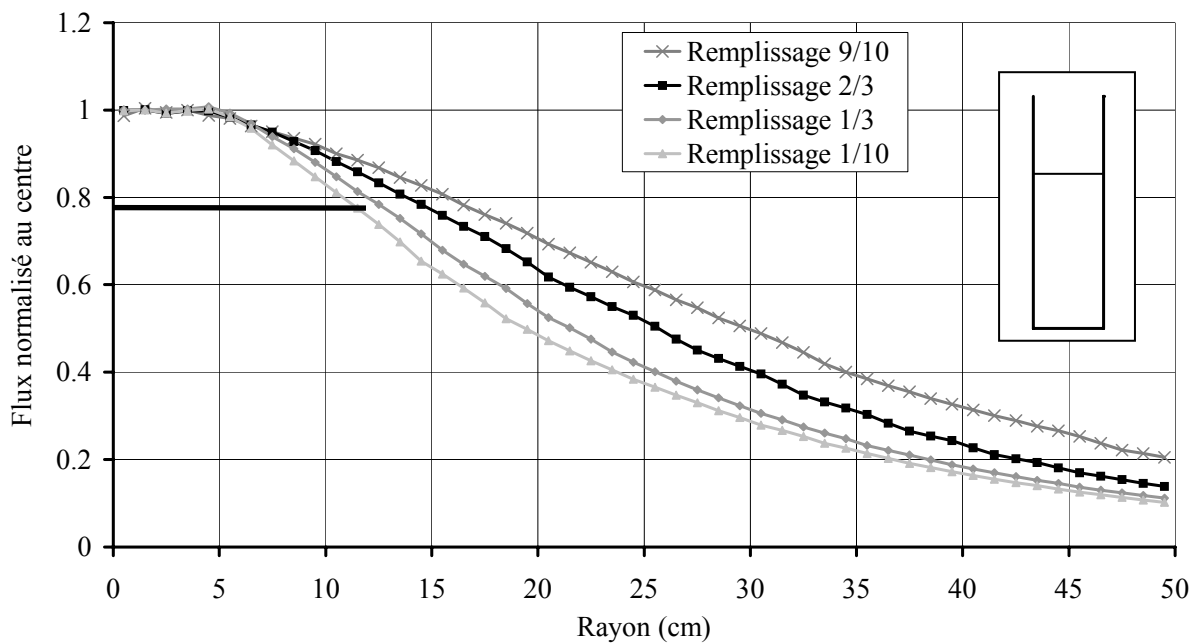


Figure III-10 : Profils de flux normalisés d'une cellule verticale cylindrique sans insert pour 4 niveaux de remplissage

B. Cellules coniques

Nous passons à présent au cas des cellules coniques. Le modèle dit « standard » de cellule conique correspond à celui employé dans le Riber 49. L'angle d'inclinaison des parois est de 9° . La figure III-11 illustre le flux issu de la cellule conique standard.

Le niveau de remplissage joue un effet particulièrement désastreux sur l'intensité du flux, en raison de la diminution permanente de l'aire de la source lorsque la cellule se vide (il faudrait élever la température de la cellule de plus de 200° pour compenser cette baisse). Le flux étant proportionnel à l'inverse du carré de la distance, la baisse d'intensité s'explique aussi par l'éloignement de la source.

Considérons l'écart entre les profils pour des remplissages de $2/3$ et $1/3$. Le rayon de la source est divisé par 2, d'où une division de l'aire par 4 et une baisse attendue du flux dans un rapport de 1 à 0,25. La distance au plateau passe quant à elle d'environ 70 cm à 60 cm, ce qui doit se traduire par une baisse du flux de 1 à 0,73. L'effet de l'aire de la source est donc largement dominant. Par ailleurs, la conjonction de ces deux facteurs devrait aboutir à une chute de 1 à 0,18. La baisse d'intensité réelle au centre du plateau ne se fait que dans un

rapport de 1 à 0,3. Cet écart s'explique par la directivité accrue du flux, qui permet de compenser très partiellement la chute de l'intensité.

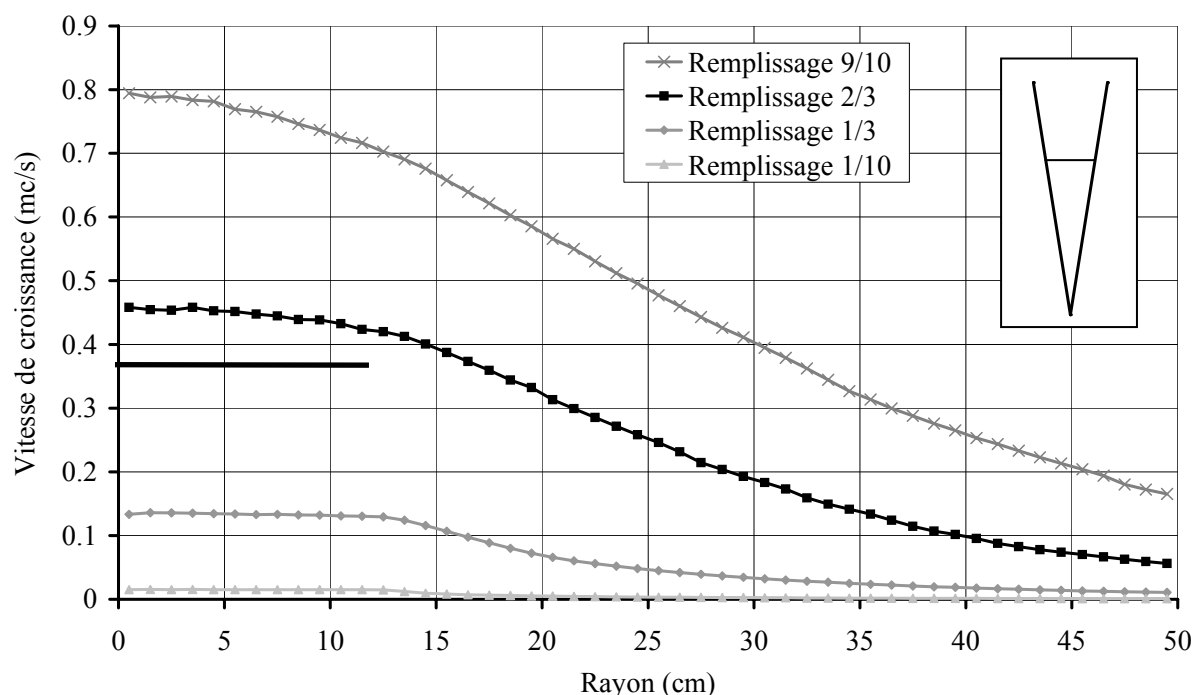


Figure III-11 : Profils de flux d'une cellule verticale conique standard pour 4 niveaux de remplissage

a) Etude de l'influence de l'angle du cône à hauteur de cellule constante

Dans cette partie, nous faisons varier l'angle du cône par l'intermédiaire du rayon de sortie. La hauteur de la cellule est constante ; l'inclinaison γ des parois augmente avec le rayon de sortie « r_c » de la cellule (paramètres décrits sur la figure III-1).

Les flux normalisés sont présentés (figure III-12) dans le cas de 3 cellules de même hauteur. Outre la cellule standard, la cellule étroite présente des parois inclinées de $5,7^\circ$, et la cellule large des parois inclinées de $13,1^\circ$. La normalisation permet de mieux apprécier les allures des profils en s'affranchissant des écarts d'intensité.

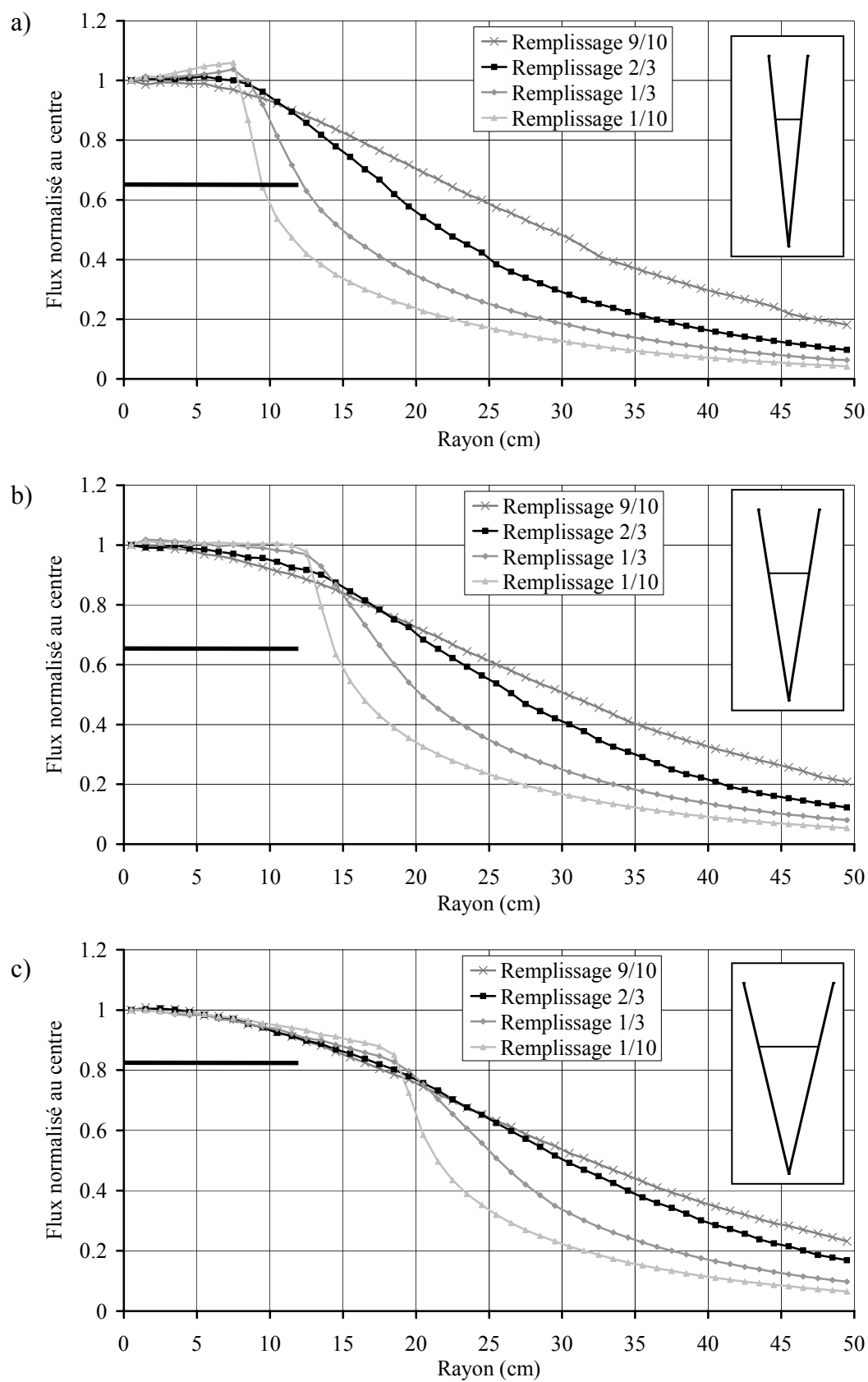


Figure III-12 : Profils de flux de cellules verticales coniques étroite (a), standard (b) et large (c) de même hauteur

Les profils obtenus présentent une zone relativement stable au centre du plateau. Cette zone est délimitée par un « décrochement », particulièrement marqué pour les cellules presque vides, mais imperceptible pour les cellules les plus remplies (en raison de la faible directivité). Ce décrochement correspond au prolongement de la paroi de la cellule (comme illustré par la figure III-13), soit à 8 cm de rayon pour la cellule étroite, à 12 cm pour la cellule standard et à 18 cm pour la cellule large. Il est d'autant plus marqué que la cellule est fermée (rayon plus faible). Cette zone correspond à la surface du plateau pouvant recevoir un flux direct de chaque point de la source.

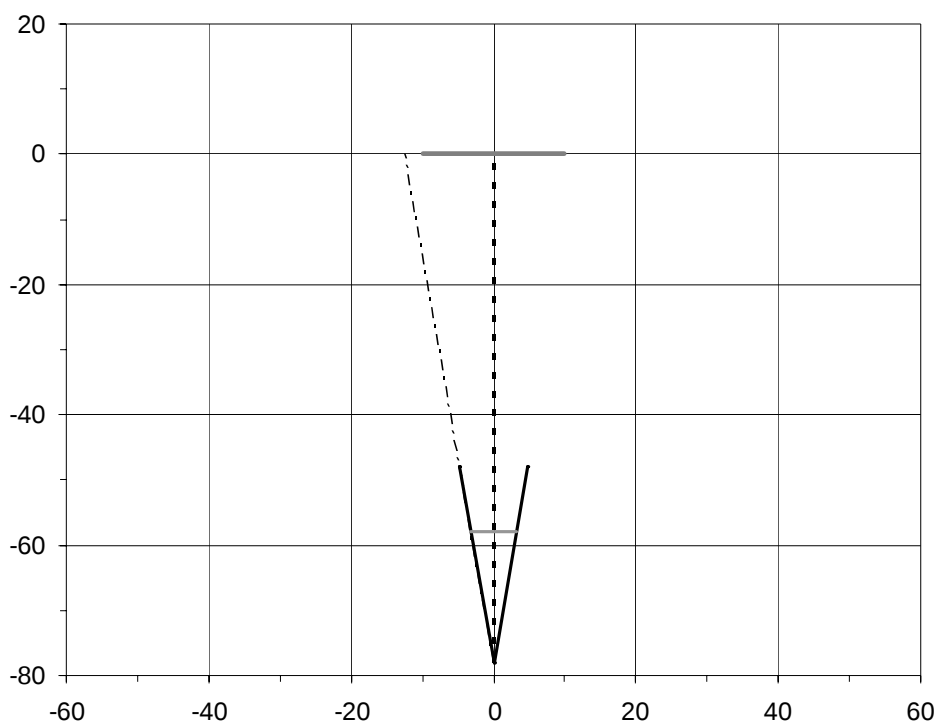


Figure III-13 : Schéma du système cellule conique - plateau (en cm)

Pour la cellule étroite, on remarque même une augmentation du flux jusqu'à un rayon de 8 cm. Cette particularité s'explique en décomposant le flux issu directement de la source de celui réémis par les parois. Dans la plupart des cas, le flux direct est majoritaire dans la partie centrale : c'est le cas pour une cellule standard, comme illustré par la figure III-14a, et le nombre moyen de réémission est de 2. En revanche, dans le cas d'une cellule étroite peu remplie la probabilité pour une particule de sortir de la cellule sans atteindre une paroi est réduite ; le nombre moyen de réémission passe dans ce cas à 61. Le flux réémis est alors majoritaire (figure III-14b). Compte tenu de la faible inclinaison des parois, le centre du plateau n'est pas favorisé par cette composante du flux, et la zone périphérique reçoit un flux plus important, ce qui se retrouve sur le profil général.

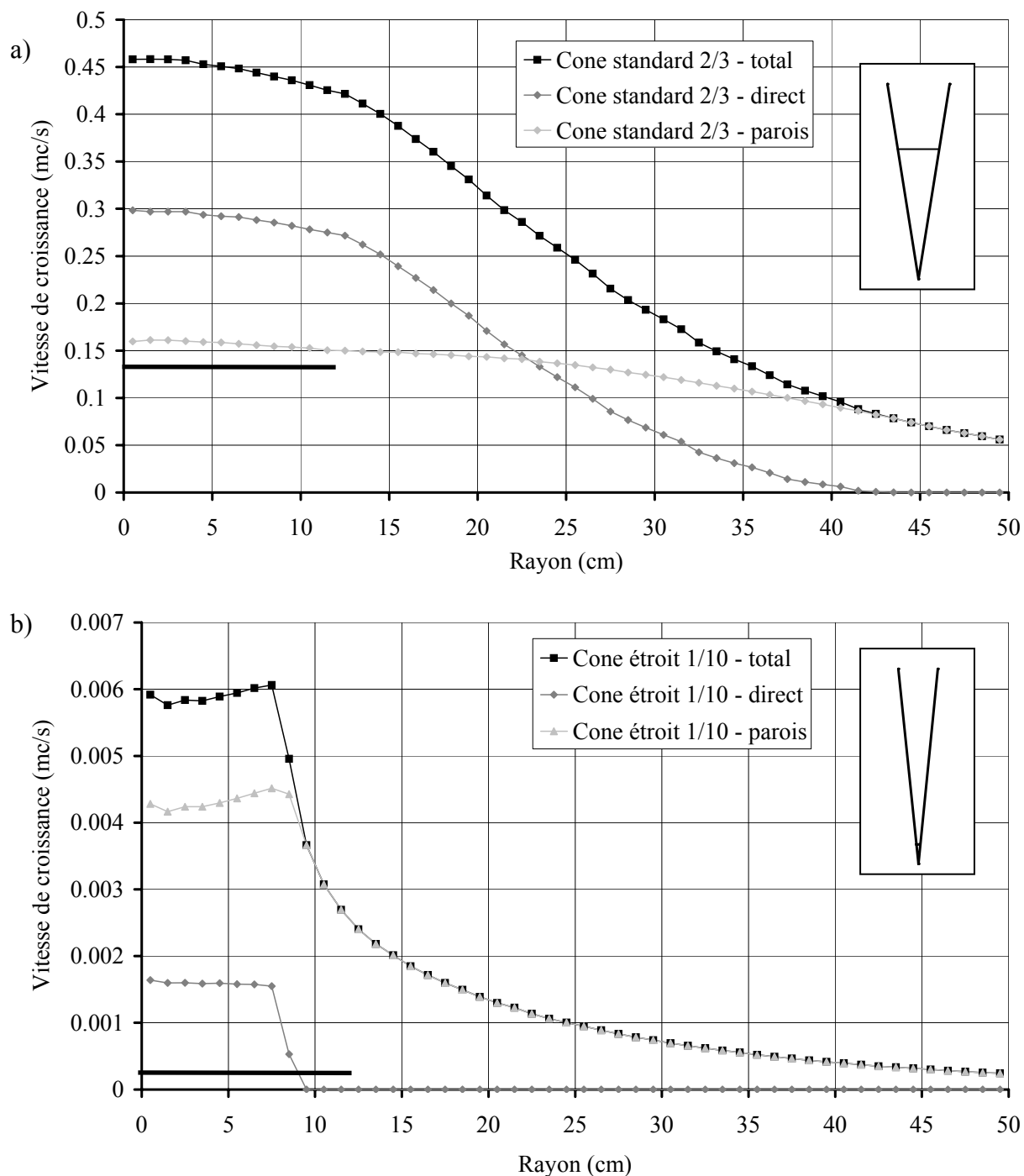


Figure III-14 : Profil de flux avec décomposition du flux direct et du flux réémis par les parois : cas d'une cellule conique standard remplie aux 2/3 (a) et d'une cellule conique étroite remplie au 1/10 (b)

Pour les cellules les plus remplies, le profil est plus « lisse » et la directivité moins marquée. Par ailleurs, plus l'ouverture de la cellule est importante (grand rayon), plus le profil est large, puisque l'aire de la source est plus importante.

La directivité est renforcée pour les cellules peu remplies et étroites. Il en résulte une forte augmentation du rendement lorsque le niveau de la cellule diminue, de 8 à 21% pour la cellule étroite, de 7 à 19,5% pour la cellule standard et de 6,5 à 15% pour la cellule large.

