HAL
open science

Hétérostructures Antimoniures/Arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge

Charles Renard

To cite this version:

Charles Renard. Hétérostructures Antimoniures/Arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2005. Français. NNT : . tel-00124336v3

HAL Id: tel-00124336

https://theses.hal.science/tel-00124336v3

Submitted on 11 Apr 2007

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VII

Spécialité :
Sciences des Matériaux

Présentée par
Charles Renard

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VII

Sujet de la thèse :

Hétérostructures antimoniures/arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge

Soutenue le : 30 Septembre 2005
Devant le jury composé de :

V. BERGER	
J. C. HARMAND	Rapporteur
X. MARCADET	
F. MOLLOT	Rapporteur
D. RONDI	
E. TOURNIE	

Alcatel Thales III-V Lab
Thales Research and Technology
Palaiseau, France

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VII

Spécialité :
Sciences des Matériaux

Présentée par
Charles Renard

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VII

Sujet de la thèse :

Hétérostructures antimoniures/arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge

Soutenue le : 30 Septembre 2005
Devant le jury composé de :

V. BERGER	
J. C. HARMAND	Rapporteur
X. MARCADET	
F. MOLLOT	Rapporteur
D. RONDI	
E. TOURNIE	

Alcatel Thales III-V Lab
Thales Research and Technology
Palaiseau, France

REMERCIEMENTS

Ce travail a débuté à Thales Research and Technology (TRT) France en mars 2002 et s'est terminé en septembre 2005 à Alcatel-Thales III-V Lab, plus précisément au sein du laboratoire Hétérostructures pour les Applications Optroniques.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Mr Jean-Christophe Harmand et Mr Francis Mollot d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, à Mr Vincent Berger d'avoir présidé mon jury et à Mr Daniel Rondi d'avoir fait partie de mon jury et d'avoir jugé mon travail.
Je voudrais également adresser un grand merci à Eric Tournié du Centre d'Electronique et de Micro-optoélectronique de Montpellier (CEM2) d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse. J'ai eu beaucoup de plaisir à discuter avec lui de l'avancée de mes travaux et de bénéficier de ses conseils et de ses encouragements.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Bruno Gérard et à Xavier Marcadet qui m'ont proposés ce sujet de thèse. Merci à Xavier Marcadet qui m'a encadré quotidiennement durant ces trois années. Sa grande expérience dans l'épitaxie par jets moléculaires, la caractérisation des matériaux et le domaine des composants à semi-conducteurs m'a toujours éclairé dans mon travail de recherche. Ces remerciements vont également à Jean Massies dont je garde un excellent souvenir de nos nombreuses discussions tout au long de la thèse. Et je voudrais dire le privilège pour un thésard en épitaxie de travailler avec un aussi grand nom de la croissance, tout en profitant de sa constante bonne humeur.

Pour ce qui est du travail effectué sur les caractérisations structurales, mes remerciements vont au Laboratoire d'Analyses Physiques Avancées de TRT. Dans ce laboratoire, chaque technique de caractérisation est entre les mains d'expert. J'ai ainsi pu profiter de l'expertise de Renato Bisaro, Pierre Galtier, Olivier Durand, et Claude Grattepain. Une grande partie des résultats présentés dans ce manuscrit leur revient. Qu'ils en soient tous remerciés, et cela d'autant plus que la caractérisation des hétérostructures antimoniures/arséniure ne s'est pas faite sans rencontrer de problèmes.

Enfin, les différents volets de ma thèse ont été mis en valeur par la réalisation de lasers à cascade quantique InAs/AlSb et de structures électroluminescentes GaInAs/AlAsSb. Pour ce faire je remercie l'équipe des lasers à cascade quantique de TRT, du pôle MPQ de

l'Université Paris 7 et du CEM2 pour leurs dessins, la réalisation des étapes technologiques et la caractérisation de ces structures… et de m'avoir donné l'honneur de les épitaxier !

Un grand merci aux techniciens de l'équipe d'épitaxie par jets moléculaires, Jacky Croizier, Bann Sambath, et Agnès Coulibaly, pour l'aide qu'ils m'ont apportée au quotidien dans la réalisation des hétérostructures semiconductrices, et aux autres membres du laboratoire Hétérostructures pour les Applications Optroniques.

Durant ces trois années j'ai eu la chance de partager mon bureau avec Francois-Julien Vermersch, mon frère de thèse. Sa bonne humeur communicative, notre complicité, et sa confiance dans l'avenir ont constitué un grand soutien pour moi tout au long de ces trois années.

Enfin, je voudrais remercier tous les autres thésards et collègues : Sophie-Charlotte Auzanneau, Jean-Yves Bengloan, Sukhdeep Dhillon, Shailendra Bansropun, Cyrille Becker, Aurore Gomez, Michel Garcia, Nicolas Michel, Carlo Sirtori, Hideaki Page, Jean Luc Reverchon, Matthieu Carras, Laure Gendron, Gabrielle Marre, et Valentin Ortiz. Un merci tout particulier à Michèle Paillot et Chantal Lermenier pour leur aide administrative au quotidien et leurs cafés qui m'ont aidé lors de la rédaction.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille pour son soutien tout au long de ce travail, et surtout Laurence pour sa patience et sa compréhension.

A tous, un grand merci.

Introduction 1

1. CHAPITRE I : Etat de l'art et problématique 7

1.1. Intérêt des émetteurs et détecteurs fonctionnant dans l'infrarouge 8

1.2. Les matériaux disponibles 10

1.3. Structures mixtes antimoniures/arséniures 11

1.4. Etat de l'art des lasers moyen infrarouge (MIR) 14

1.4.1. Diodes lasers à puits quantiques 14

1.4.1.1. Principes des lasers interbandes 14

1.4.1.2. Etat de l'art des lasers interbandes 16

1.4.2. Lasers à cascade quantique 17

1.4.3. Lasers interbandes à cascade 19

1.5. La détection quantique antimoniure dans la bande 3-5 µm 20

1.5.1. InSb 21

1.5.2. InAsSb 22

1.5.3. Les superréseaux $Ga_xIn_{1-x}Sb/InAs$ 23

1.5.4. Les détecteurs à cascade quantiques 23

1.6. Contraintes matériaux et problématique 25

1.7. Conclusion 26

2. CHAPITRE II : Contrôle de la croissance en EJM des matériaux mixtes antimoniures/arséniures 31

2.1. Contrôle des paramètres de croissance 32

2.1.1. Caractéristiques du système utilisé 32

2.1.1.1. *Cellules d'évaporation* 32

2.1.1.2. *Contrôle en temps réel de la croissance* 36

2.1.2. Calibrage des éléments V 38

2.1.2.1. Mécanisme d'incorporation des éléments V 38

2.1.2.2. *Méthodologies de calibrage* 40

2.1.3. Désoxydation thermique des substrats InAs, GaSb et InP 46

2.2. Méthodologie pour l'analyse par HRXRD des structures périodiques 47

2.2.1. Méthode de dépouillement standard pour les SR III_AIII_BV/III_BV : exemple des SR arséniures 48

2.2.2. Cas particulier des SR III_AV_A/III_BV_B : exemple des superréseaux antimoniure/arséniure 49

2.2.3. Double SR pour le calibrage 54

2.3. Conclusion 56

3. CHAPITRE III : Limite pseudomorphique des hétérostructures antimoniures/arséniures 59

3.1. Epaisseur critique 60

3.2. Limite pseudomorphique dans les hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs 65

3.2.1. Lasers à cascade quantique InAs/AlSb sur GaSb et InAs 65

3.2.1.1. Substrat GaSb 66

3.2.1.2. Substrat InAs 67

3.2.2. SR antimoniures/arséniures pour la détection dans la fenêtre 3-5 µm 69

3.2.2.1. Détecteur Interbande à Cascade (DIC) 69

3.2.2.2. Superréseaux GaSb/InAs pour la détection 69

3.3. Limite pseudomorphique dans les structures IIIV_aV_b 70

3.3.1. Lasers à cascade quantique GaInAs/AlAsSb sur InP 70
3.3.2. Détecteur InAsSb sur GaSb 71

3.4. Conclusion 74

4. CHAPITRE IV : Hétérostructures d'alliages IIIV_aV_b 77

4.1. Incorporation des éléments V : problématique et méthode expérimentale 78
4.1.1. La lacune de miscibilité des systèmes AlGaAsSb et InAsSb 78
4.1.2. Détermination de la composition en élément V de la phase solide 82

4.2. Structures AlAsSb/GaInAs à cascade quantique sur substrat InP 83
4.2.1. EJM des hétérostructures d'alliages IIIV_aV_b 83
4.2.1.1. Croissance des alliages (Ga,Al)AsSb et des superréseaux GaInAs/AlAsSb 83
4.2.1.2. Résultats expérimentaux pour les couches épaisses 85
4.2.1.3. Résultats expérimentaux pour les SR GaInAs/AlAsSb 94
4.2.1.4. Incorporation des éléments V : modèle thermodynamique et discussion 106
4.2.2. Structures électroluminescentes à cascade quantique GaInAs/AlAsSb: résultats 113

4.3. Croissance de couches épaisses InAsSb sur substrat GaSb pour la détection IR 118
4.3.1. Incorporation de Sb dans InAsSb : résultats et discussion 118
4.3.2. Détecteur photovoltaïque InAsSb à température non-cryogéniques : résultats et discussion 122

4.4. Conclusion 128

5. CHAPITRE V : Hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs 133

5.1. Ségrégation de l'indium aux interfaces AlSb et GaSb sur InAs 134
5.1.1. Croissance des interfaces AlSb/InAs et GaSb/InAs 134
5.1.2. Evidence expérimentale de la ségrégation de l'indium 136
5.1.2.1. Analyse RHEED in situ en temps réel 136
5.1.2.2. Analyse par HRTEM 147
5.1.2.3. Analyse par HRXRD 149
5.1.2.4. Conclusion 153

5.2. Structures et lasers à cascade quantiques : résultats 155

5.3. SR antimoniure/arseniure pour la détection dans la fenêtre 3-5 µm : résultats 168
5.3.1. Superréseaux GaSb/InAs 168
5.3.2. Structure Détectrice Interbandes à Cascade (SDIC) 171

5.4. Conclusion 174

6. Conclusion générale 179

Hétérostructures antimoniures/arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge

Introduction

Depuis la première démonstration il y a quarante ans du laser solide à semiconducteurs, qui a valu à Zhores Alferov le prix Nobel de physique en 2000, les composants à base de semiconducteurs sont l'objet d'un effort considérable de recherche et de développement au plan mondial. Cet effort concerne à la fois les matériaux potentiellement utilisables, l'ingénierie de bandes, la modélisation de l'ensemble du composant, mais aussi la diminution de la taille, l'efficacité et la production de masse de ces composants.

Les progrès réalisés au cours des trente dernières années dans les domaines de la croissance cristalline et de la technologie des semiconducteurs III-V ont permis aux composants optoélectroniques (lasers, détecteurs) fonctionnant dans la bande 0,4-1,8 µm d'être de nos jours des éléments essentiels pour les télécommunications et le stockage des données. Cependant, de nombreuses applications civiles et militaires, telles que les contre-mesures, la détection infrarouge, la spectroscopie moléculaire de polluants atmosphériques et le contrôle des processus industriels, nécessitent le développement de lasers et de détecteurs fonctionnant à plus grande longueur d'onde, notamment dans les fenêtres de transparence atmosphériques (3-5 µm et 8-13 µm).

Depuis les années 90, une forte activité de recherche se développe sur les hétérostructures antimoniures/arséniures motivée par la possibilité d'étendre la gamme d'utilisation des composants optoélectroniques et électroniques par rapport aux autres filières plus classiques (arséniures/phosphures).

Ce travail de thèse a pour objectif de contribuer à la réalisation de différents composants antimoniures/arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge (3-5 µm). Nous proposons de réaliser des lasers à cascade quantique [1] basés sur les hétérostructures InAs/AlSb (sur GaSb et InAs), et GaInAs/AlAsSb (sur InP). Nous souhaitons également étudier la faisabilité de différents détecteurs réalisables en bande II

(3-5 µm), tels que les superréseaux GaSb/InAs, les détecteurs interbandes à cascade GaSb/InAs/AlSb et les détecteurs InAsSb.

L'obtention de lasers semiconducteurs conventionnels pouvant émettre dans la fenêtre 3-5 µm se heurte à des problèmes liés à la physique des matériaux de faible bande interdite. Ainsi, les performances des lasers interbandes à base d'antimoniures (2-5 µm), épitaxiés sur GaSb et développés dans plusieurs laboratoires, sont limitées par les recombinaisons Auger non radiatives dont l'importance augmente avec la longueur d'onde et la température de fonctionnement. Les lasers à cascade quantique à base d'hétérostructures antimoniures/arséniures permettent de surmonter ces difficultés. Dans ce type de lasers, l'émission de photons s'effectue par transition entre les états excités de la bande de conduction. Les deux avantages principaux sont d'une part la possibilité de parcourir une large plage de longueur d'onde en changeant uniquement l'épaisseur des puits et d'autre part de réduire les recombinaisons Auger. Ainsi, l'application du concept de laser à cascade quantique aux hétérostructures mixtes antimoniure/arséniure, qui permettent d'obtenir un grand décalage de bandes de conduction, est une voie très prometteuse pour réaliser des diodes lasers à fort rendement opérant à température ambiante dans la bande 3-5 µm [2].

Les hétérostructures antimoniures/arséniures sont aussi une voie pour répondre aux besoins opérationnels dans le domaine de la détection infrarouge. D'une part, ils permettent la réalisation de détecteurs infrarouges non cryogéniques. En effet, les performances actuelles des détecteurs InSb pour la détection dans la bande 3-5 µm se dégradent avec la température à cause de l'activation thermique des porteurs [3]. Cette caractéristique empêche l'utilisation de ce matériau pour l'imagerie thermique à température ambiante. Il est possible en revanche en utilisant des couches d'InAsSb [4] accordées ou légèrement désaccordées en maille par rapport au substrat de GaSb (augmentation de l'énergie de bande interdite, gamme 3-8 µm) et en optimisant le dessin du composant d'améliorer de façon significative les propriétés de détection entre 3 et 5 µm à température non cryogénique. Cette technologie basée sur la détection quantique pourraient être de plus une alternative aux détecteurs thermiques comme les microbolomètres et les pyroélectriques qui sont fragiles vis-à-vis des contre-mesures optiques et dont l'industrialisation est difficile.
D'autre part, les hétérostructures antimoniures/arséniures présentent aussi un réel potentiel pour l'augmentation des performances et de la température de fonctionnement des détecteurs cryogéniques dans la bande 3-5µm. Il est par exemple possible de réaliser des

détecteurs à superréseaux GaSb/InAs [5] et des détecteurs interbandes à cascade arséniures/antimoniures [6]. Les superréseaux GaSb/InAs de type II possèdent une grande flexibilité dans leur dessin, ce qui permet d'obtenir des transitions interbandes sur une très large gamme de longueur d'onde (de 3 à 30 µm). Les détecteurs interbandes à cascade, quant à eux, fonctionnent sans appliquer de champ électrique et n'ont donc pas de courant d'obscurité.

La réalisation de dispositifs émetteurs/détecteurs, tels que ceux que nous venons d'évoquer, est possible en principe en utilisant des hétérostructures mixtes antimoniures/arséniures. Cependant, plusieurs difficultés sont associées à la croissance épitaxiale de ces hétérostructures :

- il existe d'importants désaccords de maille entre les différents matériaux considérés ;
- le contrôle des interfaces mixtes As/Sb est particulièrement délicat ;
- les mécanismes qui règlent la compétition entre l'incorporation des différents éléments V sont difficiles à maîtriser

Ces différents points sont étudiés dans le cadre de ce mémoire divisé en cinq chapitres. L'objectif est à la fois de déterminer les contraintes matériaux existant sur le dessin des composants et la pertinence de ces hétérostructures pour les applications envisagées.