Pour la cellule conique standard, l'uniformité est proche des $\pm 5\%$ pour un remplissage de 9/10, mais la zone d'uniformité du flux particulièrement nette à faible remplissage permet d'obtenir une excellente uniformité de $\pm 0,7\%$.

Dans le cas de la cellule large, les variations vont de ± 3 à $\pm 5\%$. La cellule étroite présente quant à elle une zone d'uniformité du flux marquée mais plus étroite que la largeur du plateau, ce qui se traduit par une uniformité très mauvaise (variations de $\pm 38\%$) à faible remplissage alors qu'elle est d'environ $\pm 5\%$ à remplissage élevé.

b) Etude à surface de source constante

Dans cette partie, on étudie toujours l'effet de la conicité, mais en comparant des configurations de cellules ayant une source identique : l'aire d'émission est constante de même que la distance de la source au plateau et la hauteur de la paroi au-dessus de la source. Les profils de la figure III-15 présentent le flux de cellules dont les parois sont inclinées de $13,5^\circ$, 9° , $4,5^\circ$ et 0° (cellule cylindrique).

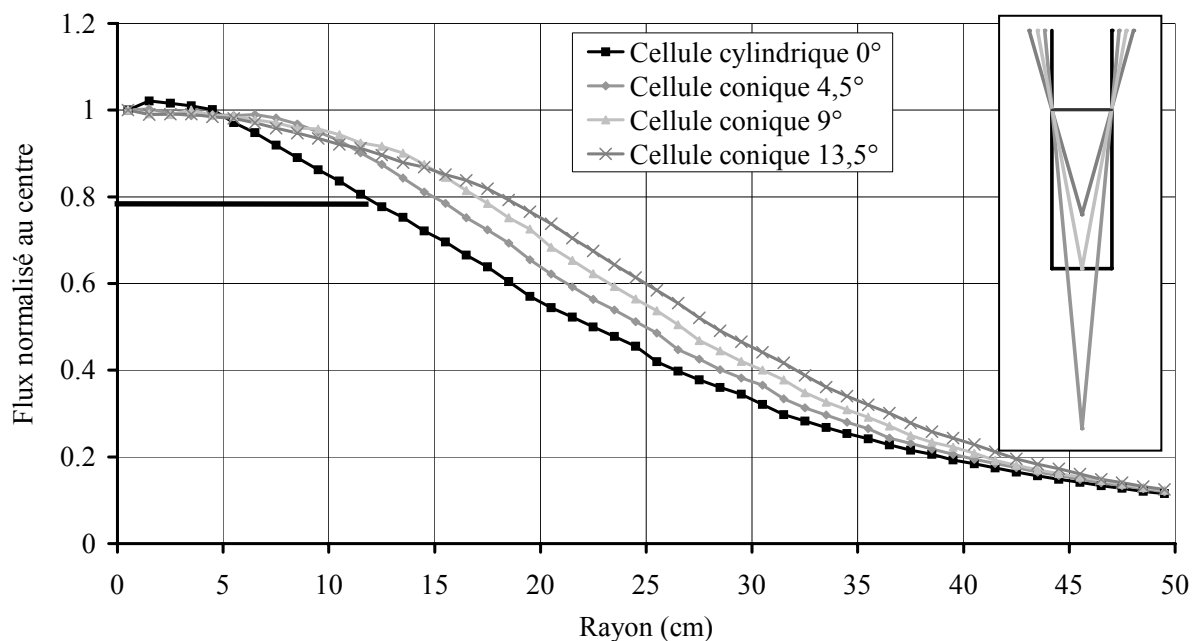


Figure III-15 : Profils de flux normalisés de cellules verticales coniques de source identique pour des inclinaisons de parois différentes

Les profils ont été normalisés, les variations d'intensité au centre vont de 1 à 1,5, le flux étant plus intense pour les cellules aux parois les plus inclinées.

La différence entre ces courbes réside dans la directivité du flux. La projection des parois sur le plan du plateau délimite une zone de relative stabilité sur un rayon de 17 cm, 12 cm, 8 cm, ou 5 cm. Une ouverture plus large a donc pour effet d'atténuer l'effet de collimation, puisqu'elle permet la diffusion des particules sur un secteur angulaire plus grand ; elle fait en revanche baisser le rendement (de 10,5% pour le cylindre à 9,5% pour le cône le plus ouvert). L'uniformité, moins bonne pour la cellule cylindrique (+/- 12%) reste comprise entre +/- 4% et +/- 5% pour les cellules coniques.

c) Etude à rayon de sortie constant

On effectue une nouvelle comparaison en gardant cette fois ci le rayon de sortie de la cellule constant ; la distance source plateau est toujours la même, et on choisit des valeurs de profondeur de la cellule donnant les mêmes inclinaisons de parois que précédemment. L'aire de la source est alors d'autant plus petite que l'inclinaison est forte.

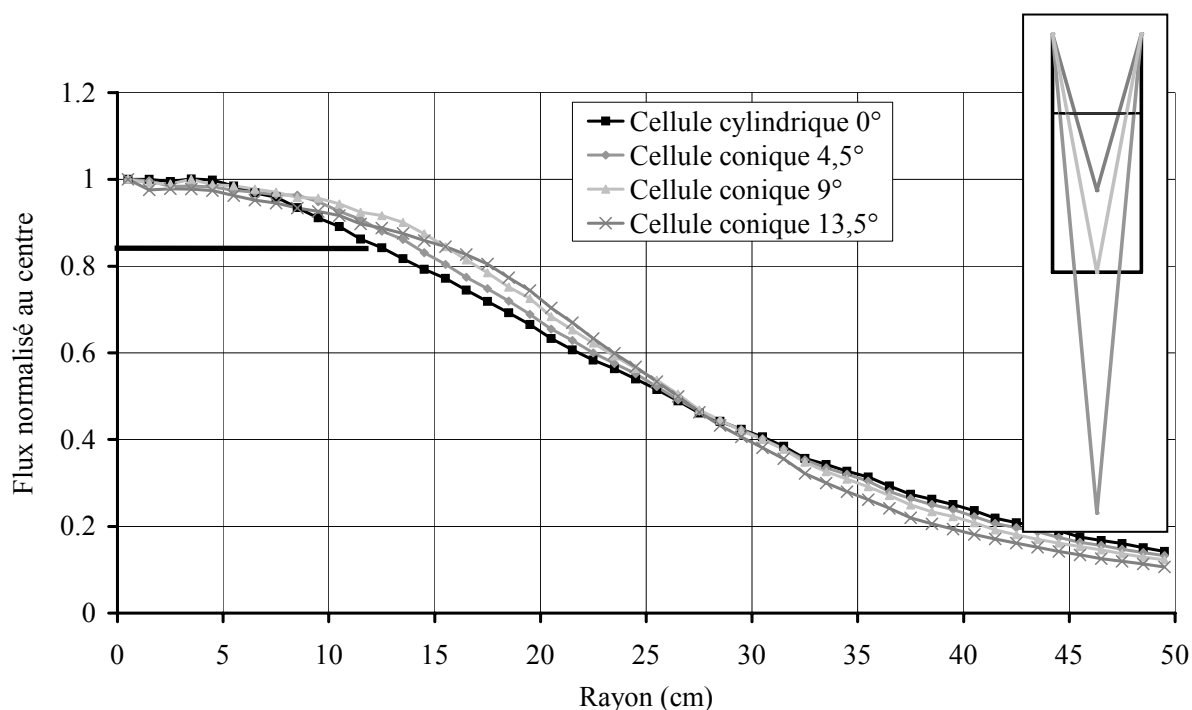


Figure III-16 : Profils de flux normalisés de cellules verticales coniques de rayon identique pour des inclinaisons de parois différentes

Les intensités obtenues sont forcément plus élevées pour les cellules aux parois les moins inclinées qui ont une source plus large. Le rapport des intensités prises au centre du plateau est de 1 à 2,5.

En normalisant (figure III-16), on obtient des profils très ressemblants. L'inclinaison des parois permet d'assurer une meilleure uniformité sur la zone comprise dans le secteur angulaire de la cellule. Au-delà, ce sont les cellules aux parois les moins inclinées, donc de source plus importante, qui assurent les flux les plus élevés. Le rayon de la cellule est donc un paramètre déterminant dans la largeur du profil de flux.

C. Cellules à insert

L'effet de cône permet d'élargir la zone de stabilité du flux. En revanche, le flux dépend alors sévèrement du remplissage de la cellule. Afin de concilier conicité et stabilité, nous allons poursuivre notre étude avec des cellules cylindriques munies d'un insert.

Le graphique de la figure III-17 indique les profils dans le cas d'une cellule dotée d'un insert d'une hauteur « hi » de 2,5 cm (paramètre décrit sur la figure III-2) et faiblement incliné ; cet insert sera dénommé par la suite insert « court ».

L'ajout de l'insert se traduit tout d'abord par une baisse du flux par rapport à une cellule de même dimension sans insert (figure III-8) ; cette diminution est d'autant plus prononcée que la cellule est remplie (la baisse du flux suite à l'ajout de l'insert est très limitée dans le cas d'une cellule presque vide). L'insert fait passer la proportion de particules quittant la cellule de 49% à 43% pour une cellule remplie aux 2/3 ; le changement est moins net pour une cellule remplie au 1/10, puisque cette proportion passe de 27% à 25%. Le « taux de sortie » varie moins avec un insert ; la différence d'intensité selon le remplissage de la cellule est alors plus réduite. La stabilité d'une cellule munie d'un insert est donc supérieure à celle d'une cellule cylindrique classique (et a fortiori à celle d'une cellule conique). La différence de température correspondant à la baisse du flux est de l'ordre de 12°C.

En revanche, le profil ne présente plus de zone stable au centre, mais une décroissance constante à mesure que l'on s'éloigne du centre du plateau. La directivité est toujours plus forte lorsque la cellule se vide. Le rendement évolue entre 9 et 11%, alors que l'uniformité se dégrade, passant de +/- 9,5% à +/- 17,5% lorsque le remplissage passe de 2/3 à 1/10.

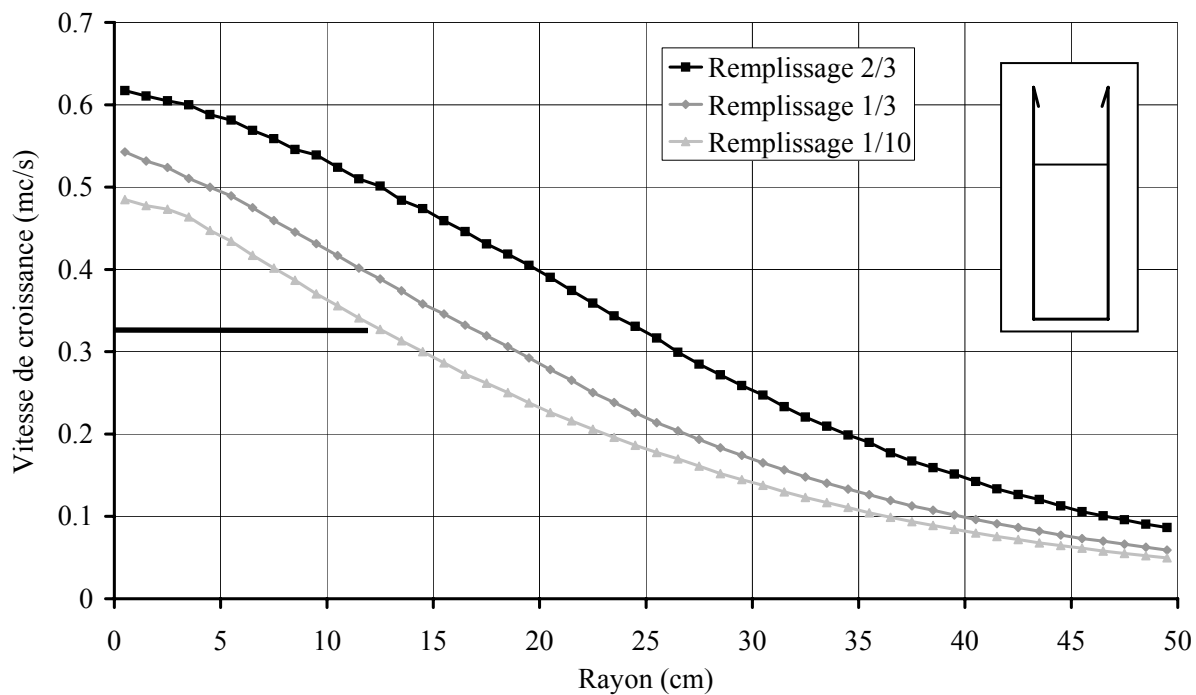


Figure III-17 : Profils de flux d'une cellule verticale cylindrique munie d'un insert « court » pour 3 niveaux de remplissage

Le cas suivant (figure III-18) correspond à une cellule munie d'un insert dit « moyen », deux fois plus haut que le précédent, mais de même inclinaison.

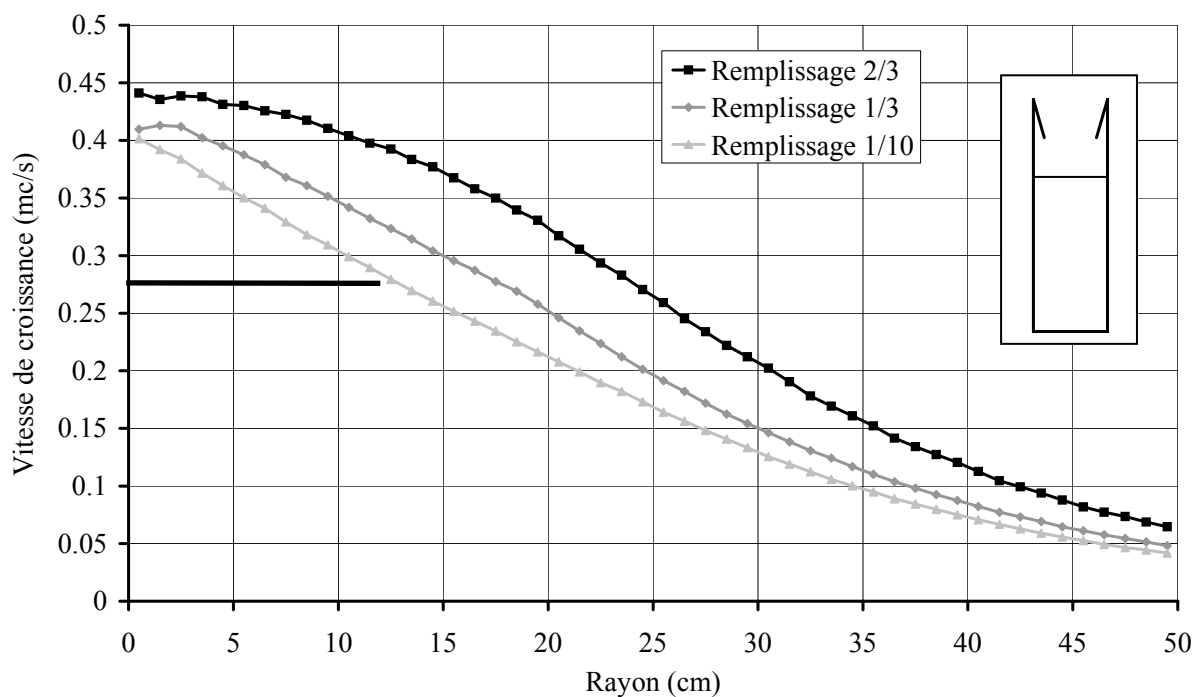


Figure III-18 : Profils de flux d'une cellule verticale cylindrique munie d'un insert « moyen »

On note toujours une diminution du flux, plus marquée pour une cellule moins remplie, et la stabilité en fonction du remplissage de la cellule est améliorée, particulièrement pour la partie centrale. En effet, l'intensité du flux au centre ne dépend quasiment plus du remplissage de la cellule. La baisse correspond à un écart de température de 5°C sur la cellule de gallium. Le pourcentage de particules sortant de la cellule varie de 32% à 21% selon le niveau de remplissage ; cette évolution est plus modérée qu'en l'absence d'insert.

Au niveau de l'allure des profils, on trouve à nouveau une zone de stabilité du flux sur quelques centimètres au centre du plateau, zone qui se réduit et disparaît lorsque la cellule se vide. L'uniformité progresse par rapport à l'insert « court » et atteint +/- 5% pour une cellule remplie aux 2/3, pour un rendement de 9%.

Lorsque la cellule se vide, le profil devient plus directif avec une décroissance linéaire lorsque l'on s'éloigne du plateau. Pour un remplissage de 1/10, on retrouve les performances de la cellule à insert « court » : le rendement est de 11%, tandis que l'uniformité fortement dégradée est de +/- 16%.

La figure III-19 présente les contributions respectives de la source (flux direct), des parois et de l'insert sur le flux global. Ces profils illustrent l'effet de chaque contribution. Celle de la source est directive, avec un maximum marqué au centre. A l'inverse, celle des parois intervient à des rayons plus élevés et croît lorsque le niveau diminue, la hauteur de paroi étant plus élevée. Enfin, la contribution de l'insert est relativement stable et ne baisse que légèrement du centre vers la périphérie ; cette contribution génère un flux d'une très bonne uniformité.

Cette figure met clairement en évidence que c'est le flux direct qui est à l'origine de la forte directivité quand la cellule se vide. L'insert joue un rôle dans cet effet de collimation puisqu'il intercepte des particules et limite le flux direct aux rayons élevés. La contribution des parois est renforcée, mais insuffisamment pour compenser l'évolution du flux direct. Quant à celle de l'insert, elle diminue uniformément sur l'ensemble de la zone considérée quand la cellule se vide. Le nombre moyen de réémission augmente de 3 à 10 pour des niveaux de 2/3 à 1/10.