Le chapitre I présente brièvement le système des matériaux mixtes antimoniures/arséniures et dresse un état de l'art des lasers à puits quantiques, des lasers à cascade quantique et des lasers interbandes à cascade, fonctionnant dans la gamme de longueur d'onde 3-5 µm qui nous intéresse plus particulièrement ici. Nous présentons aussi les différents détecteurs à base d'antimoniure réalisables dans la bande II.
Ce chapitre se conclut par un bilan des problématiques liées à la réalisation de ces différentes hétérostructures antimoniures/arséniures.

Le chapitre II passe en revue l'ensemble des techniques et des méthodes permettant d'obtenir et de contrôler la croissance des hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs et des alliages (Al,Ga,In)AsSb. Nous décrivons ensuite les procédures fines de calibrage utilisées pour assurer la fiabilité et la reproductibilité de nos résultats. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons la méthode la plus adaptée pour déterminer l'ensemble des paramètres structuraux des différentes hétérostructures étudiées : la diffraction de rayons-X en mode haute résolution (HRXRD).

Au chapitre III, nous faisons un bref rappel des effets de la contrainte sur les propriétés structurales des couches épitaxiales. Puis, dans le cadre du modèle de Matthews et Blaskeslee, nous évaluons les épaisseurs critiques associées aux différents couples de matériaux nécessaires à la réalisation des composants désirés. Ceci nous permet de définir, suivant le dessin des différents composants, les contraintes additionnelles qu'il est nécessaire d'introduire aux interfaces des hétérostructures afin de minimiser la contrainte totale accumulée.

L'objectif du **chapitre IV** est de déterminer les conditions de croissance permettant la réalisation de lasers à cascade quantique basés sur le système de matériaux AlAsSb/GaInAs épitaxié sur InP et de détecteurs photovoltaïques InAsSb épitaxiés sur GaSb. La plus grande partie de ce chapitre concerne l'étude de l'ensemble des paramètres intervenant dans l'incorporation concurrentielle des deux éléments V (température, vitesse, nature de l'élément III…). En effet, la définition de conditions de croissance *ad hoc* et reproductibles nécessite une connaissance approfondie des phénomènes mis en jeu. Cette étude nous a finalement permis d'obtenir un calibrage rigoureux des conditions de croissance. Ceci est illustré à la fin du chapitre par les premiers résultats composants concernant les diodes électroluminescentes AlAsSb/GaInAs à cascade quantique sur InP et les détecteurs photovoltaïques InAsSb.

Le **chapitre V** présente les conditions de croissances des hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs que nous avons optimisées dans le but de minimiser les échanges des éléments V aux interfaces. La suite du chapitre est consacrée à l'étude de la ségrégation de surface de l'indium dans l'AlSb et le GaSb. Pour ce faire, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisations telles que la diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED), la microscopie électronique en transmission (TEM), et l'HRXRD. Nous avons alors pu montrer qu'une grande partie de la contrainte des hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs est en fait liée à cette ségrégation. La dernière partie du chapitre est consacrée aux résultats composants. Ils concernent les lasers à cascade quantique AlSb/InAs sur InAs, et l'absorption des structures détectrices interbandes à cascade GaSb/AlSb/InAs et des superréseaux GaSb/InAs de type II, première étape vers la réalisation de détecteurs quantiques.

Références :

1. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Quantum Cascade Laser.* Science. **264**, p.553 (1994).
2. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia, C. Sirtori, C. Renard, D. Revin and J. Cockburn, *Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers.* Appl. Phys. Lett. **85**(2), p.167 (2004).
3. R. C. Anton, E. L. Dereniak and J. P. Garcia, *Characteristics of uncooled Indium Antimonide Photoconductors.* Proc. SPIE. **92**, p.2552 (1995).
4. A. Rogalski, *InAsSb Infrared Detectors.* Prog. Quant. Electr. **13**, p.191 (1989).
5. D. L. Smith and C. Mailhiot, *Proposal for strained type II superlattice infrared detectors.* J. Appl. Phys. **62**(6), p.2545 (1987).
6. J. V. Li, R. Q. Yang, C. J. Hill and S. L. Chuang, *Interband cascade detectors with room temperature photovoltaïque operation.* Appl. Phys. Lett. **86**, p.101102 (2005).

1. CHAPITRE I : Etat de l'art et problématique

Les hétérostructures mixtes antimoniures/arséniures présentent un réel potentiel pour la réalisation de lasers et de détecteurs performants aux longueurs d'onde 3-5 µm et 8-12 µm des fenêtres atmosphériques. Motivé par les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge, l'objectif de ce travail de thèse est la réalisation d'hétérostructures antimoniures/arséniures pour le développement de dispositifs émetteurs et détecteurs dans la bande spectrale 3-5 µm. Dans ce premier chapitre, nous rappellerons tout d'abord l'intérêt de réaliser des composants fonctionnant dans ce domaine spectral, puis nous ferons le point sur les matériaux et les différents composants disponibles. Les matériaux utilisables dans les zones actives de ces composants nous amèneront finalement au choix des hétérostructures sur lesquelles ce travail va être focalisé.

1.1. Intérêt des émetteurs et détecteurs fonctionnant dans l'infrarouge

Compte tenu de sa large étendue spectrale, le domaine infrarouge est subdivisé en trois régions : le proche infrarouge, le moyen infrarouge, et l'infrarouge lointain (tableau 1.1). Le proche infrarouge est, grâce à l'émergence ces dernières décennies de sources lasers, la partie du spectre infrarouge la plus utilisée. Les télécommunications optiques fibrées en ont fait leur terrain de prédilection, en choisissant notamment les longueurs d'onde de transmission de 1,31 et 1,55 µm. En effet à ces longueurs d'onde, les fibres optiques en silice présentent peu de pertes (de l'ordre de 0,3 à 0,16 dB/km). Ces sources émettant dans le proche infrarouge ont aussi trouvé leur application dans des domaines très variés tels que la chirurgie, la métrologie, l'enregistrement et la lecture optique de données, la découpe de matériaux, etc.

	Visible	Proche Infrarouge	Moyen Infrarouge	Infrarouge Lointain
Longueur d'onde (µm)	0,4-0,76	0,76-2	2-20	20-1000
Energie (eV)	3,1-1,6	1,6-0,6	0,6-0,06	0,06-0,001

Tableau 1.1 : Représentation des domaines du spectre électromagnétique allant du visible à l'infrarouge lointain.

L'intérêt de sources cohérentes émettant dans le moyen et lointain infrarouge ainsi que celui des détecteurs est lui aussi multiple. De nombreuses applications sont envisagées, dont certaines sont citées ci-dessous de manière non exhaustive.

- ***Télécommunication en espace libre***

Ces dernières années, à cause notamment du développement d'Internet, le trafic de données a connu une croissance exponentielle. Cette augmentation croissante des transferts d'informations rend la bande passante des télécommunications de plus en plus encombrée, laissant entrevoir une saturation du réseau mondial. Pour faire face à ce problème, la communication optique en espace libre serait une solution intéressante, notamment dans le moyen infrarouge. En effet, l'atmosphère possède 3 fenêtres principales de transparence dans le moyen infrarouge (figure 1.1) : entre 2 et 2,7µm (Bande I), 3 et 5µm (Bande II) et entre 8 et 14µm (Bande III). L'avantage de ces gammes spectrales est notamment leur faible sensibilité à la diffusion Rayleigh, cette dernière étant proportionnelle à l'inverse du carré de la longueur d'onde ($1/\lambda^2$), et aux perturbations atmosphériques (pluie, brouillard, pollution...)