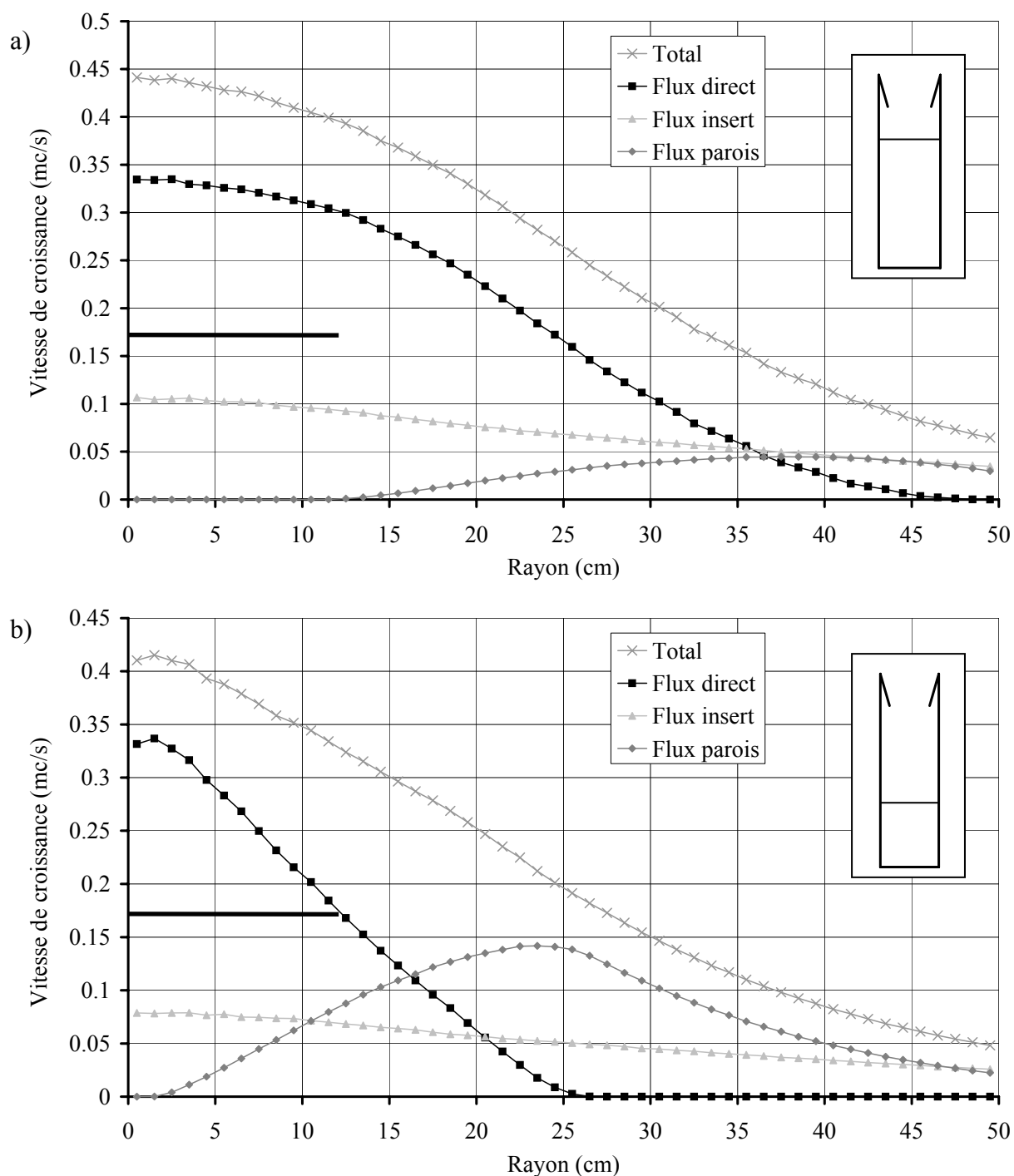


Figure III-19 : Profils de flux avec décomposition du flux direct, du flux réémis par les parois et par l'insert : cellule cylindrique munie d'un insert moyen remplie aux 2/3 (a) et remplie au 1/3 (b)

Le graphique de la figure III-20 présente les calculs effectués dans le cas d'un insert « relevé », incliné cette fois de 50° par rapport à la verticale.

L'intensité au centre ne dépend cette fois-ci plus du tout du niveau de remplissage de la cellule. On note une zone de stabilité du flux qui se réduit lorsque la cellule se vide. Pour la

cellule remplie aux 2/3, le profil est assez peu directif. La décroissance du flux quand on s'éloigne du centre est lente. En revanche, pour un remplissage inférieur, l'allure est sensiblement différente puisque le flux est plus directif. Le rendement augmente de 7,5 à 8,5% lorsque le niveau de la cellule baisse. L'uniformité est de $\pm 5,5\%$ à 2/3 de remplissage ; elle se dégrade ensuite pour atteindre $\pm 13\%$ à $\pm 20\%$ pour des niveaux respectifs de 1/3 et de 1/10.

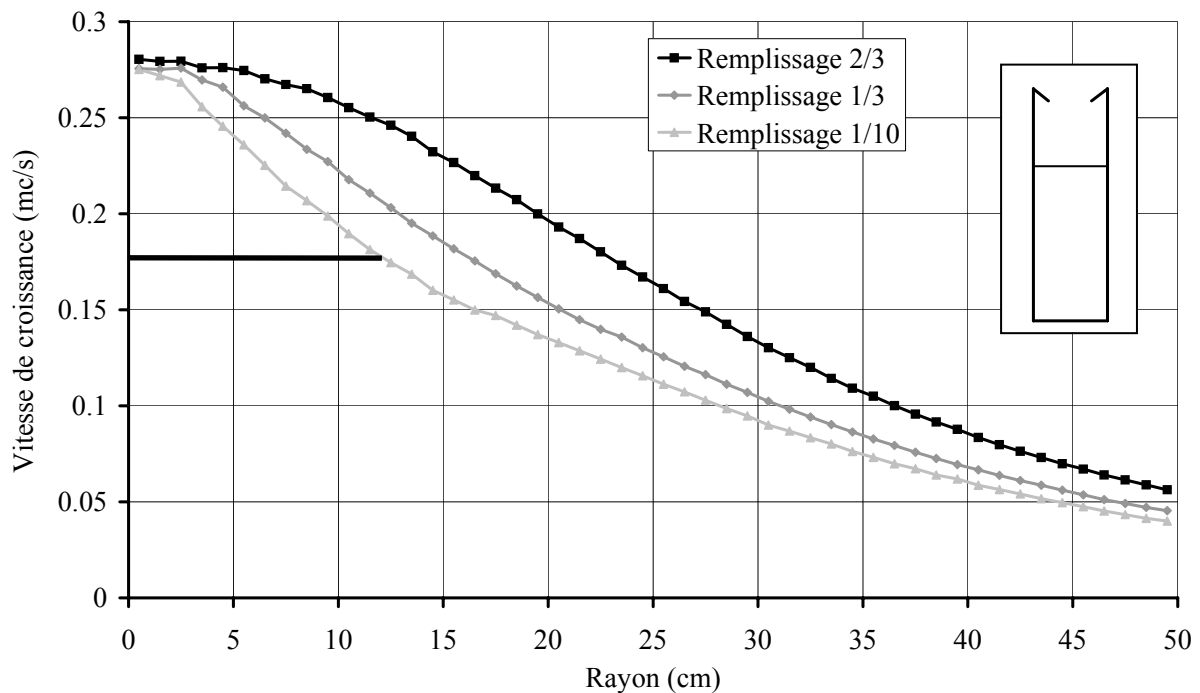


Figure III-20 : Profils de flux d'une cellule verticale cylindrique munie d'un insert « relevé »

Le cas le plus extrême étudié ici (figure III-21) est celui d'un insert de même inclinaison que le précédent mais deux fois plus long. Le rayon d'ouverture très réduit rapproche cette cellule d'une cellule de Knudsen. Pour cette raison, cet insert sera par la suite nommé insert « de Knudsen ».

Remarquons tout d'abord qu'en raison de la faible ouverture, peu de particules sortent de la cellule (environ 1%, indépendamment du niveau de remplissage). Le nombre moyen de réémission varie entre 4 et 24. Le signal reçu sur le plateau étant plus faible, le bruit est donc particulièrement perceptible.

On peut malgré tout constater que les profils de flux sont identiques sur toute l'étendue du plateau et au-delà quel que soit le niveau de remplissage. La directivité est désormais très faible avec une décroissance lente.

Le rendement est stable à environ 7,5%. L'uniformité est de $\pm 6,5\%$ ($\pm 11\%$ pour un remplissage de 1/10), mais ces valeurs sont surestimées en raison du bruit important.

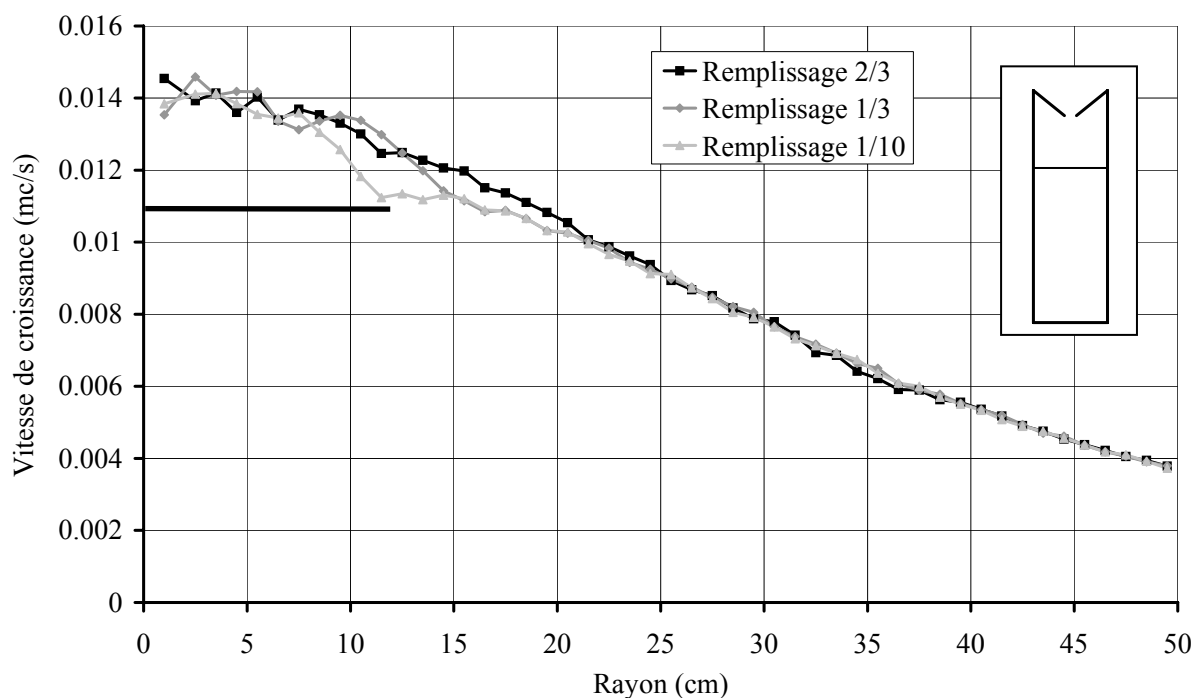


Figure III-21 : Profils de flux d'une cellule verticale cylindrique munie d'un insert « de Knudsen »

En conclusion, l'ajout d'un insert permet de réduire la dépendance du flux au remplissage de la cellule, et donc de limiter sinon d'éliminer les augmentations de température au fur et à mesure de l'épuisement de la cellule.

D. Comparaison entre cellules à insert et cellules coniques

Afin d'illustrer l'effet de cône introduit par l'ajout d'un insert, nous allons à présent comparer les profils obtenus dans les deux cas. Pour une cellule à insert donnée, on choisit pour la cellule conique les paramètres suivants (figure III-22) :

- le rayon de sortie est identique à celui de la cellule cylindrique
- l'inclinaison des parois est la même que celle de l'insert de la cellule cylindrique
- le remplissage est tel que la source se trouve à la hauteur équivalant à la partie inférieure de l'insert.

Les graphiques de la figure III-23 présentent la superposition des profils de cellules coniques et cylindriques à insert (insert « moyen » ou insert « relevé »). Les intensités sont très proches entre ces deux types de cellule, mais les profils ont été normalisés pour en faciliter la comparaison.

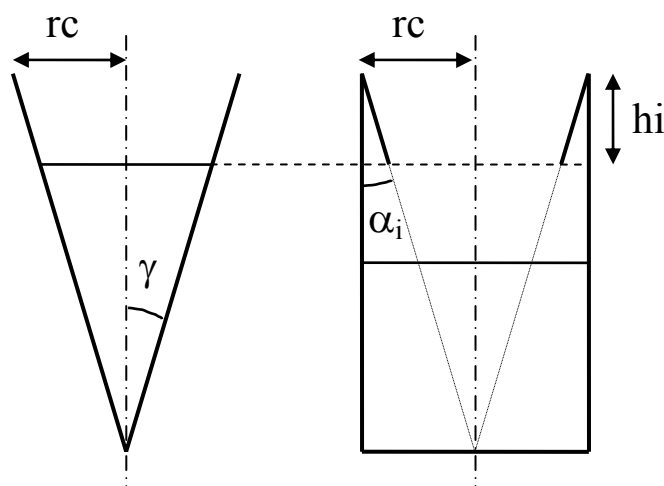


Figure III-22 : Comparaison des cellules coniques et cylindriques à insert

Tant que le niveau de remplissage de la cellule à insert reste proche du bord inférieur de l'insert, le profil correspondant suit celui de la cellule conique. A mesure que le niveau de la cellule à insert diminue, son comportement se différencie de plus en plus : la contribution de l'insert diminue, et la cellule se comporte plus comme une cellule cylindrique plus étroite, donc plus directive. Seule la partie centrale du plateau continue à recevoir un flux identique. Pour un remplissage de 2/3, la différence est très légère et n'intervient que largement au-delà du plateau. En revanche, pour un niveau de 1/3, les profils se distinguent dès 5 cm du centre du plateau.

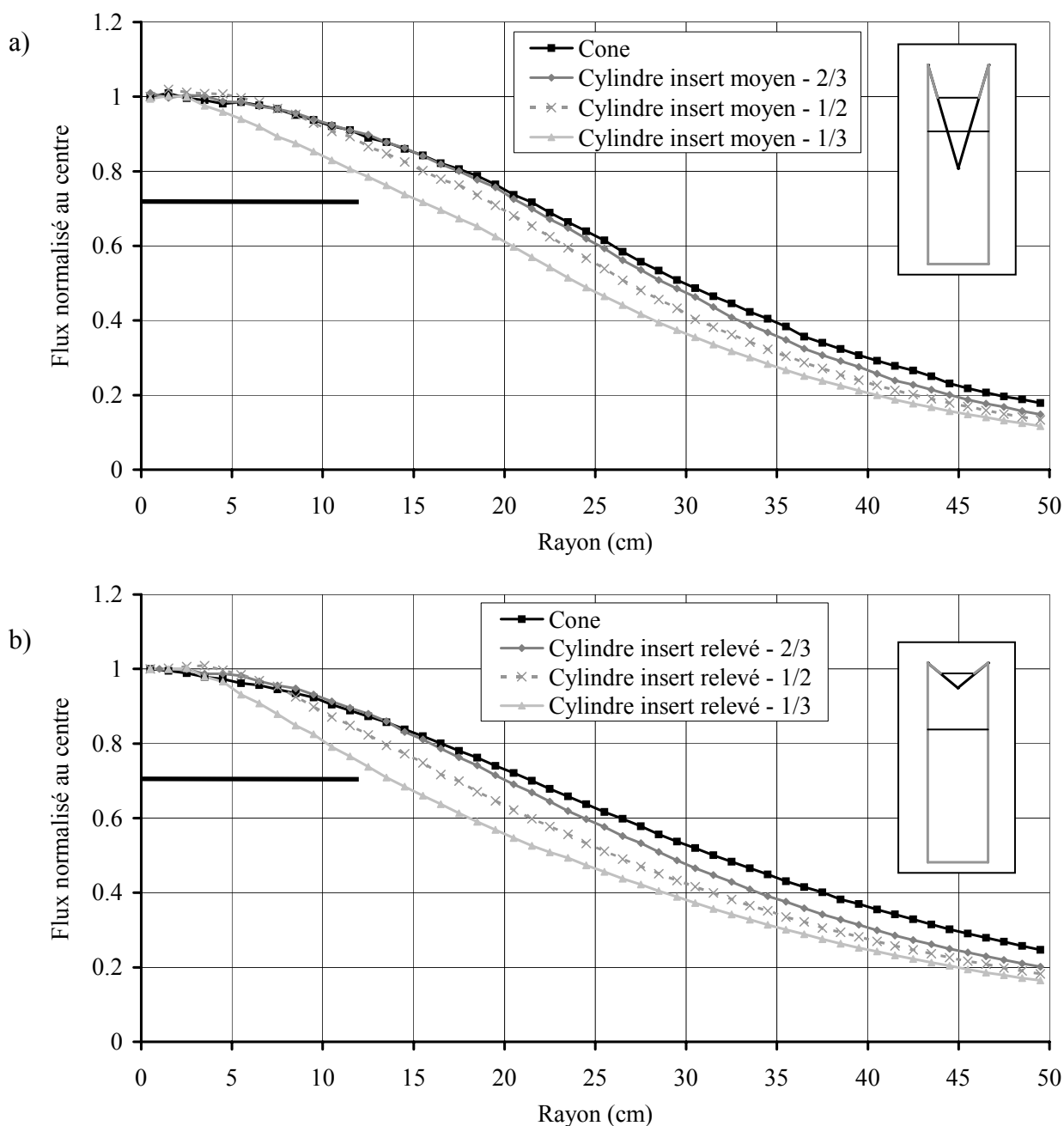


Figure III-23 : Profils de flux normalisés de cellules verticales cylindriques à insert comparés à ceux de cellules coniques dans le cas d'un insert « moyen » (a) et « relevé » (b)

On peut considérer qu'une cellule à insert se comporte comme une cellule conique de même géométrie et de niveau constant correspondant au bord inférieur de l'insert. Mais à mesure qu'elle se vide, si l'intensité au centre reste la même, l'uniformité se dégrade en raison de l'augmentation de la directivité : l'effet de conicité de l'insert sur l'allure du profil s'estompe progressivement au profit d'un effet plus directif.

E. Conclusion

Les profils de flux dans le cas de cellules placées dans l'axe du plateau présentent généralement une zone stable au centre du plateau.

L'ensemble des calculs montre une réduction de l'intensité du flux lorsque la cellule se vide. Cet épuisement est très marqué pour des cellules coniques, en raison de la réduction de l'aire de la source. Pour des cellules cylindriques, il peut en revanche être atténué voire annulé par l'ajout d'un insert (dans ce cas, l'intensité reste constante au centre du plateau).

On remarque aussi un renfort de la directivité du flux avec l'épuisement de la cellule. L'insert « moyen » (ainsi que l'insert « relevé ») permet une distribution du flux sur un large secteur angulaire mais son effet s'amenuise quand le niveau de la source baisse. L'insert « de Knudsen », laissant une ouverture très faible, permet d'obtenir un profil peu directif, pour un flux totalement indépendant du remplissage, mais cela au détriment d'une intensité très faible. La comparaison entre les cellules coniques et cylindriques à insert révèle qu'une cellule à insert suffisamment remplie génère un flux quasiment identique à celui d'une cellule conique de géométrie analogue. Elle se comporte donc comme si une « source virtuelle » était placée à l'extrémité inférieure de l'insert (comme l'illustre le schéma de la figure III-24), la ramenant schématiquement au comportement d'une cellule conique [6]. Ceci permet d'expliquer la dépendance nettement plus faible des cellules à insert au niveau de remplissage puisque la « source virtuelle » est fixe. Cependant, lorsque la cellule se vide, la zone sur laquelle les flux sont identiques se réduit à la partie centrale du plateau, et la directivité du flux est renforcée.

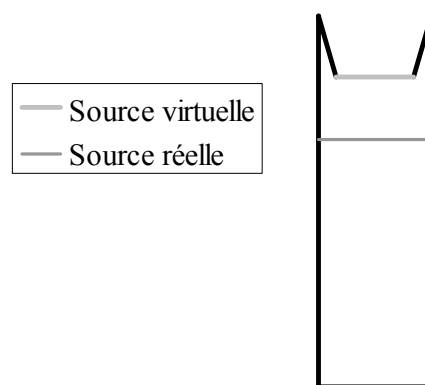


Figure III-24 : Cellule cylindrique munie d'un insert : source réelle et source effective

3. Etude des cellules inclinées

Dans cette partie, nous allons étudier le cas réel de cellules dont l'axe est incliné par rapport à la verticale. L'angle d'inclinaison est de 40° , conformément au cas du bâti Riber 49, et l'axe de la cellule passe par le centre du plateau. On perd la symétrie cylindrique dans cette nouvelle configuration.

A. Cellules cylindriques

Le graphique de la figure III-25 présente la cartographie en 3 dimensions du flux sur le plan du plateau, pour une cellule cylindrique standard sans rotation.

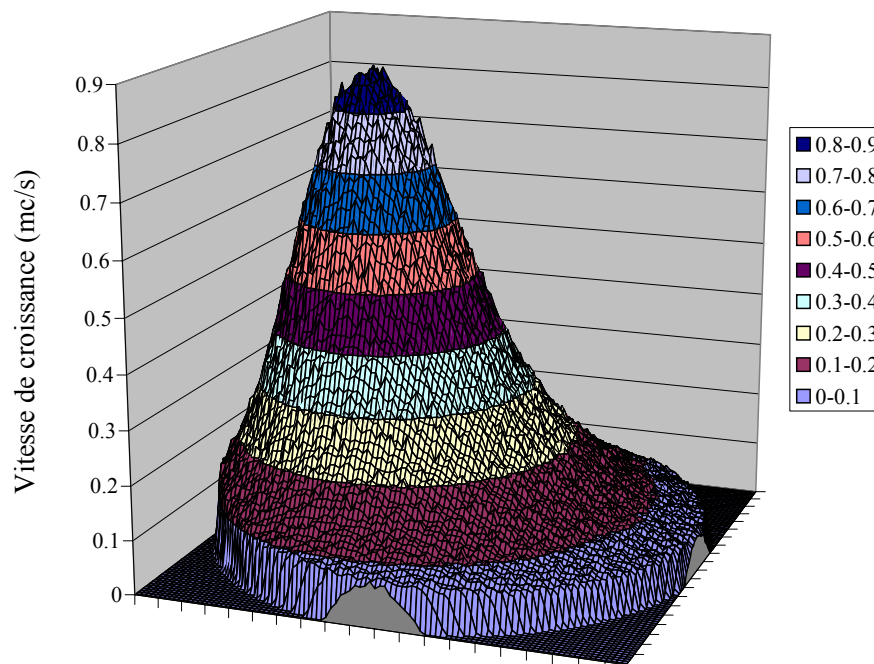


Figure III-25 : Cartographie de flux sans rotation d'une cellule cylindrique sans insert remplie aux $2/3$ et inclinée de 40° , sur une zone de $100 \times 100 \text{ cm}^2$ autour du plateau

Le flux présente un maximum très marqué, excentré par rapport au centre du plateau (le plateau est positionné dans l'axe de la cellule), conformément à ce qui a déjà été constaté pour des cellules inclinées [2]. Dans le cas d'un remplissage de $2/3$, le maximum se situe à une vingtaine de centimètres du centre, du côté le plus proche de la cellule.

Lorsque la cellule n'est remplie qu'au tiers, le maximum du flux sur le plan du plateau est plus faible et légèrement moins excentré (environ 15 cm). Ce recentrage est dû à la directivité de la cellule. Les particules orientées selon l'axe sont favorisées, puisqu'elles risquent moins d'être interceptées par la paroi. Le nombre moyen de réémission augmente d'ailleurs de 2 à 5 lorsque le niveau passe de 2/3 à 1/3, ce qui est très proche des valeurs obtenues dans le cas d'une cellule verticale.

Le plateau porte-substrats est donc situé à l'écart du maximum, dans une zone où le flux décroît lorsqu'on s'éloigne de la cellule, comme représenté par la figure III-26.

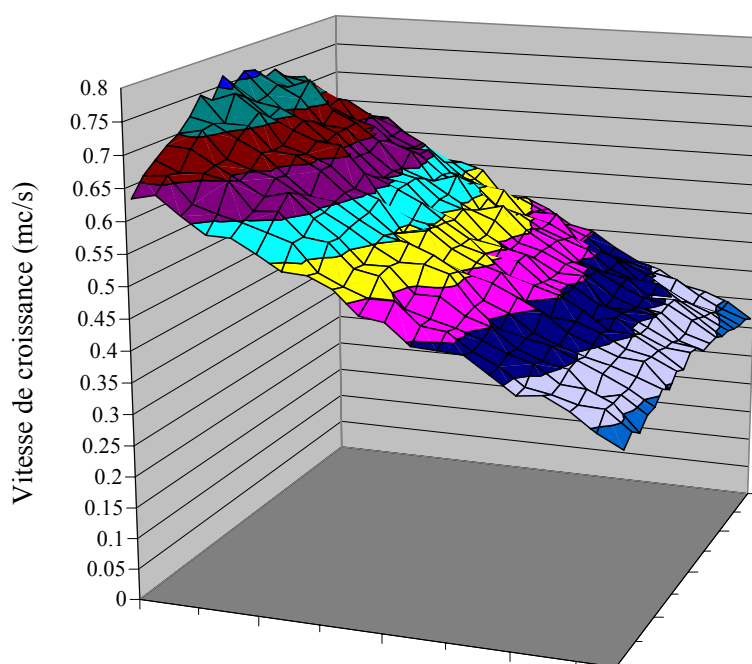


Figure III-26 : Cartographie de flux sans rotation d'une cellule cylindrique sans insert remplie aux 2/3 et inclinée de 40°, sur la zone du plateau (20x20 cm²) ; un changement de couleur correspond à une variation de 0,05 mc/s

Les profils de flux avec rotation sont représentés sur la figure III-27. Sur les profils bruts, on remarque une baisse d'intensité au centre du plateau ; elle correspond à un écart de température de 10°C sur une cellule de gallium. La normalisation permet de mieux comparer les profils. Ils sont globalement stables sur les trois quarts du plateau. On remarque cependant que la directivité se renforce avec l'épuisement de la cellule. Pour une cellule peu remplie, le flux est plus faible en périphérie du plateau.

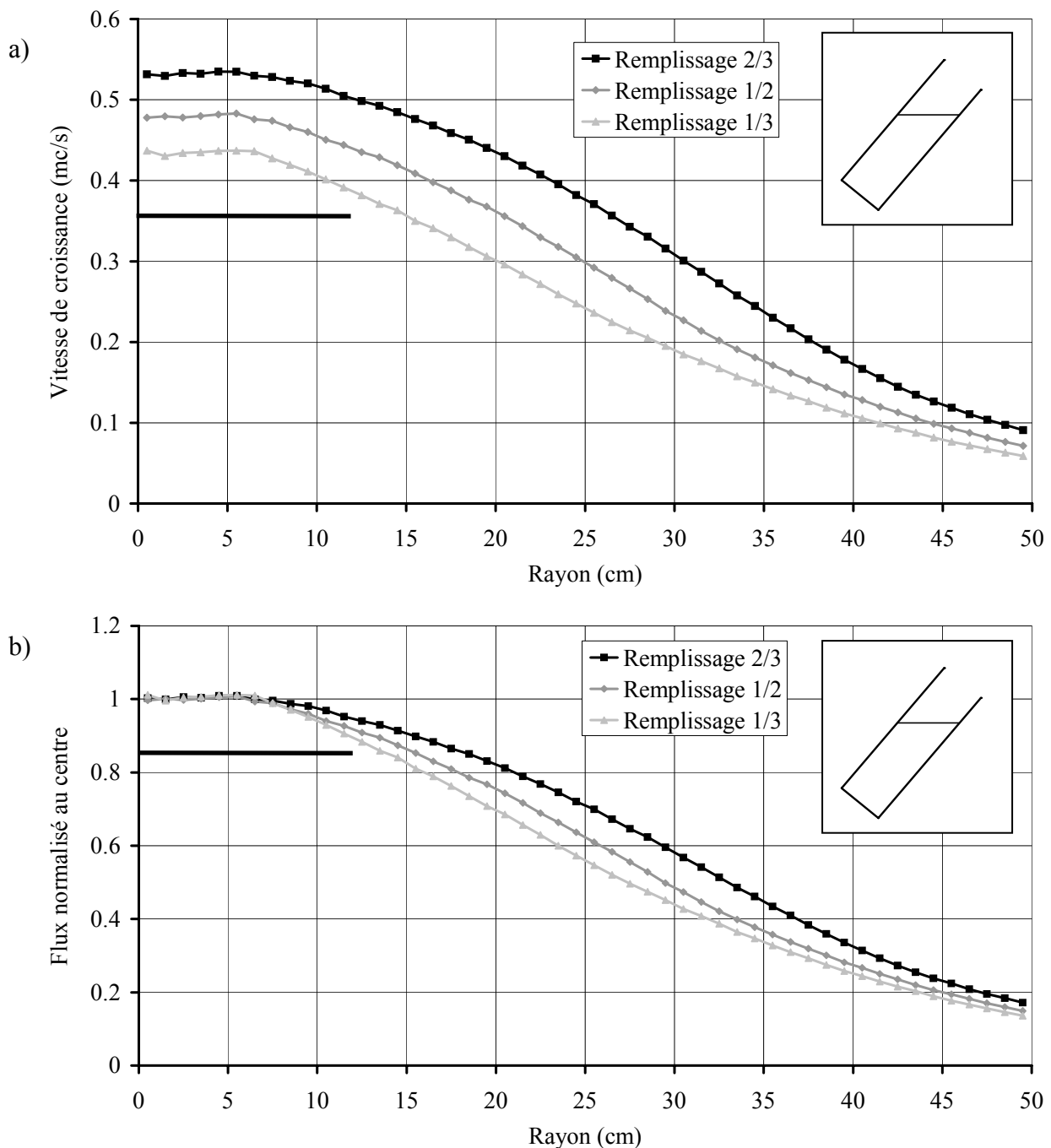


Figure III-27 : Profils de flux avec rotation d'une cellule cylindrique sans insert inclinée de 40° pour 3 niveaux de remplissage : profils bruts (a) et normalisés (b)

Pour mieux comprendre ces variations, examinons le flux reçu par le plateau en l'absence de rotation (figures III-28).

Lorsque la cellule est plus remplie (figure III-28a), le plateau est éloigné du maximum de flux, et le gradient est régulier (pente régulière). La rotation a pour effet de moyenniser le flux sur tous les points de même rayon. Pour un rayon fixé, le flux plus faible reçu par les points les plus éloignés de la cellule est compensé par le flux plus élevé des points situés à l'opposé,

ce qui permet d'obtenir un profil homogène (flux moyen indépendant du rayon). Il faut préciser que cette moyenne est théorique et ne doit pas faire oublier les fortes inhomogénéités entre points de même rayon. Un point situé en bord de plateau verra au cours de la rotation des fluctuations pouvant atteindre $\pm 45\%$ par rapport au flux moyen. Cela exige une vitesse de rotation élevée (idéalement 1 tour par monocouche).

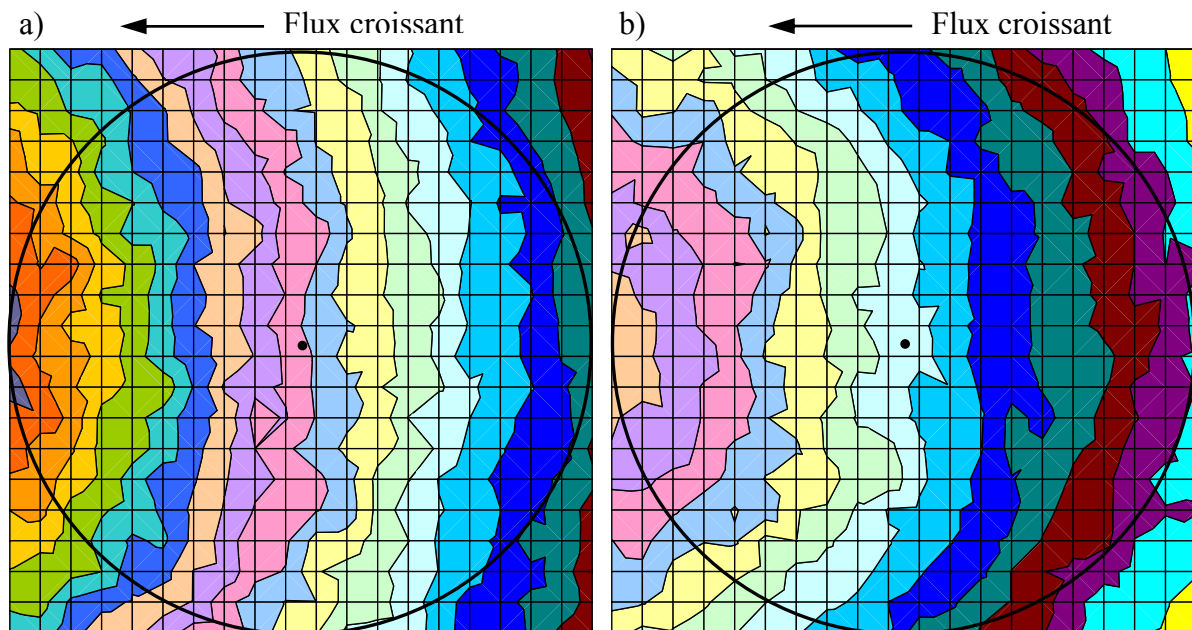


Figure III-28 : Cartographie du flux sur le plateau sans rotation d'une cellule cylindrique inclinée de 40° remplie à $2/3$ (a) et $1/3$ (b)
un changement de couleur correspond à une variation de $0,025 \text{ mc/s}$

Des déformations dans le gradient peuvent induire des variations dans le profil du flux. Par exemple, si les lignes de flux constant sont courbes, comme c'est le cas lorsque la cellule est moins remplie et donc le plateau plus proche du maximum de flux (figure III-28b), la compensation n'est pas parfaite. Pour un rayon donné, les points recevant un flux inférieur à celui du centre sont plus nombreux. Le flux moyen sera alors plus faible qu'au centre. Cet effet, lié à la courbure des lignes d'isoflux, est plus sensible aux grands rayons, puisque la zone recevant un flux supérieur à la moyenne est de plus en plus réduite. Lorsque le maximum est proche du bord du plateau, le rayon de courbure des lignes de même flux diminue, ce qui provoque une baisse de l'uniformité sur le plateau.

Au final, la proximité de la zone du plateau avec le maximum du flux sans rotation permet d'augmenter le rendement en matériau, qui passe de 7 à $8,5\%$ lorsque le niveau baisse de $2/3$ à $1/3$. Mais cela se fait au prix d'une uniformité moins bonne, avec des variations qui passent de $\pm 3\%$ à $\pm 5,5\%$. On obtient des rendements inférieurs à ceux obtenus pour des cellules verticales, mais avec une meilleure uniformité, conformément à l'étude de Shiralagi [4].

La figure III-29 propose une comparaison des profils de flux de cette même cellule remplie aux 2/3 en translatant le plateau d'un côté ou de l'autre de l'axe de la cellule. En translatant le plateau vers la cellule, on le rapproche du maximum de flux, d'où une forte courbure des lignes de flux. Il en résulte une uniformité dégradée ($\pm 7\%$) mais un rendement en hausse (9,5%). A l'inverse, décentrer le plateau à l'opposé de la cellule permet de réduire les variations à $\pm 0,8\%$, pour un rendement en baisse avec une valeur de 5%. Ce déplacement permet également d'élargir la zone d'uniformité du flux. Cela illustre parfaitement la contradiction entre uniformité et rendement sur ce type de cellule, la première exigeant un positionnement loin du maximum de flux, à l'inverse de la seconde.

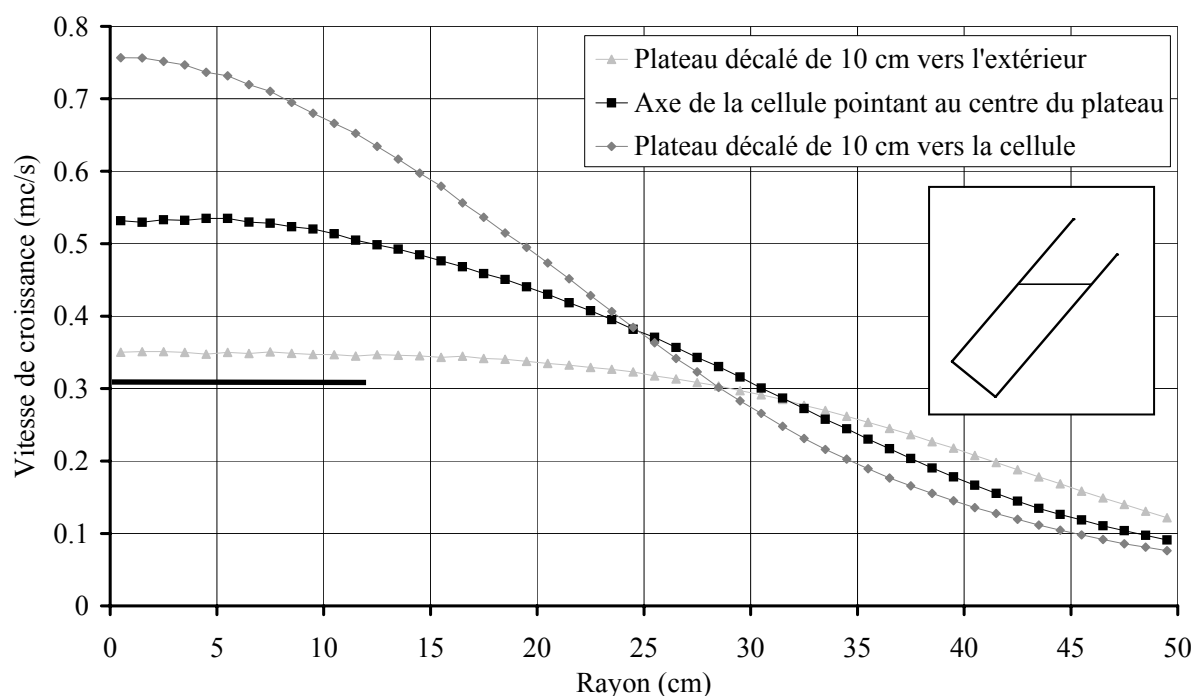


Figure III-29 : Profils de flux avec rotation d'une cellule cylindrique remplie aux 2/3 et inclinée de 40° pour 3 positions du plateau