• ***Spectroscopie de gaz et détection***

La plupart des molécules possède des bandes d'absorption entre niveaux de rotation-vibration dans le moyen infrarouge ce qui constitue de véritables signatures moléculaires. L'amplitude de ces bandes d'absorption est de deux à trois ordres de grandeur plus grande que celle des bandes répertoriées dans le proche infrarouge. Les systèmes de détection de gaz réalisables avec des sources dans le moyen infrarouge (MIR) sont donc d'une très grande sensibilité (quelques parties par milliard). La réalisation d'émetteurs/détecteurs dans le moyen infrarouge présente donc un intérêt pour la détection de polluants atmosphériques mais aussi pour le contrôle de processus industriels.

A noter que le domaine spécifique des THz (infrarouge lointain) suscite également beaucoup d'intérêt aujourd'hui notamment pour l'étude des structures fines des molécules.

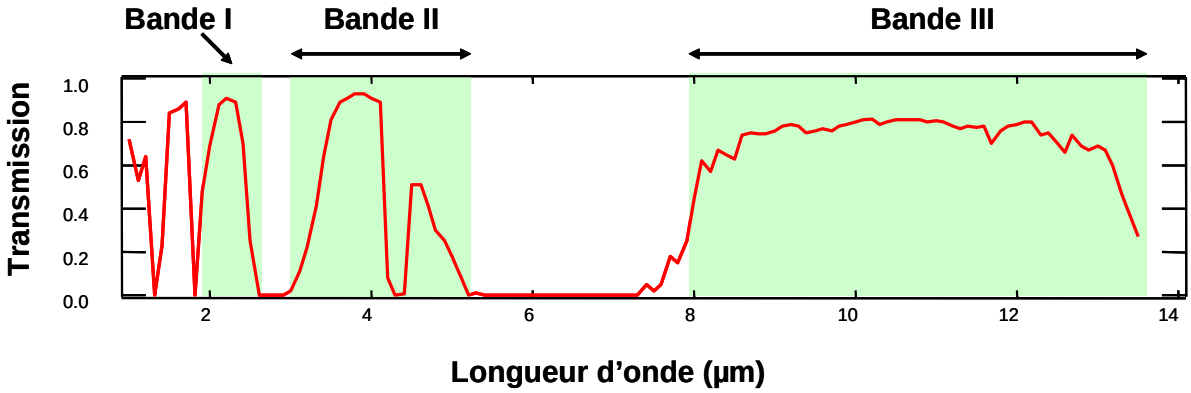


Figure 1.1 : Fenêtres de transmission de l'atmosphère

• ***Sécurité***

Les détecteurs et les sources fonctionnant dans le moyen et lointain infrarouge peuvent être utilisées pour détecter des substances nocives comme des explosifs, des narcotiques, etc. De plus, l'imagerie THz peut aussi repérer des armes dissimulées, les vêtements ou les emballages étant, comme de nombreux diélectriques, transparents dans ces gammes spectrales. Ces applications intéressent, par exemple, les services de sécurité des aéroports.

• ***Défense***

Les applications de transmission et détection présentées précédemment ont également des applications dans le domaine militaire. Une autre application défense des sources infrarouges est la contre-mesure optique pour la guerre électronique. Les détecteurs sensibles aux

rayonnement moyen infrarouge sont très répandus dans le domaine militaire (le rayonnement des objets étant proportionnel au rayonnement du corps noir, l'émittance est maximale dans les bandes II et III de l'atmosphère à 600 et 300 K respectivement). Une source émettant dans une de ces fenêtres peut alors servir à aveugler un détecteur adverse et créer une diversion (ou encore leurrer les missiles à tête chercheuse).

1.2. Les matériaux disponibles

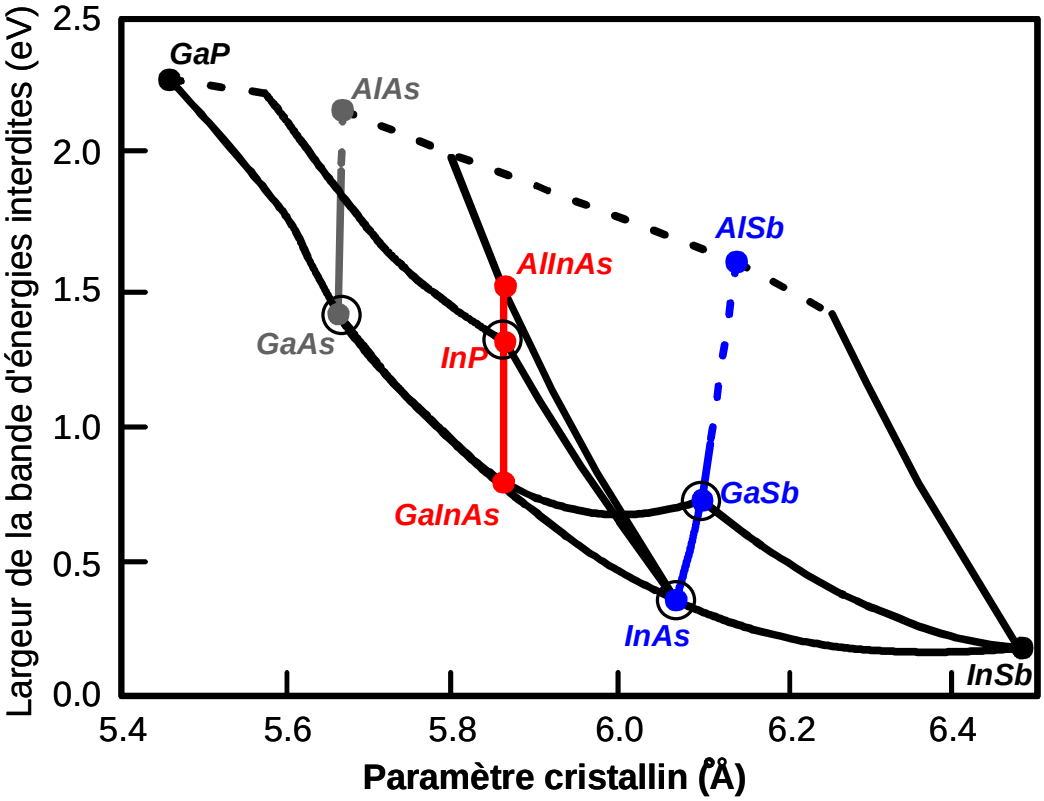


Figure 1.2 : Relation entre paramètre de maille et énergie de bande interdite pour les principaux composés III-V utilisables pour les applications IR.

Sur la figure 1.2 est représentée l'énergie de bande interdite pour les différents matériaux pouvant servir à la réalisation de lasers. Sur cette figure, on observe trois familles de matériaux, selon qu'ils soient épitaxiables sur les substrats disponibles : GaAs, InP, GaSb et InAs (entourés sur la figure 1.2).

L'avènement des télécommunications basées sur la fenêtre de transparence dans les fibres optiques de silice a nécessité le développement de lasers à 1,31 et 1,55 µm, gamme

inaccessible au système classique AlGaAs/GaAs. Cette gamme de longueur d'onde est aujourd'hui largement couverte par les matériaux de la famille (Ga,In)(As,P) épitaxiés sur InP.

Pour pouvoir émettre à plus grande longueur d'onde dans le moyen infrarouge, il est nécessaire d'utiliser des matériaux à plus faible énergie de bande interdite. Ceci a nécessité la mise en œuvre de lasers à base d'antimoniures pour atteindre les longueurs d'ondes situées entre 2 et 6 µm.