B. Cellules coniques

a) Distribution du flux pour une cellule conique

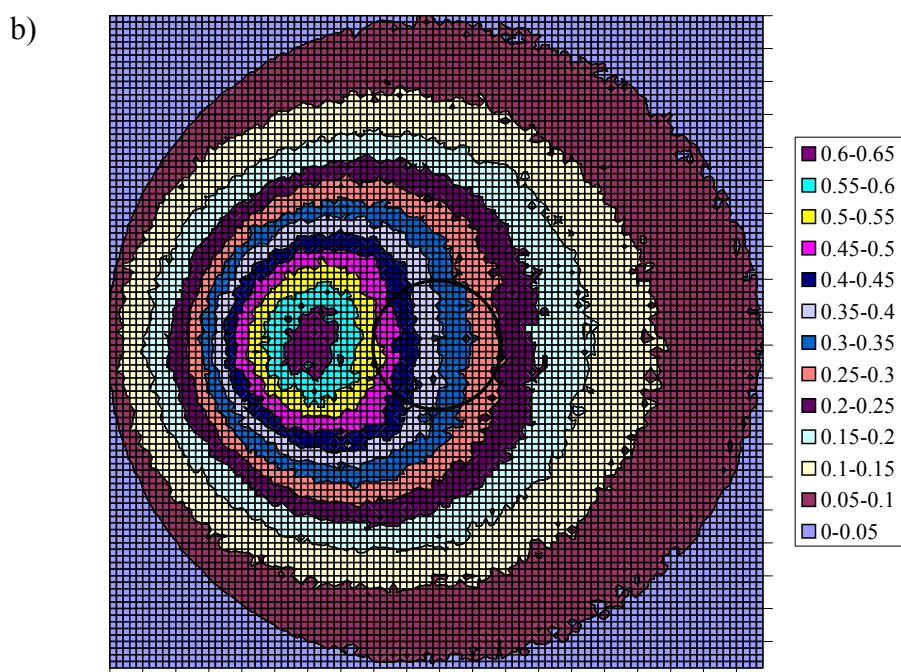
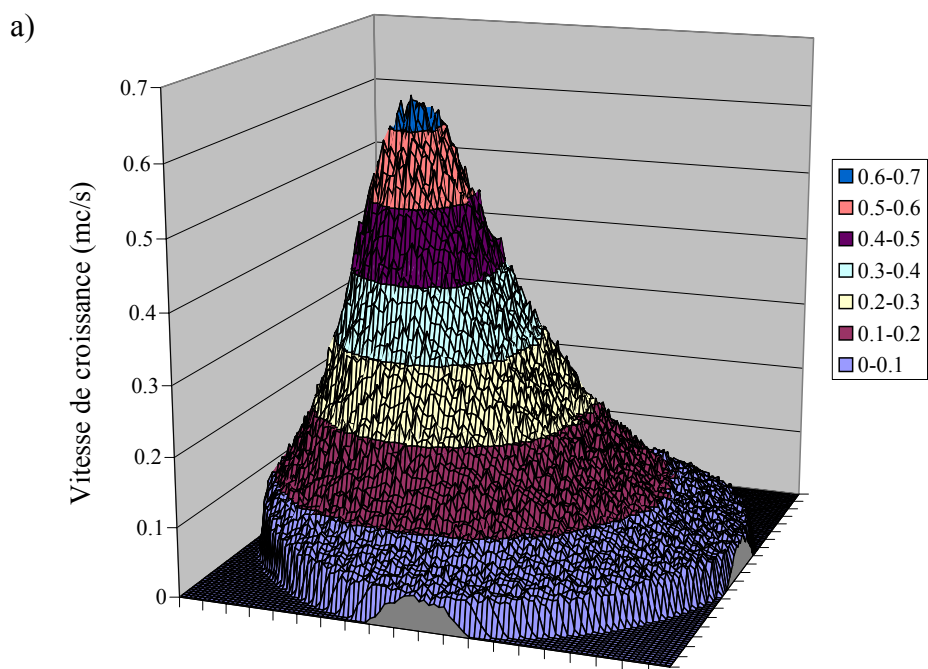


Figure III-30 : Cartographie de flux sans rotation d'une cellule conique remplie aux 2/3 et inclinée de 40° sur une zone de 100x100 cm² autour du plateau : vue en perspective (a) et vue de haut (b)

Les graphiques de la figure III-30 présentent la cartographie en 3 dimensions du flux sur le plan du plateau, pour une cellule conique dite « standard » inclinée de 40° par rapport au plateau, en l'absence de rotation.

Le maximum du flux est excentré de 15 à 20 cm (il se rapproche de l'axe de la cellule lorsque le niveau baisse). La forme de ce maximum est intéressante puisque les lignes de flux sont arrondies sur le versant le plus proche de la cellule alors qu'elles sont rectilignes sur le versant opposé (cela est bien visible sur la figure III-30b). Il en résulte que le plateau se trouve dans une zone où le flux évolue selon un gradient parfaitement rectiligne. La rotation permet alors d'atteindre une très bonne uniformité, malgré des variations de l'ordre de $\pm 45\%$ par rapport au flux moyen sur la couronne de 10 cm de rayon.

La figure III-31 présente les profils de flux. Ceux-ci comportent une zone de stabilité au niveau du plateau, comme expliqué précédemment, avec des variations inférieures à $\pm 1\%$ sur l'ensemble du plateau, conformément aux indications données par Riber pour ce type de cellule. Une chute du flux intervient au-delà de 15 cm de rayon. La baisse d'intensité est très forte lorsque la cellule se vide, en raison de la diminution de l'aire de la source, mais cela est sans incidence sur la largeur de la zone de stabilité. Cette baisse d'intensité correspond à une variation de température de 65°C environ sur une cellule de gallium.

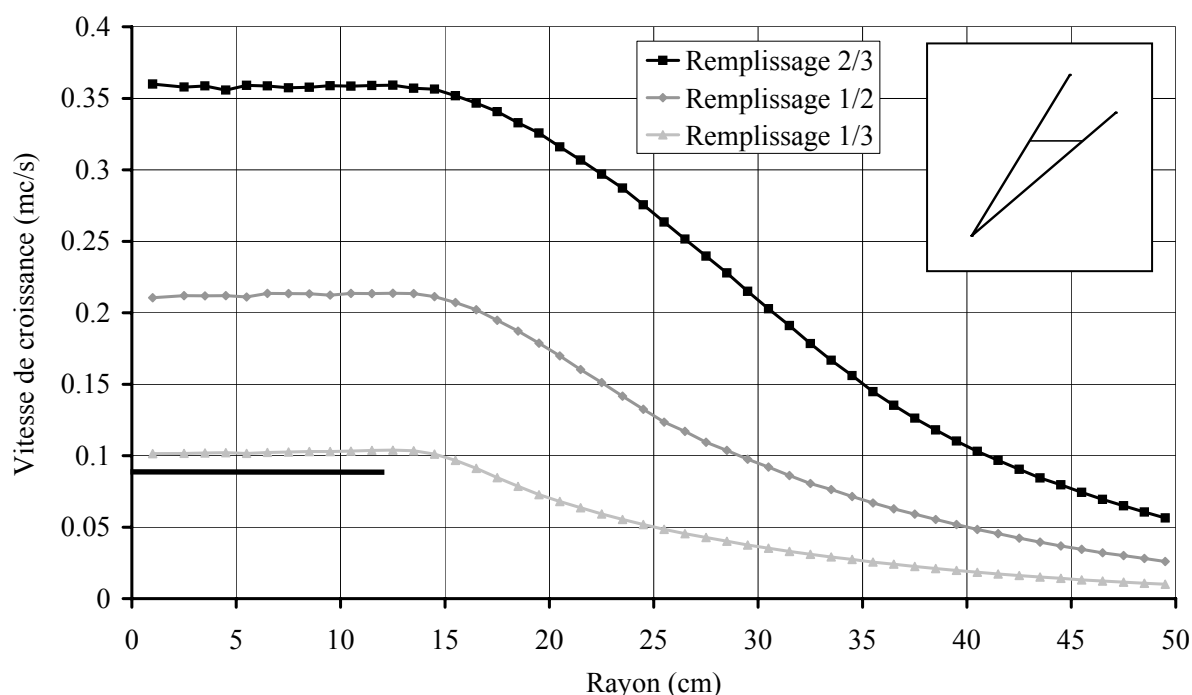


Figure III-31 : Profils de flux avec rotation d'une cellule conique inclinée de 40°

La figure III-32 reprend les profils de flux pour 3 positions différentes du plateau. On constate à nouveau une dégradation de l'uniformité ($\pm 5\%$) et une hausse du rendement (10%)

lorsque le plateau est plus proche de la cellule. A l'inverse, le rendement diminue (5%) pour un plateau éloigné, l'uniformité reste proche de $\pm 1\%$. L'éloignement du plateau de la cellule a dans ce cas pour effet d'élargir la zone d'uniformité, qui est presque doublée.

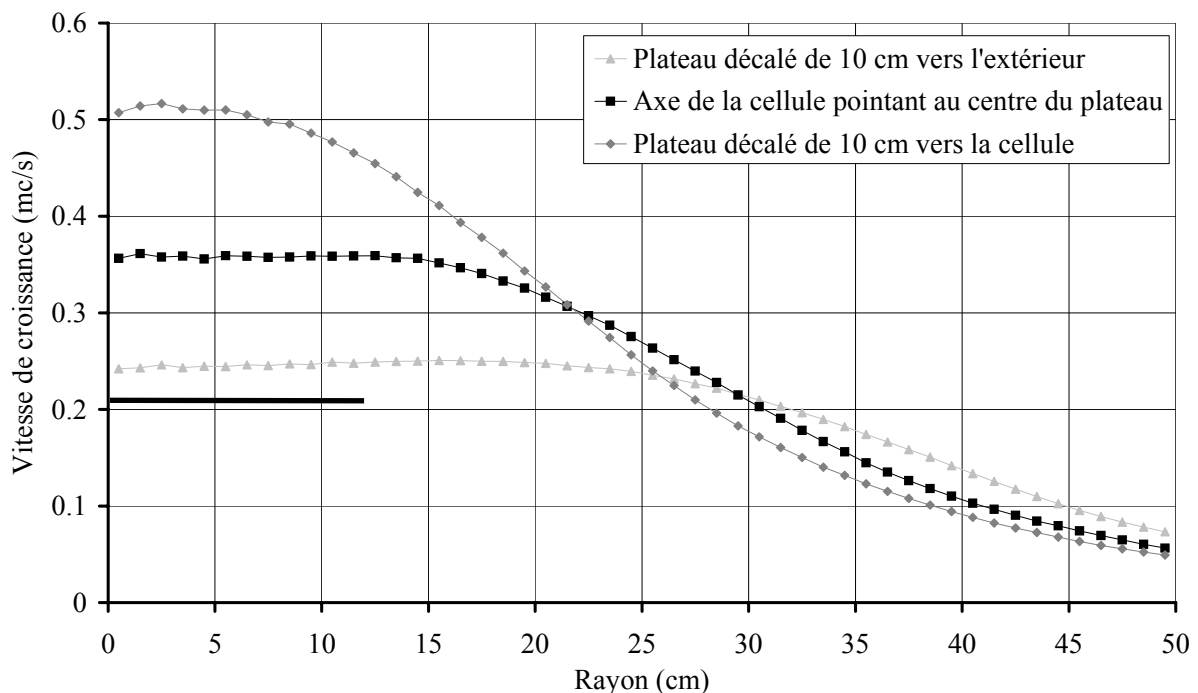


Figure III-32 : Profils de flux avec rotation d'une cellule conique remplie aux 2/3 et inclinée de 40° pour 3 positions du plateau

b) Etude de l'influence de l'angle du cône

Nous allons maintenant étudier les profils normalisés avec rotation de trois cellules coniques de même hauteur mais de rayons et donc d'inclinaisons des parois différents (figure III-33). La normalisation permet de mieux apprécier les différences de profils.

Les profils se caractérisent par une zone stable au centre. La largeur de cette zone varie de 10 à 20 cm selon la largeur de la cellule. Cette distance correspond au prolongement de la paroi de la cellule, comme illustré par la figure III-34. Elle correspond également au maximum du flux en l'absence de rotation. Au-delà de cette distance, la baisse du flux est effective dans les deux directions (vers la cellule comme à l'opposé).

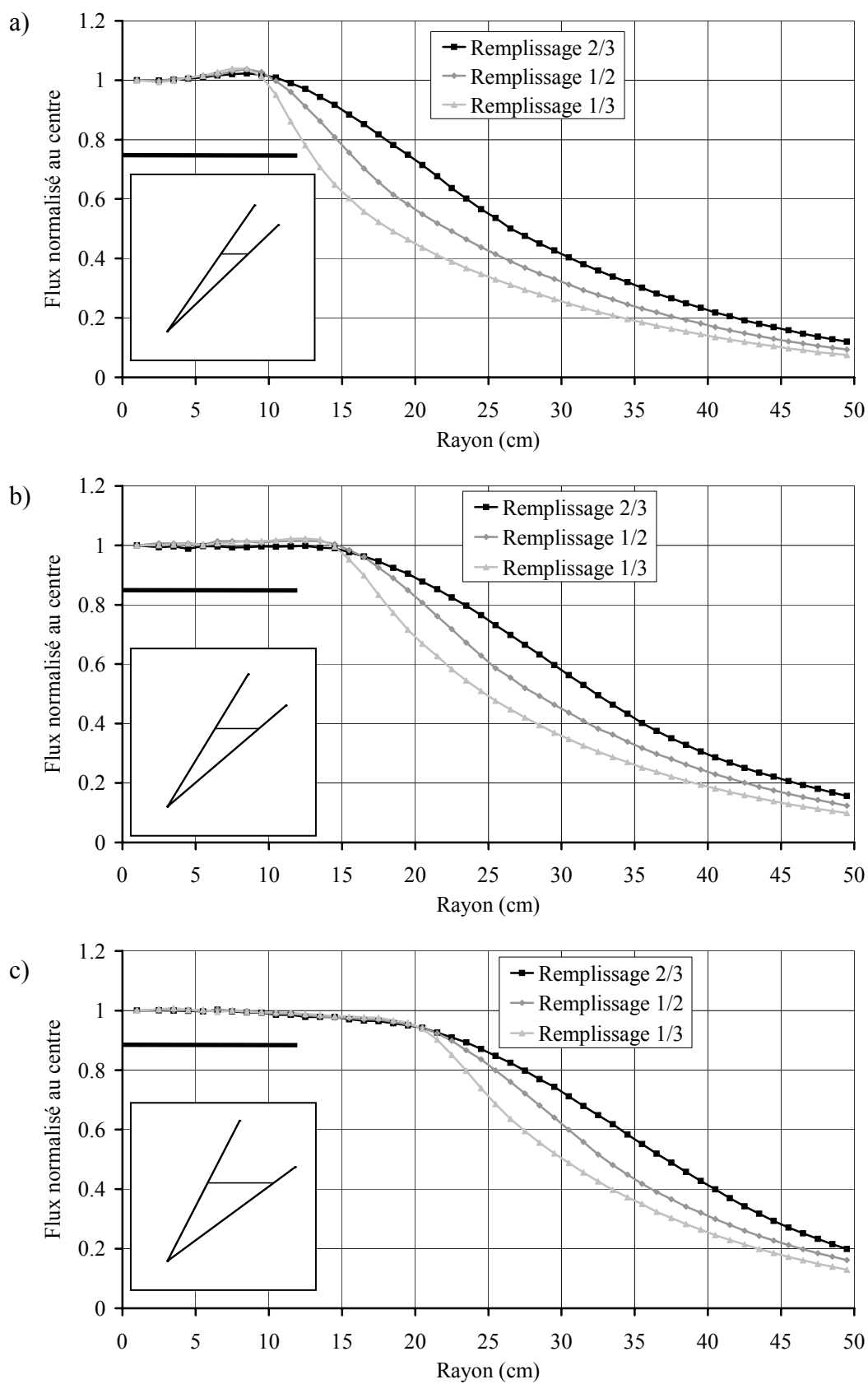


Figure III-33 : Profils de flux avec rotation de cellules coniques étroite (a), standard (b) et large (c) de même hauteur et inclinées de 40°

Ce décrochement constitue l'élément dominant des profils ; c'est pour les configurations les plus directives qu'il est le plus perceptible, c'est-à-dire dans le cas de cellules étroites et peu remplies. On remarque même une augmentation du flux au bord du plateau pour la cellule étroite (surtout à faible remplissage). Le maximum sans rotation est alors localisé dans la zone du plateau et contribue à renforcer le flux dans sa périphérie.

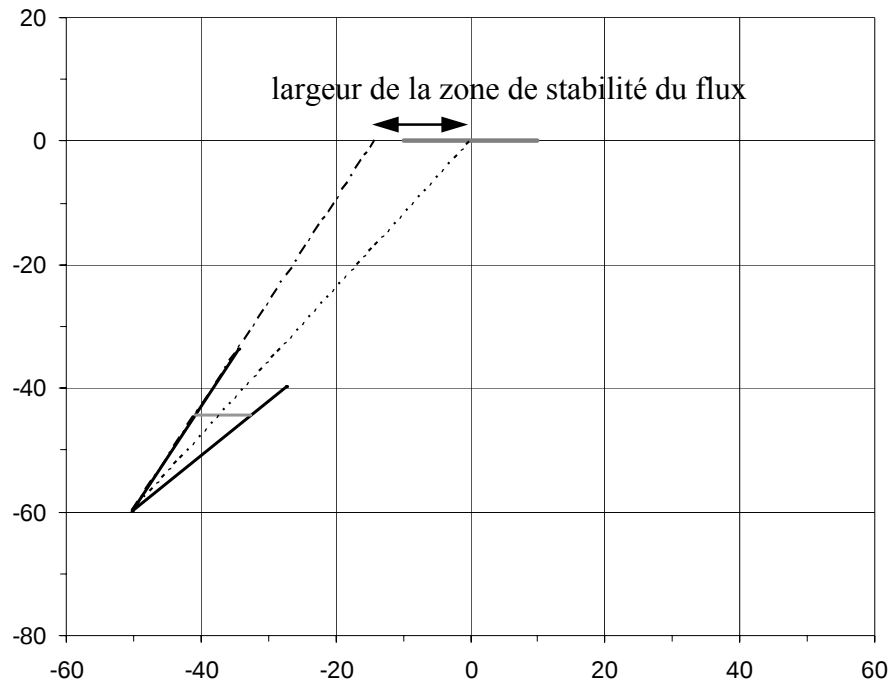


Figure III-34 : Schéma du système cellule conique - plateau (en cm)

La directivité est plus marquée pour des cellules étroites, en raison de l'effet directeur des parois. Les particules émises selon l'axe de la cellule sont favorisées à mesure que la cellule se vide et que le rayon est réduit. Le rendement s'en ressent, et augmente lorsque le niveau et le rayon de la cellule baissent : de 6 à 8,5% pour la cellule la plus large, il est de 7,5% à 11% pour une cellule standard, et de 9,5 à 14% pour la cellule la plus étroite.

Si l'intensité du flux chute avec le niveau de remplissage de la cellule, en revanche, l'uniformité y est peu sensible. Les variations de +/- 1,5% à +/- 9% pour la cellule étroite s'expliquent par la hausse du flux en périphérie. Elles ne sont que de +/- 0,5% à +/- 1% dans les autres situations.

C. Cellules à insert

Les inserts étudiés sont les mêmes que ceux présentés pour les cellules verticales (partie 2 de ce chapitre).

L'insert « court » permet tout d'abord, comme dans le cas des cellules verticales, de diminuer l'écart d'intensité lorsque le remplissage de la cellule évolue (figure III-35). La baisse du flux correspond à une correction de température de 6°C. Mais alors que la cellule standard sans insert permettait d'avoir une zone de flux constant au centre du plateau, on observe ici une décroissance constante du flux lorsque le rayon augmente. L'uniformité est donc dégradée par l'ajout de l'insert, avec des variations de +/- 3,5% à +/- 9% lorsque le niveau baisse. Le rendement est cependant inchangé, restant compris entre 7 et 8,5% (il augmente lorsque le niveau baisse).

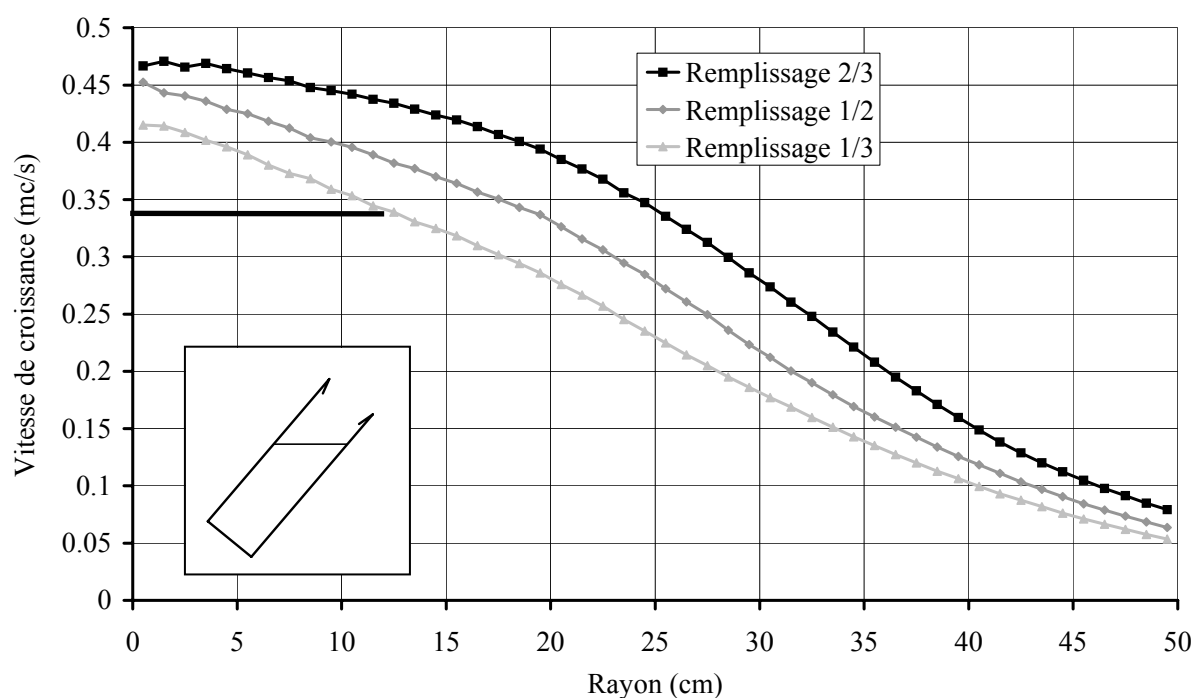


Figure III-35 : Profils de flux avec rotation d'une cellule cylindrique inclinée de 40° et munie d'un insert « court »

Comme l'illustre la figure III-36, l'insert « moyen » permet de gommer plus franchement la dépendance du flux au remplissage de la cellule : l'intensité au centre du plateau ne dépend presque plus du remplissage (la correction en température n'est que de 4°C). Cela confirme les observations faites à ce sujet pour des cellules verticales.

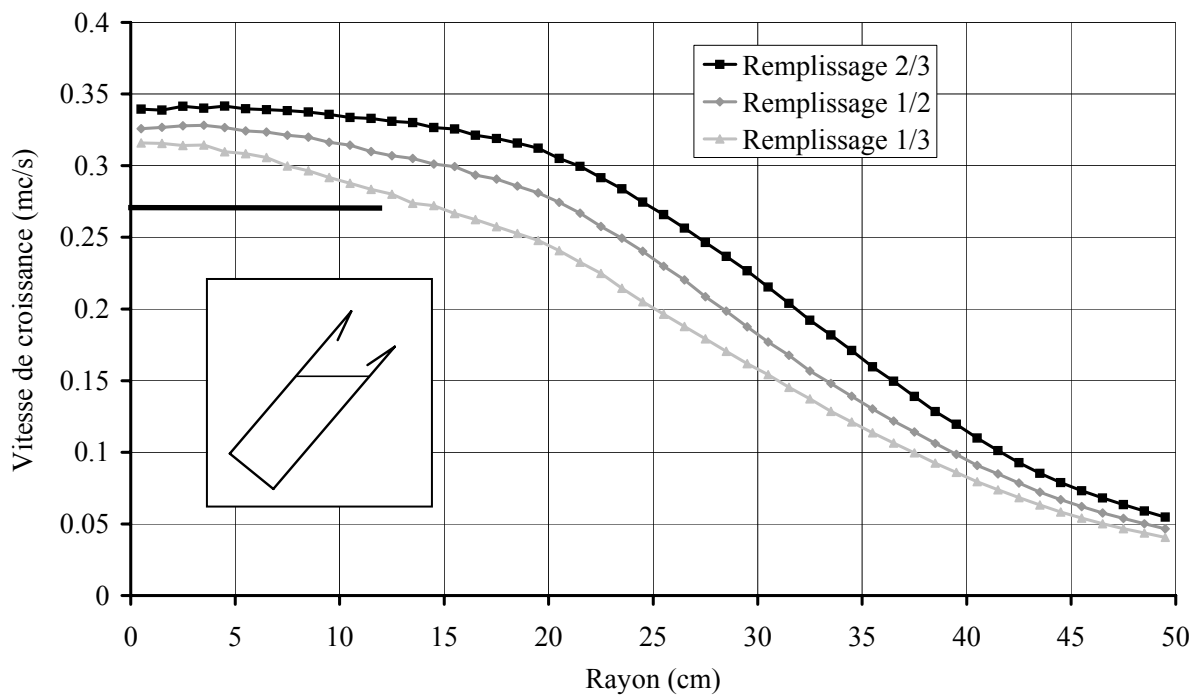


Figure III-36 : Profils de flux avec rotation d'une cellule cylindrique inclinée de 40° et munie d'un insert « moyen »

La figure III-37 illustre l'effet de l'ajout de l'insert sur le profil de flux : l'uniformité est meilleure et la zone de stabilité est élargie avec un insert.

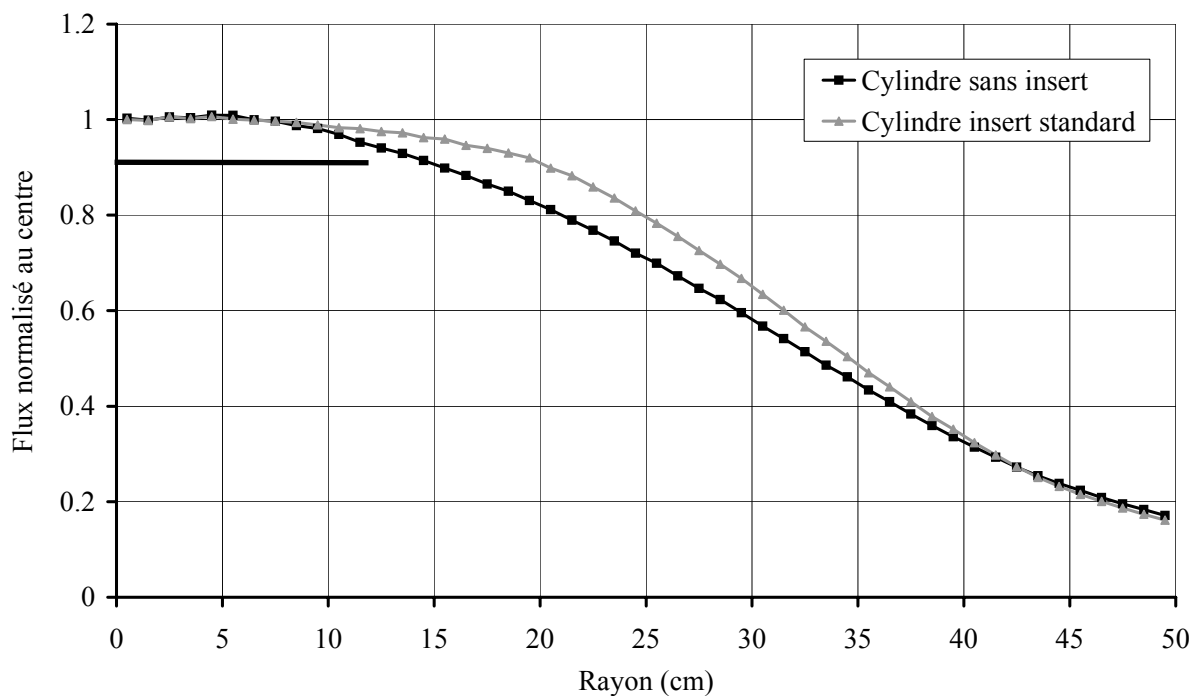


Figure III-37 : Profils de flux normalisés avec rotation d'une cellule cylindrique remplie aux 2/3 et inclinée de 40° , sans insert ou munie d'un insert « moyen »

En revanche, l'évolution avec le remplissage est visible pour les grands rayons. On remarque une très bonne uniformité de $\pm 1\%$ à $\pm 3\%$ pour des remplissages compris entre $2/3$ et $1/2$, avec une chute de l'intensité au-delà de 20 cm de rayon. En revanche, pour un remplissage de $1/3$, l'uniformité est moins bonne, avec des variations de l'ordre de $\pm 5,5\%$. La baisse du flux en périphérie à faible remplissage s'explique une nouvelle fois par la courbure plus forte des lignes d'isoflux (figure III-38), comme expliqué au paragraphe III.3.A. Le rendement est toujours compris entre 7 et 8,5%.

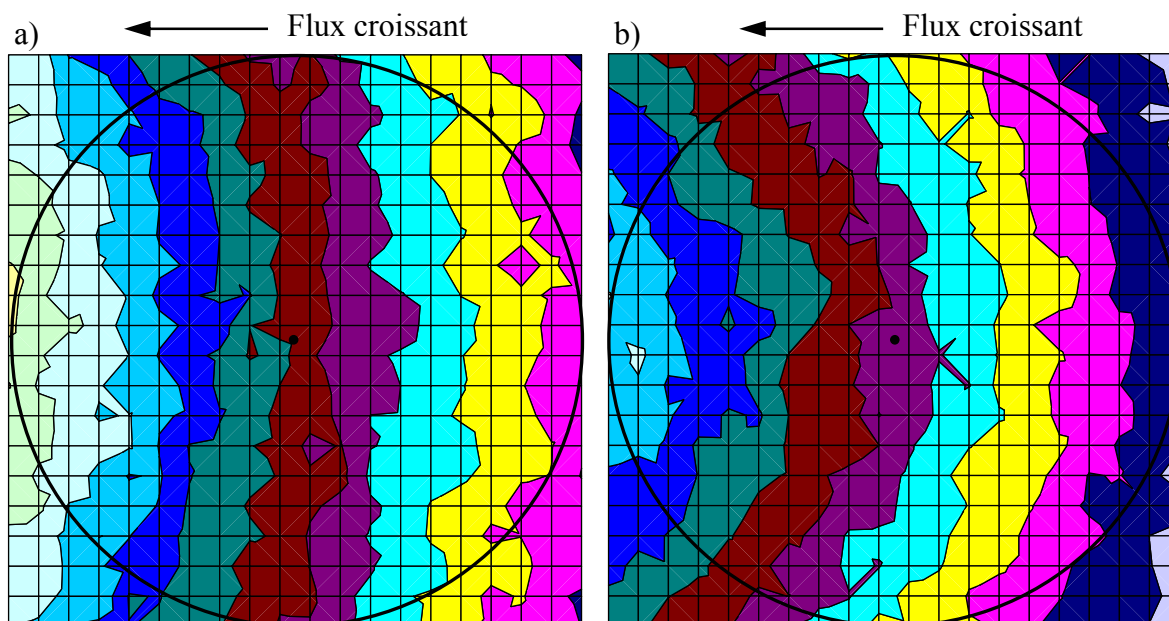


Figure III-38 : Cartographie du flux sur le plateau sans rotation d'une cellule cylindrique avec insert « moyen » inclinée de 40° remplie à $2/3$ (a) et $1/3$ (b) – une couleur correspond à $0,025\text{mc/s}$

L'insert « relevé » se caractérise lui aussi par une stabilité de l'intensité dans la partie centrale du substrat, indépendamment du remplissage de la cellule (figure III-39).

Pour un remplissage de $2/3$, le profil conserve une bonne uniformité sur l'ensemble du plateau, avec des variations de l'ordre de $\pm 1,5\%$. En revanche, la zone de stabilité du flux se réduit progressivement lorsque la cellule se vide (le décrochement se produit à 4 cm pour une cellule remplie au $1/3$). Il en résulte une uniformité moins bonne avec des variations de $\pm 4\%$ à $\pm 8\%$ pour des remplissages respectifs de $1/2$ et $1/3$. Le rendement est légèrement moins bon que dans les cas précédents et évolue de 6 à 8%.

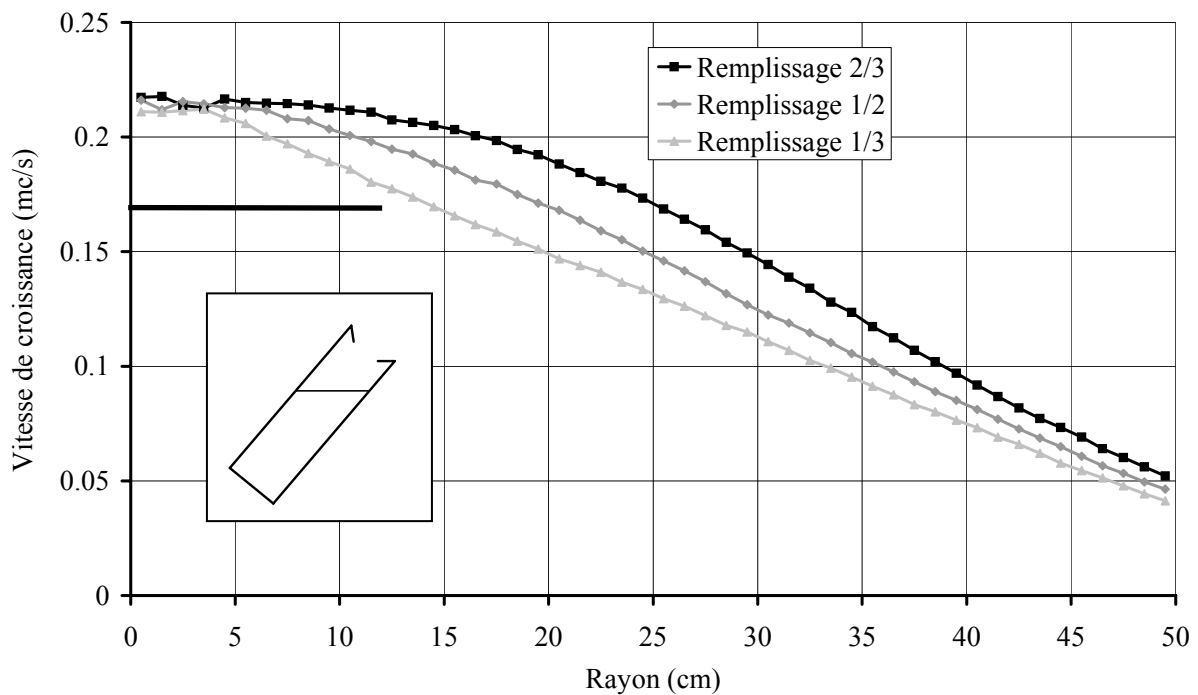


Figure III-39 : Profils de flux avec rotation d'une cellule cylindrique inclinée de 40° et munie d'un insert « relevé »

Le profil correspondant à l'insert le plus fermé (dit insert « de Knudsen ») se présente sous la forme d'un plateau globalement stable et non directif.

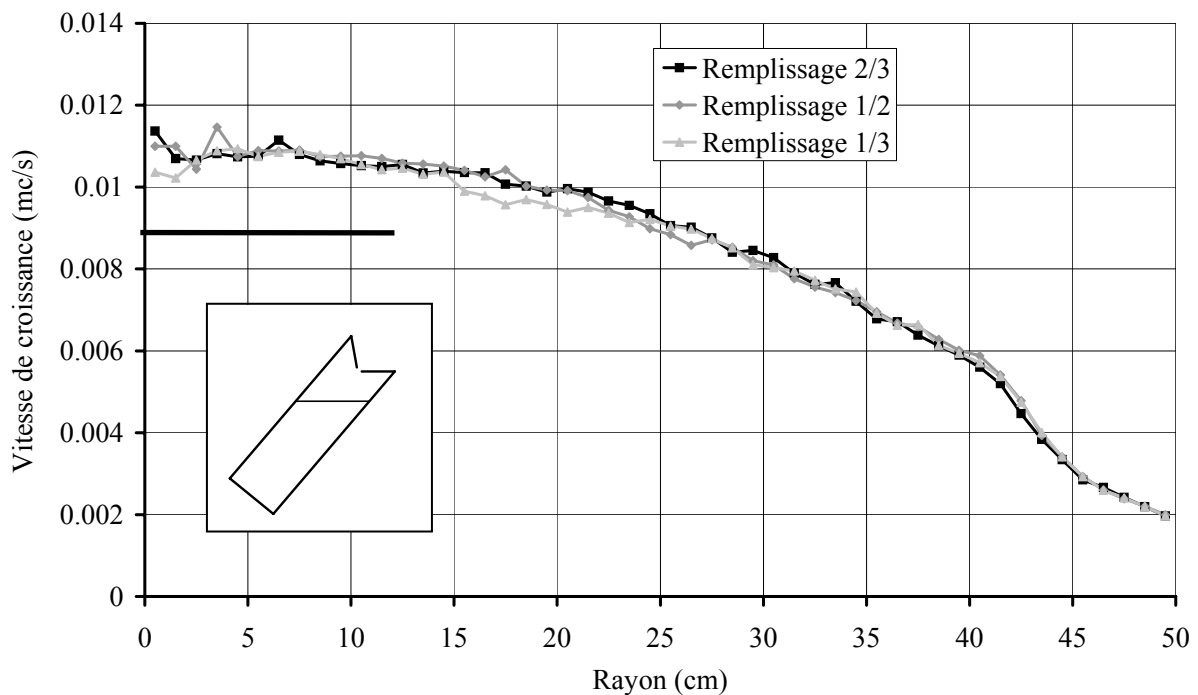


Figure III-40 : Profils de flux avec rotation d'une cellule cylindrique inclinée de 40° et munie d'un insert « de Knudsen »

En raison de l'ouverture réduite de la cellule, un nombre plus limité de particules en sort. Cela explique le flux largement plus faible dans cette configuration (environ 50 fois inférieur). Il faudrait augmenter la température de la cellule d'environ 200°C pour obtenir un flux comparable à celui d'une cellule sans insert. Le flux étant plus faible, le bruit est par conséquent plus marqué, en particulier au centre du plateau.

La dépendance au remplissage de la cellule a cette fois-ci totalement disparue, et ce quel que soit le rayon considéré. L'uniformité est bonne sur toute l'étendue du plateau mais les valeurs issues du calcul, comprises entre +/- 4% et +/- 5%, sont surestimées en raison du bruit, très marqué au centre. Le faible flux obtenu limite toutefois l'intérêt de ce type de cellule. Le rendement est faible, à peine supérieur à 6%, ce qui est cohérent avec le profil peu directif.

D. Comparaisons entre cellules à insert et cellules coniques « virtuelles »

Dans l'idée de mieux comprendre le rôle de l'insert, nous allons étudier dans quelle mesure une cellule à insert peut être considérée comme une « cellule conique virtuelle », dont la surface émissive serait l'ouverture de l'insert, perpendiculaire à l'axe de la cellule. Nous allons pour cela comparer les flux de cellules à insert pour plusieurs niveaux de remplissage à ceux des cellules coniques « virtuelles » correspondantes (dont les paramètres sont choisis conformément aux indications du paragraphe III.2.D et de la figure III-22).