1.3. Structures mixtes antimoniures/arséniures

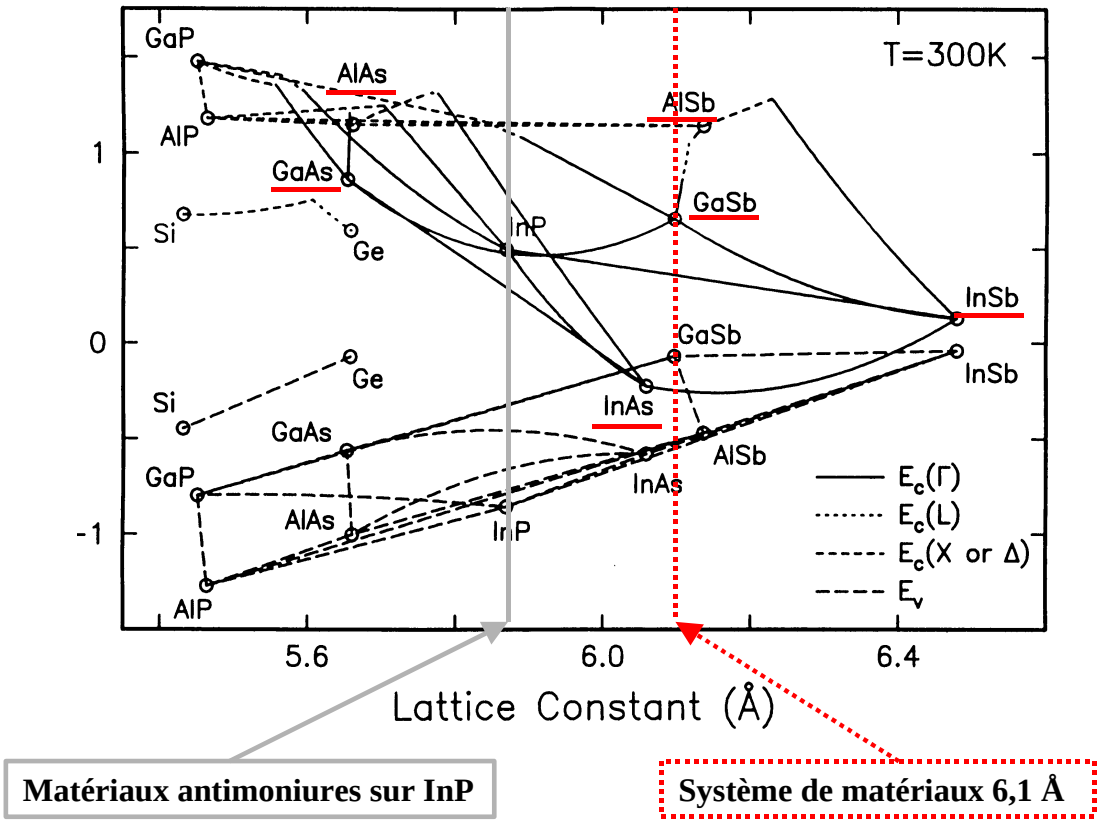


Figure 1.3 **:Diagramme d'énergie de différents matériaux semi-conducteurs d'après la référence [1]. L'axe des abscisses (en eV) correspond au positionnement des bandes de conduction (en k=Γ, X ou Δ) et de valence par rapport au niveau de Fermi de l'or (dans des diodes Schottky-or).**

Le système de matériaux antimoniures correspond aux matériaux AlSb, GaSb, InSb et à leurs alliages. Les alliages de paramètre de maille proche de 6,1 Å qu'ils peuvent former avec les matériaux AlAs, GaAs et InAs (système de matériaux souvent appelé "6,1 Å") peuvent être épitaxiés en quasi-accord de maille sur substrats de GaSb ou d'InAs (ligne pointillée sur la figure 1.3).

Le système de matériaux "6,1 Å" a d'abord suscité un intérêt pour ses applications en électronique à cause de la très grande mobilité électronique du matériau InAs par rapport à celle de GaAs [2]. Ce système de matériaux s'est ensuite révélé essentiel pour la réalisation de composants optoélectroniques fonctionnant dans le moyen infrarouge (MIR).
La caractéristique principale du système de matériaux "6,1 Å" est d'être le système de matériaux III-V qui permet de couvrir le plus grand domaine de longueur d'onde dans le moyen infrarouge.

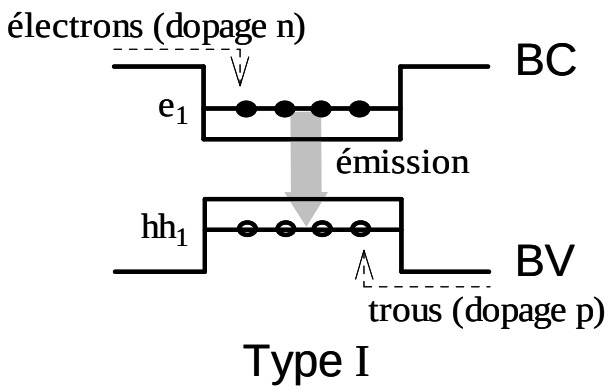


***Figure 1.4*: Zone active présentant un alignement de bande de type I.**

La seconde caractéristique du système de matériaux "6,1 Å" est de présenter une grande variété d'alignement de bandes entre matériaux. Cette propriété est illustrée sur la figure 1.3 où les trois différents alignements de bandes possibles entre matériaux semi-conducteurs sont visibles. L'alignement de type I (recombinaison radiative directe entre un électron et un trou cf. figure 1.4) est observé dans le cas AlSb/GaSb, les alignements de type II et III (recombinaison radiative indirecte entre un électron et un trou cf. figures 1.5.a et 1.5.b) sont observés respectivement pour InAs/AlSb et InAs/GaSb. La variété d'alignements de bandes existante dans le système de matériaux mixtes antimoniures/arséniures offre ainsi une grande latitude pour l'application des concepts de l'ingénierie de bande dans la conception des composants.
Enfin ce système de matériaux à l'avantage de présenter des grandes discontinuités de bandes de conduction et de valence entre certains matériaux semiconducteurs (par exemple ΔE_c = 2,1 eV pour le couple InAs/AlSb). Cette propriété influe notamment sur la température caractéristique T_0 des lasers interbandes. La grandeur T_0 décrit l'évolution expérimentale du courant seuil des lasers en fonction de la température : $I_{seuil} = I_0 e^{T/T_o}$. Plus T_0 est élevée, plus le comportement du laser est stable en température. De grandes discontinuités de bandes de

conduction et de valence doivent ainsi permettre a priori d'obtenir des valeurs élevées de T_0 dans les lasers interbandes antimoniures/arséniures.

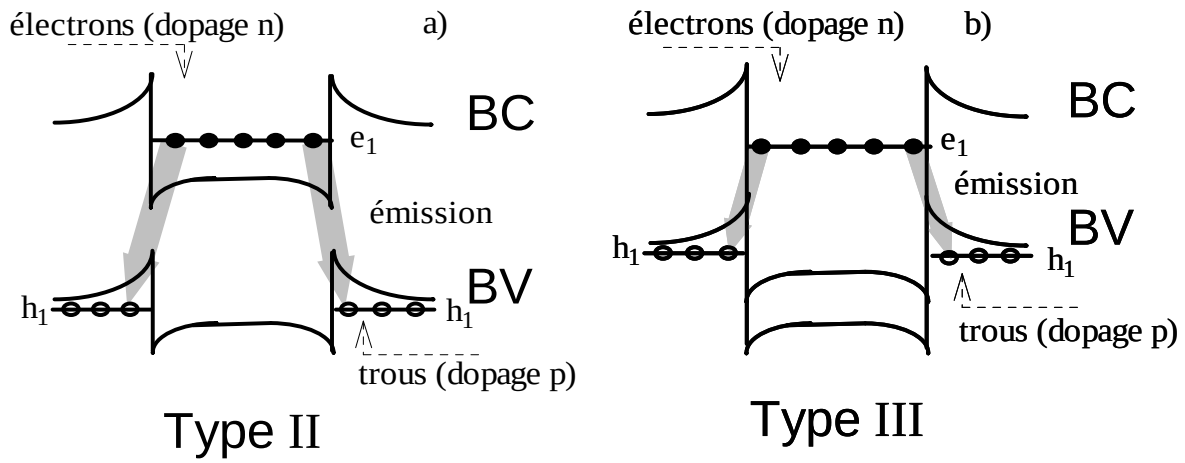


Figure 1.5 : Zones actives présentant un alignement de bande a) de type II et b) de type III

Il est aussi possible de réaliser des matériaux mixtes antimoniures/arséniures accordés sur InP, c'est le cas des ternaires AlAsSb et GaAsSb, avec une composition d'Sb d'environ 50% (ligne pleine sur la figure 1.3). Ces matériaux combinés au GaInAs, réalisable lui aussi en accord de maille sur InP, permettent également d'obtenir de grandes discontinuités de bandes de conduction et de valence (par exemple ΔE_c = 1,6 eV pour le couple InGaAs/AlAsSb en accord de maille sur InP [3]). En vue de la réalisation de lasers, ces matériaux présentent de plus l'avantage de pouvoir bénéficier de la maturité des guides d'onde InP.

1.4. Etat de l'art des lasers moyen infrarouge (MIR)

Parmi les différents types de lasers que nous allons passer en revue ici, nous considèrerons uniquement ceux qui fonctionnent sous pompage électrique dans le moyen infrarouge, plus précisément dans la gamme de longueur d'onde 3-5 µm (ou le plus proche possible) qui nous concerne dans le cadre de ce travail.

Dans ce qui suit nous présenterons d'abord les lasers à puits quantiques, puis les lasers à cascade quantique et enfin les lasers interbandes à cascade.

1.4.1. Diodes lasers à puits quantiques

1.4.1.1. Principes des lasers interbandes

L'excitation électrique d'une diode laser à puits quantiques provoque l'injection de trous dans la zone dopée p et l'injection d'électrons dans la zone dopée n. La recombinaison de ces deux types de porteurs (d'où la dénomination de composant *bipolaire*) a lieu à la jonction entre les zones p et n, dans la zone active non dopée de la diode entre niveaux de conduction et de valence. Comme signalé plus haut, plusieurs alignements bande de valence (BV)/ bande de conduction (BC) sont possibles selon la nature des matériaux mis en jeu dans la zone active.

Les premières diodes lasers à puits quantiques fonctionnant entre 3 et 5 µm utilisaient une zone active de type I (cf. figure 1.3). Leur limitation principale est liée aux mécanismes de recombinaison non radiative de type Auger[1]. Les effets Auger sont d'autant plus importants que les densités d'électrons et de trous sont grandes. Ils ont une énergie d'activation de l'ordre de l'énergie de la bande interdite et deviennent ainsi prépondérant à haute température et à grande longueur d'onde. Ces effets sont donc dominants dans des semi-conducteurs à faible énergie de bande interdite, ou dans des cas loin de l'équilibre thermodynamique (cas de l'injection forte dans un laser à semi-conducteur). Ils empêchent en fait l'obtention de diodes lasers de type I fonctionnant en continu à température ambiante entre 3 et 5 µm et sont à l'origine des T_0 très faibles de ces diodes lasers. Par ailleurs, il existe peu de possibilité pour avoir un alignement type I dans les matériaux antimoniures compatibles avec un fonctionnement entre 3 et 5 µm.

[1] L'interaction Auger est une interaction à trois particules. L'énergie libérée par la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence est cédée, soit à un deuxième électron de la bande de conduction (processus CHCC), soit à un trou de la bande de valence (processus CHHS). L'électron ou le trou est ainsi propulsé à des énergies élevées. Notons que les processus CHHS peuvent être favorisés lorsque l'énergie de bande interdite et l'énergie de couplage spin-orbite sont proches.

L'utilisation d'alignements de bande de type II et III (figures 1.5.a et 1.5.b) dans la zone active des lasers bipolaires MIR à puits quantiques permet en théorie de limiter de plusieurs ordres de grandeur les pertes par effet Auger [4-6]. Néanmoins, l'inconvénient principal qui découle de ces alignements de bande est la séparation spatiale des porteurs qui en résulte: les électrons sont confinés dans le matériau puits et les trous sont confinés dans le matériau barrière. Cette séparation spatiale des porteurs conduit à un faible recouvrement des fonctions d'onde (diminution de la force d'oscillateur) qui peut réduire l'efficacité des recombinaisons radiatives dans ces lasers. De plus, pour augmenter la longueur d'onde d'émission des lasers à puits de type II et III, il faut augmenter la taille du puits ce qui réduit encore le recouvrement entre les électrons et les trous dans la barrière, et limite l'émission laser. Pour remédier à cet inconvénient, différentes voies ont été explorées. La première consiste à utiliser un superréseau comme zone active au lieu d'une structure à puits quantiques. Cela permet d'augmenter le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous, mais présente un inconvénient : la densité d'états électroniques quasi tridimensionnelle du superréseau. Le gain par porteur injecté au seuil dans ces lasers est inférieur à celui obtenu dans des lasers à puits quantiques [7].

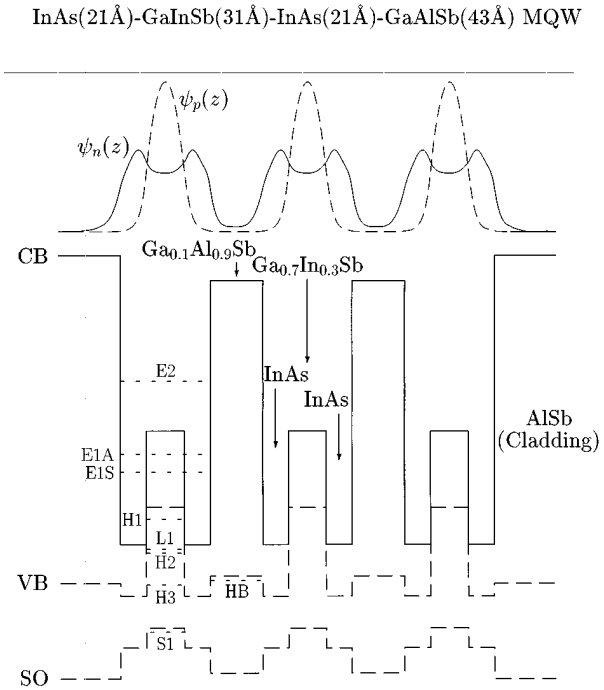


Figure 1.6 : Profils de bande de conduction, valence et spin-orbite d'une zone active de laser type W basée sur les matériaux InAs/$Ga_{0,7}In_{0,3}Sb$/InAs/$Ga_{0,1}Al_{0,9}Sb$. La densité de probabilité de présence des électrons (trous) est indiquée en trait continu (pointillé). Reproduit d'après la référence [8].

La seconde voie consiste à utiliser une zone active dite « W » qui permet de profiter des avantages des puits quantiques de type II/III tout en maximisant le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous. Ainsi, malgré les alignements de bande de type II et III, la transition d'émission des lasers « type W » est verticale (figure 1.6). Ce sont ces lasers qui possèdent actuellement les meilleures caractéristiques de fonctionnement dans la gamme d'émission 3-5 µm.

1.4.1.2. Etat de l'art des lasers interbandes

L'utilisation de puits quantiques en GaInAs contraints sur InP a permis la réalisation de laser émettant jusqu'à 2,07 µm fonctionnant à température ambiante en régime continu [9, 10]. Pour les lasers InGaAsSb-AlGaAsSb réalisés sur GaSb, des fonctionnements à température ambiante ont été obtenus pour des longueurs d'onde comprises entre 1,7 et 4,2 µm. Parmi les meilleures performances, 1,9W a été atteint à 2µm [11], 550mW à 2,3µm [12] et 160mW à 2,6µm [13]. On observe que les performances des lasers se dégradent avec l'augmentation de la longueur d'onde, notamment à cause de l'effet Auger qui devient de plus en plus important. Avec des lasers « type W» , A. Jouillé *et al* [14] ont obtenu l'émission laser à 3,3 µm pour un T_{max} de 135 K, et W. W. Bewley *et al* [15], on atteint la température de fonctionnement T_{max} = 195 K en continu pour λ = 3,25 µm (c'est pour le moment la plus haute température de fonctionnement (T_{max}) atteinte pour les diodes lasers MIR III-V).