La figure III-41 propose une comparaison du flux de la cellule à insert « moyen » comparé à celui de la cellule conique « virtuelle » correspondante. Les flux sont normalisés pour une meilleure comparaison des profils, mais les différences d'intensité sont faibles (la baisse du flux par rapport à la cellule conique « virtuelle » est inférieure à 10% pour le niveau le plus faible de la cellule à insert). L'effet de conicité de la cellule à insert est bien mis en évidence pour un remplissage élevé : les profils sont extrêmement proches et même confondus sur la zone du plateau. Cela illustre notamment que l'inclinaison de la source a peu d'effet sur le flux. L'hypothèse d'une « source virtuelle » localisée à l'ouverture de l'insert se confirme donc dans ce cas. A mesure que la cellule à insert se vide, la similitude des profils de flux entre les deux types de cellule se réduit progressivement au centre du plateau. Pour le remplissage le plus faible, la directivité est beaucoup plus forte et l'uniformité nettement dégradée. L'effet de l'insert est alors bien plus réduit (avec des variations de +/- 5,5%).

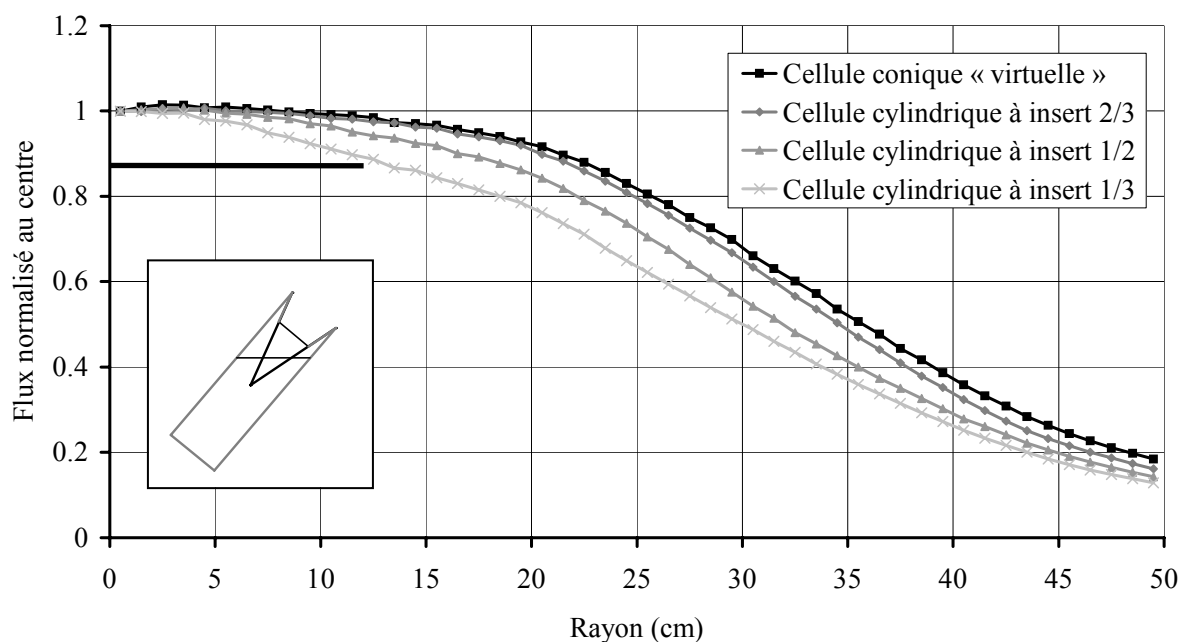


Figure III-41 : Profils de flux normalisés d'une cellule cylindrique à insert « moyen » pour 3 niveaux de remplissage, comparés à celui d'une cellule conique « virtuelle »

Dans le cas de la cellule à insert dit « de Knudsen » (figure III-42), la superposition des profils se fait sur l'ensemble de la zone d'étude, illustrant que l'approximation de la cellule conique « virtuelle » est valable quel que soit le remplissage de la cellule.

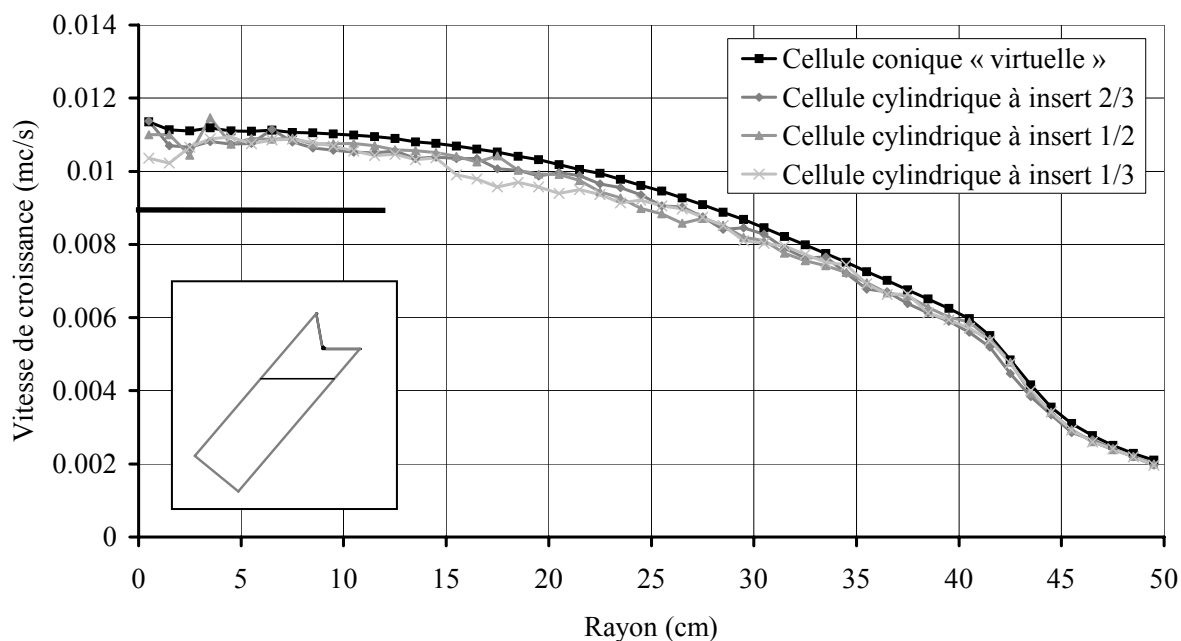


Figure III-42 : Profils de flux d'une cellule cylindrique à insert « Knudsen » pour 3 niveaux de remplissage, comparés à celui d'une cellule conique « virtuelle »

E. Conclusion

La distribution du flux dans le cas de cellules inclinées est plus complexe que dans le cas de cellules verticales. Le maximum du flux est excentré par rapport à l'axe de la cellule, et se situe du côté du plateau plus proche de la cellule. Lorsque le plateau se trouve dans l'axe de la cellule, il est donc positionné au-delà du maximum sur une zone où le gradient du flux est globalement régulier, avec une décroissance dans la direction opposée à la cellule (abscisses croissantes). Ce gradient régulier permet d'obtenir des profils de flux assez homogènes par compensation entre les zones recevant un flux plus fort (partie plus proche de la cellule) et celles recevant un flux plus faible (à l'opposé).

Cette moyenne cache malgré tout de fortes disparités, et la couronne la plus éloignée du centre du plateau reçoit alternativement des flux pouvant varier de $\pm 45\%$ selon la configuration. Cela exige une vitesse de rotation élevée pour assurer une uniformité suffisante dans les situations réelles. Dans le cas de croissance d'alliages, il faut aussi veiller à assurer une bonne homogénéité par un nombre entier de tour par monocouche. D'autre part, si le gradient de flux présente des irrégularités (notamment une courbure liée à la proximité avec le maximum), cela peut dégrader l'uniformité.

Le positionnement du plateau dans l'axe de la cellule, hors du maximum, permet donc d'obtenir une uniformité correcte. En revanche, cela pénalise le rendement puisqu'une grande partie de la matière se retrouve hors du plateau. Les rendements sont typiquement voisins de 7 à 8%. Il apparaît dès lors qu'une solution passe par un compromis entre rendement et uniformité. En translatant le plateau vers la cellule et le maximum de flux, on augmente le rendement, mais au détriment de l'uniformité. A l'inverse, l'éloignement du plateau pénalise le rendement mais permet d'améliorer l'uniformité ou d'élargir la zone d'uniformité.

Les cellules coniques ont pour caractéristique une forte chute du flux à mesure que la cellule se vide, avec une très bonne uniformité qui reste constante et inférieure à $\pm 1\%$. Cela suppose une élévation constante de la température de la cellule pour le maintien du flux (proche de 65°C pour une baisse de niveau d'environ $1/3$) et une calibration régulière de la vitesse de croissance, pénalisante dans un objectif de cadences élevées.

L'emploi d'un insert sur les cellules cylindriques permet tout d'abord de limiter la chute du flux au cours du vidage de la cellule, voire de l'annuler complètement au centre du plateau. L'insert peut permettre, selon la configuration, de conserver une bonne uniformité, tant que la

cellule est suffisamment remplie. Le flux de la cellule peut alors être comparé à celui d'une cellule conique « virtuelle » dont la source est localisée à l'ouverture de l'insert. En revanche, l'uniformité se dégrade lorsque la cellule se vide en deçà de la moitié de son volume. L'insert « moyen » permet d'obtenir une bonne uniformité pour une cellule au moins à moitié remplie. L'effet de conicité introduit par la présence d'un insert s'estompe progressivement avec le vidage de la cellule. L'insert laissant la plus faible ouverture permet d'obtenir une bonne uniformité tout en conservant une intensité et un profil indépendants du remplissage de la cellule, mais le flux obtenu est alors beaucoup plus faible que celui d'une cellule cylindrique standard.

Une importante marge de progression se situe au niveau du rendement. Environ 7 à 8% seulement du matériau émis par la cellule se retrouve sur le plateau. Augmenter ce rendement suppose de générer un flux plus directif, mais sans pour autant pénaliser l'uniformité. Une piste serait d'utiliser le programme élaboré ici pour étudier et optimiser la forme des inserts afin de mieux focaliser le flux sur la zone du plateau. Des inserts de forme parabolique ou elliptique pourraient par exemple être modélisés.

4. Bibliographie

- [1] J. A.. Curless, J. Vac. Sci. Technol. B 3, 531 (1985).
- [2] T. Yamashita, T. Tomita, T. Sakurai, Jap. J. of Appl. Phys. 26, 1192 (1987).
- [3] S. Adamson, C. O'Carroll, J. F. McGilp, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 487 (1989).
- [4] K. T. Shiralagi, A. M. Krizan, G. N. Maracas, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 65 (1991).
- [5] Z. R. Wasilewski, G. C. Aers, A. J. SpringThorpe, C. J. Miner, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 120 (1991).
- [6] Z. R. Wasilewski, G. C. Aers, A. J. SpringThorpe, C. J. Miner, J. Crystal Growth 111, 70 (1991).
- [7] A. J. SpringThorpe, A. Majeed, C. J. Miner, Z. R. Wasilewski, G. C. Aers, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 3175 (1991).
- [8] G. C. Aers, Z. R. Wasilewski, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 815 (1992).
- [9] R. Venkat, B. Reddy, R. Vijayagopal, H. Cheng, R. Bresnahan, J. Vac. Sci. Technol. B 22, 1549 (2004).
- [10] R. Feres, G. Yablonsky, Chem. Eng. Sci. 59, 1541 (2004).
- [11] S. Adamson, C. O'Carroll, J. F. McGilp, Vacuum 38, 463 (1988).

Conclusion

Jusqu'en 2000, le développement rapide des communications à très haut débit laissait entrevoir une demande croissante de composants à base de phosphore au niveau industriel. Ce contexte porteur a motivé la création du laboratoire commun « P-Taxy » entre RIBER et l'IEMN, afin de promouvoir l'épithaxie par jets moléculaires comme technique de production de masse face à la sérieuse concurrence du dépôt chimique en phase vapeur.

Les activités du laboratoire commun ont cependant démarré au moment de la crise liée à l'éclatement de la bulle Internet qui avait provoqué une croissance exagérément rapide des industries de la micro et de l'optoélectronique. Malgré ce changement de contexte, les activités ont débuté avec le même objectif. Mais la crise a finalement entraîné un ralentissement des activités du laboratoire « P-Taxy ». Il est clair que ce contexte a joué dans l'évolution du travail présenté ici.

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à étudier sur plusieurs points l'aptitude de l'EJM à sources solides pour la réalisation d'hétérostructures comprenant du phosphore dans un bâti d'épithaxie de grande capacité.

Nous avons tout d'abord étudié la réalisation d'interfaces phosphures sur arséniures ; l'effet mémoire de l'arsenic était une question sérieuse dans le cas d'un bâti de grand volume. Nous avons pour cela réalisé la croissance de structures de type HEMT, particulièrement sensibles à la qualité de l'interface entre le canal et la barrière. Les résultats obtenus sur la structure GaInP/InGaAs/GaAs sont identiques à ceux obtenus auparavant sur un bâti d'EJM de recherche à sources gazeuses. Une autre structure de type GaInP/GaAs, particulièrement sensible à l'interface, a été mise au point tout spécialement pour cette étude. La fonction d'onde étant localisée très près de l'interface, une forte rugosité pénalise la mobilité de la structure. Les variations des paramètres de commutation des éléments V (temps d'arrêt de croissance) ont mis en évidence le faible effet mémoire d'arsenic dans le bâti. Des interfaces de bonne qualité peuvent être obtenues avec des arrêts très courts voire nuls. La qualité des interfaces a par ailleurs été confirmée par la réalisation d'une structure laser à 1,55 μm .

La cohabitation de l'arsenic et du phosphore ne pose donc pas de problèmes dans le cas d'interfaces As-P. Quelques difficultés ont cependant été rencontrées en ce qui concerne la reproductibilité des flux d'éléments V.

Nous avons ensuite abordé le dopage de l'InGaAs au carbone au moyen d'une source de CBr₄. L'objectif est de réaliser un dopage élevé de la base des transistors bipolaires à hétérojonction, en minimisant la diffusion des dopants, celle du carbone étant connue pour être plus limitée que celle du béryllium. Des niveaux de dopage s'étendant sur 3 décades ont pu être obtenus, avec un maximum de $1,3 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$. Les propriétés électriques de ces couches sont à l'état de l'art. Les diodes correspondant à la jonction émetteur-base d'un TBH présentent une caractéristique I(V) proche de l'idéalité et révèlent une diffusion très limitée des atomes de carbone de la base vers l'émetteur (sur environ 15 Å). Ces résultats sont prometteurs en vue de la réalisation ultérieure de TBH.

Nous nous sommes enfin préoccupés de l'uniformité et de la stabilité du flux de différents types de cellules d'EJM dans le cas d'un bâti de dimension industrielle par des simulations Monte-Carlo.

Etant donné que l'axe de la cellule est incliné par rapport à la normale au plateau, le maximum du flux se trouve décalé par rapport à cet axe. Si le plateau est positionné dans l'axe, il ne reçoit qu'environ 7 à 8% du matériau émis par la cellule et se trouve sur une zone où le gradient de flux est constant ; la rotation permet alors d'obtenir un flux suffisamment uniforme. Notre outil de simulation permet de retrouver un certain nombre de caractéristiques connues pour les cellules coniques : l'uniformité est très bonne avec des variations inférieures à +/- 1% sur l'ensemble du plateau ; en revanche, le flux chute sévèrement lorsque le niveau de la cellule diminue. Pour les cellules cylindriques, la stabilité du flux avec l'évolution du remplissage de la cellule est meilleure, mais l'uniformité se dégrade.

Nous avons ensuite étudié le comportement des cellules cylindriques à insert. L'ajout d'un insert permet de réduire voire d'annuler les variations d'intensité en fonction du remplissage de la cellule. L'effet de conicité introduit par l'insert joue principalement pour les forts niveaux de remplissage en améliorant l'uniformité à des niveaux comparables à ceux de cellules coniques. En revanche, pour des cellules dont le remplissage est inférieur à la moitié, l'uniformité se dégrade.

Le programme réalisé ici, utilisé dans une configuration particulière, peut aussi être employé dans un cadre beaucoup plus général que celui de la présente étude. Il peut servir d'outil à des investigations sur d'autres configurations et d'autres types de cellule. Il pourrait être adapté

afin de modéliser des cellules comportant une partie froide, en modulant la probabilité de réémission des particules sur la paroi. Il pourrait encore contribuer à étudier d'autres formes d'insert, plus focalisantes, permettant une progression du rendement, actuellement faible, tout en maintenant l'uniformité.

Annexe : présentation du programme de calculs des flux

Cette annexe se propose de détailler l'algorithme du programme que nous avons développé et utilisé pour les calculs de distribution du flux de cellules d'EJM, dans le troisième chapitre.

Le programme proprement dit a été codé en Fortran 90 et exécuté sur station de travail.

Les paramètres sont rappelés dans le tableau A-1 ; ils sont illustrés par les figures III-1, III-2 et III-3. L'organigramme est donné en figure III-6.

Notation	Définition	Unité
fr	Facteur de forme : 0 = cylindre – 1 = cône	Ø
rc	Rayon nominal de la cellule	longueur
hc	Hauteur de la cellule	longueur
γ	Angle d'inclinaison de la paroi par rapport à l'axe de la cellule	angle
α_c	Angle d'inclinaison de la cellule par rapport à la verticale	angle
niv	Remplissage de la cellule, pris en fraction sur l'axe de la cellule	Ø
ins	Facteur d'insert : 0 = pas d'insert – 1 = insert	Ø
li	Longueur de l'insert	longueur
α_i	Angle entre l'insert et la paroi	angle
hi	Hauteur de l'insert	longueur
ri	Rayon d'ouverture de l'insert	longueur
dcp	Distance cellule – plateau	longueur
rp	Rayon du plateau	longueur
δ	Décalage de l'axe de la cellule par rapport au centre du plateau	longueur
pas	Pas d'incrément de la trajectoire des particules	longueur
N	Nombre maximum de particules considérées	Ø
drp	Largeur d'un élément de surface du plateau	longueur

Tableau A-1 : Liste des paramètres du calcul

Rappelons enfin que rd désigne un nombre aléatoire généré avec une densité de probabilité uniforme entre 0 et 1. Chaque mention à rd signifie un nouveau tirage d'un nombre aléatoire (ces nombres aléatoires sont donc à « usage unique »).

A. Point de départ de la particule sur la source

On commence par prendre un point aléatoirement sur la source ; la source correspond à l'intersection du plan de la source ($z = -dcp - hc \cdot (1 - niv) + x \cdot \tan(\alpha_c)$) avec le volume de la cellule. La forme générale de la source est une ellipse, ce qui rend délicat le choix aléatoire d'un point sur cette surface.

La solution retenue consiste à choisir des coordonnées sur un carré de côté $2 \cdot rc$, les abscisse et ordonnée étant obligatoirement compris entre $-rc$ et $+rc$. On peut en déduire les coordonnées du point correspondant sur le plan de la source. Le point obtenu se situe sur un rectangle dans le cas d'une source inclinée. Un test permet d'éliminer les points situés non situés sur la source (en dehors de la cellule) et dans ce cas de tirer un nouveau point.