1.4.2. Lasers à cascade quantique

En 1994 aux AT&T Bell *Laboratories* est né un nouveau type de laser émettant dans le moyen infrarouge: le laser à cascade quantique (LCQ) [16]. Ce type de laser est basé sur deux principes fondamentaux: (i) le caractère unipolaire et (ii) l'utilisation du recyclage des électrons ou cascade.

(i) Les LCQ sont des lasers dans lesquels un seul type de porteur de charge, les électrons, circulent à travers toute la structure. C'est ce qui leur vaut la dénomination de source laser *unipolaire* et les rend radicalement différents des diodes lasers présentées au paragraphe précédent. La transition radiative des LCQ est basée sur une émission intersousbande entre niveaux de conduction des puits quantiques de la région active.

(ii) Les LCQ utilisent le principe de "cascade" qui consiste à recycler chaque électron ayant émis un photon en le faisant passer à travers un injecteur qui le conduit à un autre ensemble de puits quantiques actifs. Ainsi, un unique électron conduit à l'émission de plusieurs photons et les puissances obtenues dans les LCQ peuvent être élevées. Le fonctionnement d'un laser à cascade quantique est illustré sur la figure 1.7.

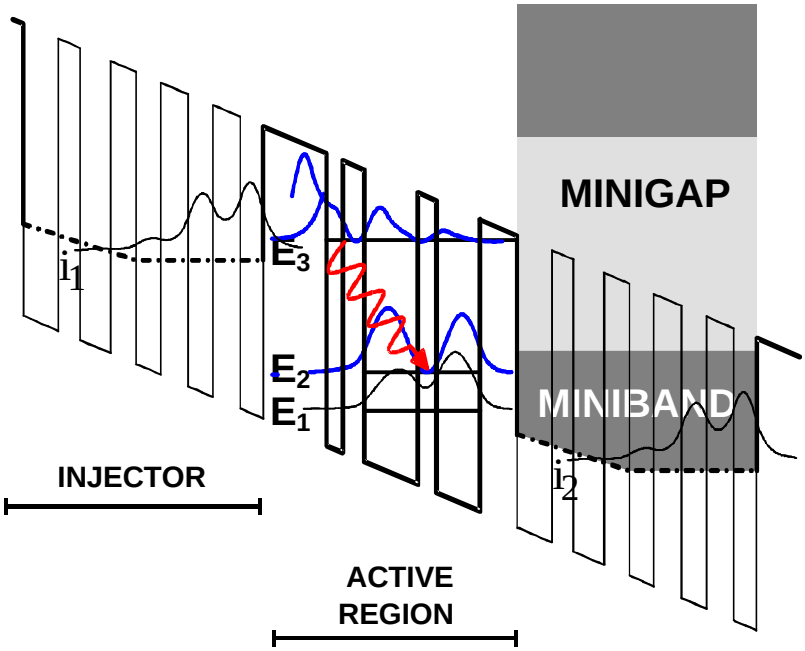


Figure 1.7: Profil de bande de conduction d'un laser à cascade quantique sous polarisation.

Un injecteur composé de puits quantiques à gradient d'épaisseur est utilisé pour former une minibande de conduction qui injecte sélectivement par effet tunnel résonant les porteurs dans l'état E_3 de la zone active. L'émission radiative a lieu entre les états E_3 et E_2. L'état E_2 est

ensuite dépeuplé vers l'état E_1 via des transitions non radiatives qui sont favorisées par la résonance entre l'énergie de la transition E_{21} et l'énergie du phonon LO (longitudinal optique) du matériau puits. Finalement, l'état E_1 est dépeuplé par effet tunnel via un superréseau qui permet le transport et l'injection des porteurs vers la région active suivante.
Dans ce système, les injecteurs sont conçus à la fois pour assurer la conduction des électrons entre deux régions actives, mais aussi pour confiner les porteurs dans l'état E_3 de la zone active et leur interdire de fuir dans le continuum d'énergie de la bande de conduction. L'empilement de plusieurs périodes de la structure permet de maximiser le recouvrement du mode optique guidé avec la zone de gain. La présence de guides d'onde dopés n de part et d'autre de l'empilement de plusieurs périodes assure le confinement optique dans la structure.

La plus courte longueur d'onde laser qui ait été atteinte à ce jour par les LCQ est 3,4 µm [17]. Elle a été obtenue en utilisant dans les zones actives et dans les injecteurs du LCQ les matériaux à contrainte compensée $In_{0,7}Ga_{0,3}As$ et $Al_{0,6}In_{0,4}As$ sur substrat d'InP. Ce laser a fonctionné en mode pulsé jusqu'à 280K et en mode continu jusqu'à 50K. Sa température caractéristique T_0 est de 85 K et son courant de seuil varie de 2 kA/cm^2 à 100K à 20 kA/cm^2 à 280K.
L'utilisation de ces matériaux contraints sur InP a permis d'augmenter le décalage de bande de conduction entre les matériaux InGaAs et AlInAs, permettant ainsi d'augmenter l'écart entre les niveaux E_3 et E_2 et de diminuer la longueur d'onde d'émission des lasers InGaAs/AlInAs.
Le décalage de bande de conduction est passé ainsi de 0,52 eV lorsque les matériaux InGaAs et AlInAs sont accordés en maille sur InP à 0,74 eV lorsque les matériaux InGaAs et AlInAs sont contraints symétriquement sur InP. Les guides d'ondes du QCL sont quant à eux toujours réalisés avec les matériaux InP et/ou $Al_{0,48}In_{0,52}As$ accordés en maille sur InP.
Les meilleures performances atteintes sur ce système de matériau ont été obtenues par Evans *et al* [18], Le laser a cascade quantique obtenu émet à 4,8 µm, avec une température de fonctionnement maximum en mode continu de 323 K et une puissance de 370 mW à 293K et 38 mW à 323K.

Pour améliorer le fonctionnement de ces lasers en dessous de 4 µm, il faudrait encore augmenter le décalage de bande de conduction ΔE_c. Dans le système considéré, cela revient à augmenter la concentration d'indium dans le matériau InGaAs au-delà de 70%, l'épaisseur critique du matériau InAs sur InP étant de quelques monocouches moléculaires (~ 2 à 3 MC).

Une des solutions pour augmenter le décalage de bande de conduction ΔE_c, est l'utilisation des matériaux "6,1 Å". Le couple InAs/AlSb possédant un ΔE_c de 2,1 eV, permet en théorie d'atteindre des longueurs d'onde comprises entre 2,5 µm et 11 µm.
Le premier laser à cascade quantique de type InAs/AlSb a fonctionné à la longueur d'onde de 9 µm [19] avec un T_{max} de 240 K. Ensuite, des lasers émettant à 6,7 µm [20] et 4,5 µm (avec un T_{max} de 300K) [21] ont été reportés. Mais ces lasers réalisés sur InAs sont limités à 4,5 µm du fait de l'utilisation d'un guide d'onde InAs plasmonique.
L'autre solution est d'utiliser les alliages GaInAs et AlAsSb en accord de maille sur InP. Ce système de matériaux bénéficie de deux avantages : un décalage de bande de conduction important ΔE_c = 1,6 eV et la totale compatibilité avec les guides d'onde InP. Le premier laser GaInAs/AlAsSb a fonctionné à la longueur d'onde de 4,3 µm jusqu'à 240 K avec un T_0 de 150 K [22]. Très récemment, l'effet laser a été observé sur ce système de matériaux en mode pulsé jusqu'à la température de 400 K avec une longueur d'onde d'émission de 4,5 µm et un T_0 de 171 K [23].