Les abscisse et ordonnée sont choisis selon :

$$\begin{cases} x_s = rc \cdot (2 \cdot rd - 1) \\ y_s = rc \cdot (2 \cdot rd - 1) \end{cases}$$

Le point de coordonnées :

$$\overrightarrow{pos} = \begin{cases} x = x_s \\ y = y_s \\ z = x_s \cdot \tan(\alpha_c) - dcp - hc \cdot (1 - niv) \end{cases}$$

est alors, par construction, sur le plan de source. On teste ensuite son appartenance au volume de la cellule. Tant qu'il n'est pas inclus dans ce volume, c'est-à-dire, tant que :

$$x_s^2 + y_s^2 \geq rc^2 \cdot \left(1 - fr + fr \cdot \left(niv + \frac{x_s \cdot \tan(\alpha_c)}{hc} \right)^2 \right) \text{ ou } x_s \cdot \tan(\alpha_c) < -hc \cdot niv$$

on reprend un nouveau couple (x_s, y_s) jusqu'à ce qu'il satisfasse aux conditions énoncées.

La première condition élimine les points dont le rayon est trop élevé compte-tenu de leur cote, sachant que le rayon de la cellule à une hauteur donnée vaut constamment rc pour un cylindre

mais il est de $rc \cdot \left(niv + \frac{x_s \cdot \tan(\alpha_c)}{hc} \right)$ pour un cône. La deuxième condition élimine les points

situés trop bas, précaution utile uniquement pour une cellule cylindrique inclinée très peu remplie (dont on pourrait voir le fond).

Une fois la position déterminée, il reste à fixer la direction au moyen d'un angle azimutal φ et d'un angle polaire θ respectant la distribution cosinus, comme expliqué en partie III.1.C.

$$\begin{cases} \theta = \text{Arc cos}(\sqrt{rd}) \\ \varphi = 2 \cdot \pi \cdot rd \end{cases}$$

Le vecteur vitesse, unitaire, donnant la direction de la particule, vaut :

$$\vec{vit} = \begin{cases} v_x = \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\alpha_c) - \cos(\theta) \cdot \sin(\alpha_c) \\ v_y = \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \\ v_z = \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\alpha_c) + \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_c) \end{cases}$$

Le détail de ce calcul sera expliqué plus loin.

On précise que la particule se trouve au départ en zone 0.

On peut alors débiter le suivi de la trajectoire.

B. Trajectoire dans la cellule

La sortie de la cellule se fait lorsque la cote dépasse la valeur $-dcp$. Tant que la particule se trouve dans la cellule ($z < -dcp$), on incrémente la position par le produit de la vitesse et du pas ($\vec{pos} = \vec{pos} + pas \cdot \vec{vit}$; la distance parcourue correspond à la longueur du pas).

Puis on effectue les tests suivants :

- si $z \geq -dcp$, la particule sort de la cellule par le haut :
 - s'il y a un insert et que la particule se trouvait en zone 0, elle n'a pas pu sortir mais elle est interceptée par l'insert ; elle est alors réémise par l'insert intérieur : on revient en arrière de la longueur d'un pas pour revenir dans la cellule ($\vec{pos} = \vec{pos} - pas \cdot \vec{vit}$), on prend un nouveau couple (θ, φ) comme précédemment et on donne la nouvelle direction, dont le calcul est détaillé plus loin :

$$\vec{vit} = \begin{cases} v_x = \frac{x \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_i) - x \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha_i) + y \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_y = \frac{y \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_i) - y \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha_i) - x \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_z = -\cos(\theta) \cdot \sin(\alpha_i) - \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\alpha_i) \end{cases}$$

- sinon, elle est bien sortie de la cellule et la boucle va s'achever normalement pour passer à la trajectoire dans le bâti
- sinon, si la particule revient à la source, soit si $z < -dcp - hc \cdot (1 - niv) + x \cdot \tan(\alpha_c)$, alors on incrémente le compteur 'retour', on force la sortie de la boucle et on peut passer à la particule suivante
- sinon, on effectue les tests suivants :

- si on passe de la zone 0 à la zone 1 (pour une cellule à insert uniquement), soit si

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{zone} = 0 \\ z \geq -dcp - hi \\ x^2 + y^2 \leq \left(rc - \frac{(rc - ri) \cdot (-dcp - z)}{hi} \right)^2 \end{array} \right.$$

- si $v_z \leq 0$, il ne peut s'agir que d'une réémission sur l'insert intérieur (la particule ne peut réellement passer en zone 1 qu'avec une vitesse orientée vers le haut) ; on revient en arrière d'un pas ($\overrightarrow{pos} = \overrightarrow{pos} - pas \cdot \overrightarrow{vit}$), on prend un nouveau couple (θ, φ) et on donne la nouvelle direction :

$$\overrightarrow{vit} = \begin{cases} v_x = \frac{x \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_i) - x \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha_i) + y \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_y = \frac{y \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_i) - y \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha_i) - x \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_z = -\cos(\theta) \cdot \sin(\alpha_i) - \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\alpha_i) \end{cases}$$

- sinon ($v_z > 0$) :

- soit la trajectoire passe par l'ouverture de l'insert et on a un changement de zone effectif :

$$\text{si } \left(x - v_x \cdot \frac{z + dcp + hi}{v_z} \right)^2 + \left(y - v_y \cdot \frac{z + dcp + hi}{v_z} \right)^2 \leq ri^2 \text{ alors zone} = 1$$

- soit il y a réémission sur l'insert intérieur et on effectue les calculs énoncés auparavant

- si on passe de la zone 1 à la zone 0 (cellule à insert uniquement), soit si

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{zone} = 1 \\ z \leq -dcp - hi \\ \text{ou} \\ x^2 + y^2 \geq \left(rc - \frac{(rc - ri) \cdot (-dcp - z)}{hi} \right)^2 \end{array} \right.$$

- si $v_z \geq 0$, il ne peut s'agir que d'une réémission sur l'insert extérieur (la particule ne peut repasser en zone 0 qu'avec une vitesse orientée vers le bas) ; on revient en arrière d'un pas, on prend un nouveau couple (θ, φ) et on donne la nouvelle direction :

$$\vec{vit} = \begin{cases} v_x = \frac{-x \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_i) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha_i) - y \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_y = \frac{-y \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_i) + y \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha_i) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_z = \cos(\theta) \cdot \sin(\alpha_i) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\alpha_i) \end{cases}$$

➤ sinon ($v_z < 0$) :

- soit la trajectoire passe par l'ouverture de l'insert et on a un changement de zone effectif :

$$\text{si } \left(x - v_x \cdot \frac{z + dcp + hi}{v_z} \right)^2 + \left(y - v_y \cdot \frac{z + dcp + hi}{v_z} \right)^2 \leq ri^2 \text{ alors zone} = 0$$

- soit il y a réémission sur l'insert extérieur et on effectue les calculs énoncés auparavant

- si on rencontre une paroi, soit si $x^2 + y^2 > rc^2 \cdot \left(1 + fr \cdot \frac{dcp + z}{hc} \right)^2$ (puisque le rayon de la cellule à une cote z donnée vaut rc pour un cylindre et $rc \cdot \left(\frac{z - (-dcp - hc)}{hc} \right) = rc \cdot \left(1 + \frac{z + dcp}{hc} \right)$ pour un cône), on revient en arrière d'un demi-pas (pour se trouver au plus près possible du point de réémission) et on redonne à la particule une nouvelle orientation en prenant un couple (θ, φ) , ce qui correspond à une réémission à partir de la paroi ; la nouvelle vitesse est alors :

$$\vec{vit} = \begin{cases} v_x = \frac{-x \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\gamma) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\gamma) - y \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_y = \frac{-y \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\gamma) + y \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\gamma) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ v_z = \cos(\theta) \cdot \sin(\gamma) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\gamma) \end{cases}$$

Lorsque tous les tests sont effectués, on peut redémarrer la boucle 'tant que $z < -dcp$ '.

C. Trajectoire dans le bâti

Lorsque la boucle s'achève, cela indique que la particule est sortie de la cellule ou qu'elle est retournée à la source. Seul le premier cas nous intéresse ici. Si $z \geq -dcp$, on passe donc à l'étude de la trajectoire dans le bâti.

On veut trouver l'intersection de la trajectoire de la particule avec le plan du plateau. Les équations en sont respectivement :

$$\begin{cases} \frac{x-x_C}{v_X} = \frac{y-y_C}{v_Y} = \frac{z-z_C}{v_Z} \\ z = x \cdot \tan(\alpha_C) \end{cases}$$

où (x_C, y_C, z_C) les coordonnées de la particule à la sortie de la cellule.

On peut noter que la trajectoire ne coupera pas le plan du plateau si et seulement si les directions sont les mêmes, à savoir si $v_Z = v_X \cdot \tan(\alpha_C)$. Dans ce cas, on peut directement considérer la particule comme perdue et incrémenter le compteur 'perte'.

Sinon, les coordonnées du point d'intersection sont :

$$\begin{cases} x_P = \frac{x_C \cdot v_Z - z_C \cdot v_X}{v_Z - v_X \cdot \tan(\alpha_C)} \\ y_P = y_C + v_Y \cdot \frac{x_C \cdot \tan(\alpha_C) - z_C}{v_Z - v_X \cdot \tan(\alpha_C)} \\ z_P = \frac{x_C \cdot v_Z - z_C \cdot v_X}{v_Z - v_X \cdot \tan(\alpha_C)} \cdot \tan(\alpha_C) \end{cases}$$

Ce point d'intersection se trouve sur le plateau si $\left(\frac{x_P}{\cos(\alpha_C)} + \delta \right)^2 + y_P^2 \leq rp^2$. Dans ce cas,

on incrémente le compteur 'gain'. On va incrémenter la $j^{\text{ème}}$ ligne et $k^{\text{ème}}$ colonne du tableau 'fluxf' (répertoriant les particules en fonction de leur point d'impact sur la grille), avec :

$$\begin{cases} j = \text{arrondi}_{\text{defaut}} \left(\frac{\frac{x_P}{\cos(\alpha_C)} + \delta + rp}{drp} \right) + 1 \\ k = \text{arrondi}_{\text{defaut}} \left(\frac{y_P + rp}{drp} \right) + 1 \end{cases}$$

On incrémente aussi la $m^{\text{ème}}$ ligne du tableau 'fluxp' (répertoriant les particules selon le rayon de leur point d'impact), avec :

$$m = \text{arrondi}_{\text{defaut}} \left(\frac{\sqrt{\left(\frac{x_p}{\cos(\alpha_c)} + \delta \right)^2 + y_p^2}}{drp} \right) + 1$$

Sinon, on incrémente le compteur 'perte'. On peut alors démarrer une nouvelle trajectoire.

D. Calcul des directions

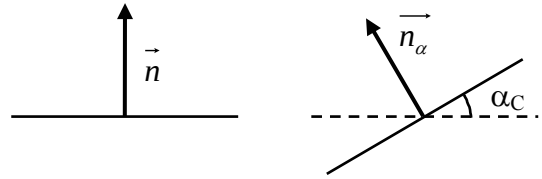
Nous allons à présent détailler le calcul du vecteur vitesse donnant la direction d'une particule à son départ ou lors d'une réémission. Connaissant le point d'émission, on veut déterminer le vecteur normé orienté selon (θ, φ) par rapport à la normale à la surface. Pour cela, on se base sur un cas basique et on généralise ensuite en utilisant des matrices de rotation.

Considérons un point sur la source dans le cas d'une cellule verticale. Le vecteur normal et le vecteur vitesse ont pour coordonnées respectives :

$$\vec{n} = \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 1 \end{cases} \text{ et } \vec{v} = \begin{cases} \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{cases}$$

Si la surface est inclinée d'un angle α_c , cela revient à effectuer une rotation selon un axe parallèle à Oy passant par le point considéré. La matrice correspondante est :

$$R_\alpha = \begin{bmatrix} \cos(\alpha_c) & 0 & -\sin(\alpha_c) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\alpha_c) & 0 & \cos(\alpha_c) \end{bmatrix}$$



On peut donc en déduire les nouveaux vecteurs :

$$\vec{n}_\alpha = R_\alpha \times \vec{n} = \begin{cases} -\sin(\alpha_c) \\ 0 \\ \cos(\alpha_c) \end{cases} \text{ et } \vec{v}_\alpha = R_\alpha \times \vec{v} = \begin{cases} \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\alpha_c) - \cos(\theta) \cdot \sin(\alpha_c) \\ \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \\ \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\alpha_c) + \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha_c) \end{cases}$$

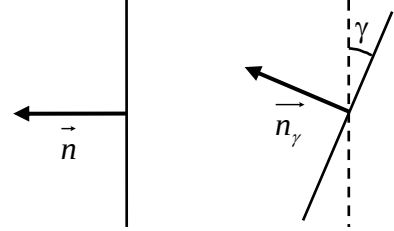
Considérons à présent un point sur une paroi de la cellule.

Si on prend le point de coordonnées $(rc, 0, z)$, on a :

$$\vec{n} = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ 0 \end{cases} \text{ et } : \vec{v} = \begin{cases} -\cos(\theta) \\ \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \end{cases}$$

Pour tenir compte de l'éventuelle inclinaison γ de la paroi (qui correspond à α_i pour l'insert), on effectue une rotation d'angle γ selon l'axe Oy, de matrice :

$$R_\gamma = \begin{bmatrix} \cos(\gamma) & 0 & \sin(\gamma) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\gamma) & 0 & \cos(\gamma) \end{bmatrix}$$

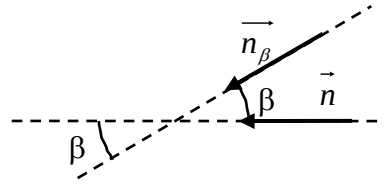


On en déduit :

$$\vec{n}_\gamma = R_\gamma \times \vec{n} = \begin{cases} -\cos(\gamma) \\ 0 \\ \sin(\gamma) \end{cases} \text{ et } \vec{v}_\gamma = R_\gamma \times \vec{v} = \begin{cases} -\cos(\theta) \cdot \cos(\gamma) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\gamma) \\ \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \\ \cos(\theta) \cdot \sin(\gamma) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\gamma) \end{cases}$$

Pour généraliser à un point quelconque de coordonnées $(x = rc \cdot \cos(\beta), y = rc \cdot \sin(\beta), z)$, on effectue une rotation d'angle β et selon l'axe Oz, dont la matrice est :

$$R_\beta = \begin{bmatrix} \cos(\beta) & -\sin(\beta) & 0 \\ \sin(\beta) & \cos(\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



Donc :

$$\vec{n}_{\gamma\beta} = R_\beta \times R_\gamma \times \vec{n} = \begin{cases} -\cos(\beta) \cdot \cos(\gamma) \\ -\sin(\beta) \cdot \cos(\gamma) \\ \sin(\gamma) \end{cases}$$

et :

$$\vec{v}_{\gamma\beta} = R_\beta \times R_\gamma \times \vec{v} = \begin{cases} -\cos(\theta) \cdot \cos(\beta) \cdot \cos(\gamma) - \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\beta) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\beta) \cdot \sin(\gamma) \\ -\cos(\theta) \cdot \sin(\beta) \cdot \cos(\gamma) + \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\beta) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\beta) \cdot \sin(\gamma) \\ \cos(\theta) \cdot \sin(\gamma) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\gamma) \end{cases}$$

Or, β est défini par :

$$\begin{cases} \cos(\beta) = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \sin(\beta) = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \end{cases}$$

Il vient :

$$\vec{v}_{\gamma\beta} = \begin{pmatrix} \frac{-x \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\gamma) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\gamma) - y \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \frac{-y \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\gamma) + y \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\gamma) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \cos(\theta) \cdot \sin(\gamma) + \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\gamma) \end{pmatrix}$$

Cette formule est générale, et s'applique directement pour la paroi d'une cellule conique. Pour une réémission sur un insert, on prend $\gamma = \alpha_i$ (pour la face intérieure, il faut prendre l'opposé de ce vecteur).

Pour la paroi d'une cellule cylindrique, on prend $\gamma = 0$, ce qui donne :

$$\vec{v}_{\beta} = \begin{pmatrix} -\cos(\theta) \cdot \cos(\beta) - \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\beta) \\ -\cos(\theta) \cdot \sin(\beta) + \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\beta) \\ \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-x \cdot \cos(\theta) - y \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \frac{-y \cdot \cos(\theta) + x \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \end{pmatrix}$$

On a effectué la rotation d'angle γ en premier ; la rotation d'angle β se fait ensuite toujours selon l'axe Oz (vertical). Si on avait choisi de faire la rotation d'angle β en premier, la rotation d'angle γ aurait ensuite dû se faire selon un axe incliné de β par rapport à l'axe Oy, ce qui aurait modifié la matrice de rotation et compliqué le calcul.

Résumé : La montée en fréquence des composants renforce l'intérêt pour les semi-conducteurs phosphorés. Le développement des cellules à source solide de phosphore avec vanne et craqueur permet d'envisager des perspectives industrielles pour l'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM), face à la concurrence du dépôt chimique en phase vapeur. C'est l'objectif du laboratoire commun P-Taxy entre Riber et l'IEMN, au sein duquel s'est déroulée cette thèse.

Plusieurs aspects de l'EJM de composés phosphorés ont été étudiés dans un bâti de grand volume. Les interfaces phosphures sur arséniures ont été caractérisées au moyen d'une structure HEMT sensible à la qualité de l'interface. Les propriétés électriques de ces structures sont comparables à celles mesurées sur des couches élaborées dans un bâti d'EJM de recherche. L'effet mémoire du bâti est faible, et des interfaces de bonne qualité peuvent être obtenues pour des arrêts de croissance courts voire nuls. Le fort dopage « p » de l'InGaAs, point important de la réalisation des transistors bipolaires à hétérojonction, a été réalisé au moyen d'une source de CBr₄. La diffusion des dopants est faible et la jonction p-n obtenue est proche de l'idéalité.

Les flux de cellules d'EJM ont été modélisés par la méthode de Monte Carlo. Les cellules coniques permettent d'obtenir une bonne uniformité avec des variations inférieures à +/- 1% sur l'ensemble du plateau porte-substrats mais souffrent d'une chute rapide du flux lorsque le remplissage diminue. Les cellules cylindriques munies d'un insert permettent d'atteindre une bonne stabilité du flux en intensité mais le flux devient plus directif à mesure que le niveau baisse.

Mots clés : Epitaxie par Jets Moléculaires à grande échelle Interfaces As-P
Semi-conducteurs phosphorés Dopage carbone
Simulation Monte-Carlo de flux de cellules d'EJM

Summary : The increase of the components frequencies strengthens the interest for phosphorus containing semiconductors. The development of phosphorus solid sources with valve and cracker enables to consider industrial prospects for Molecular Beam Epitaxy (MBE), which is competed by chemical vapour deposition. It is the objective of the joint laboratory "P-Taxy" between Riber and IEMN, in which this work has been prepared.

Several aspects of MBE of phosphides have been studied in a large volume reactor. Phosphide on arsenide interfaces have been characterized by the mean of an interface sensitive HEMT structure. Electrical properties are comparable to those measured on structures realized in a research MBE system. Arsenic memory effect is low, and good quality interfaces are achieved for short or even no growth interruption. Heavily "p" doped InGaAs layers, crucial point for Heterojunction Bipolar Transistors, have been grown by the means of a CBr₄ source. Carbon diffusion is low and p-n junction is nearly ideal.

MBE cell fluxes have been modeled by Monte-Carlo method. Conical cells lead to a good uniformity with variations less than +/- 1% across the platen but suffer from a strong flux decrease when the cell empties. Cylindrical cells with a conical insert enable to achieve good intensity stability but flux becomes more directive when the filling decreases.

Key words : Large scale Molecular Beam Epitaxy As-P interfaces
Phosphorus containing semiconductor compounds Carbon doping
Monte-Carlo flux simulation of MBE cells