1.4.3. Lasers interbandes à cascade

Les performances des LCQ et l'existence d'alignements de bande de types II et III dans le système de matériaux antimoniures ont motivé la proposition d'une troisième catégorie de lasers: les lasers interbandes à cascade (LIC) [24].

Cette catégorie de lasers est intermédiaire entre les diodes lasers MIR et les LCQ. Les points communs avec les LCQ sont doubles: (i) l'utilisation du principe de cascade et (ii) le dopage n des guides d'onde. La différence fondamentale avec les LCQ porte sur la transition radiative, qui dans les LIC est une transition interbandes entre un niveau électronique d'InAs et un niveau de trous de Ga(In)Sb, de la même façon que dans les diodes lasers MIR à alignement de bande de type III.
La gamme d'émission accessible par les LIC peut s'étendre de 2 µm au lointain infrarouge. Un profil de bande de laser interbandes à cascade est présenté sur la figure 1.8.

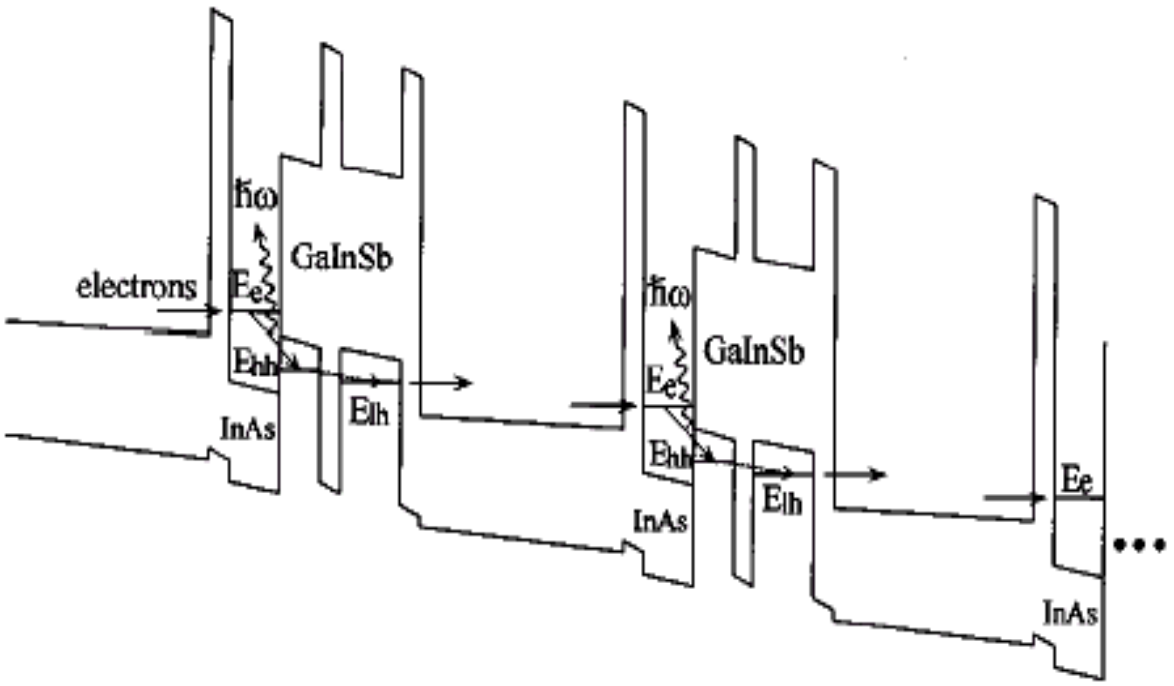


Figure 1.8: Profil de bande d'un laser interbandes à cascade basé sur les matériaux AlSb/InAs/GaInSb/GaSb. Reproduit de la référence [25].

La première émission laser LIC date de 1997 [26]. Le diagramme de bande de ce laser était le même que celui présenté sur la figure 1.8. Depuis, des progrès importants ont été réalisés sur ce type de structure [27-31]. Un laser fonctionnant entre 3,3 et 3,5 µm a atteint en mode pulsé la température de 300K (150 K en continu). Sur ce laser à la température de 80 K un courant de seuil de 13,2 A/cm^2 et un rendement de conversion de 17% ont été mesurés [30]. Un autre laser a fonctionné en continu autour de 4,1 µm jusqu'à la température de 135 K, avec à 80 K un courant de seuil de 9 A/cm^2 et une puissance maximum de 100 mW/facette (rendement de conversion de 9%) [31].

1.5. La détection quantique antimoniure dans la bande 3-5 µm

Le principe d'un détecteur quantique est le suivant : on utilise un matériau semiconducteur dans lequel l'absorption d'un photon provoque l'excitation d'un électron. La transition électronique a lieu de la bande de valence vers la bande de conduction ou entre les sousbandes de conduction du semiconducteur. On peut alors mesurer soit la variation de courant, soit la variation de potentiel due à l'excitation des électrons par le rayonnement incident. Le spectre

d'absorption du détecteur dépendant de la hauteur de la bande interdite du semiconducteur, seuls les photons d'énergie supérieure au gap peuvent être absorbés par le semiconducteur.
Le problème des détecteurs IR quantiques est la nécessité de fonctionner à basse température puisque la limite de détection est définie par la présence de porteurs excités dans le matériau actif, hors illumination, à cause de l'agitation thermique. La nécessité du refroidissement pour limiter le nombre de porteurs hors illumination implique des coûts d'utilisation élevés et une perte de fiabilité liée à la cryogénie. La durée de fonctionnement de la caméra sans maintenance est ainsi lourdement diminuée par la nécessité d'un système de refroidissement cryogénique. Ceci implique également une augmentation du poids et de l'encombrement. Toutes ces contraintes jouent en faveur du développement de détecteurs non refroidis. La piste des détecteurs thermiques permettant une utilisation à température ambiante a été et continue d'être très étudiée et développée [32-34]. Cependant ces détecteurs présentent un temps de réponse lent et souffre d'une certaine fragilité. Les détecteurs quantiques, quant à eux, possèdent des performances uniformes sur une grande gamme de fréquence et n'ont pas la sensibilité à l'éblouissement des détecteurs thermiques. On comprend alors l'intérêt d'un détecteur quantique qui fonctionnerait à l'ambiante, ou avec un dispositif de refroidissement simple de type Peltier par exemple. C'est ce que permet le matériau InAsSb accordé en maille sur GaSb. On peut réaliser ainsi des détecteurs bas coût et moyenne performance.
D'autre part, l'utilisation de détecteurs de type détecteur superréseau InAs/GaSb et détecteur interbandes à cascade InAs/GaSb/AlSb est une voie pour augmenter à la fois la performance des détecteurs cryogéniques mais aussi leur température de fonctionnement.

1.5.1. InSb

L'InSb se révèlant être un très bon matériau pour la détection en bande II à 77 K, des travaux ont été effectués sur de l'InSb pur en fonction de la température [35]. Le gap d'InSb diminue avec la température pour atteindre 7 µm à 300 K, ce qui rend ce matériau moins intéressant pour l'imagerie thermique à température ambiante du fait qu'il ne soit plus accordé dans la bande II. L'autre inconvénient est l'impossibilité de réaliser des hétérostructures sur InSb ce qui limite les possibilités de l'ingénierie des détecteurs.

1.5.2. InAsSb

Le faible gap de l'alliage InAsSb en fait un matériau très prometteur pour la détection dans la fenêtre 3-5 µm, ou l'absorption de l'atmosphère est minimale. En effet, il se trouve que la valeur du gap d'$InAs_{1-x}Sb_x$ à température ambiante correspond à une longueur d'onde de coupure d'environ 5µm pour x~9%, c'est-à-dire autour de l'accord de maille sur GaSb [36-39] (figure 1.9)

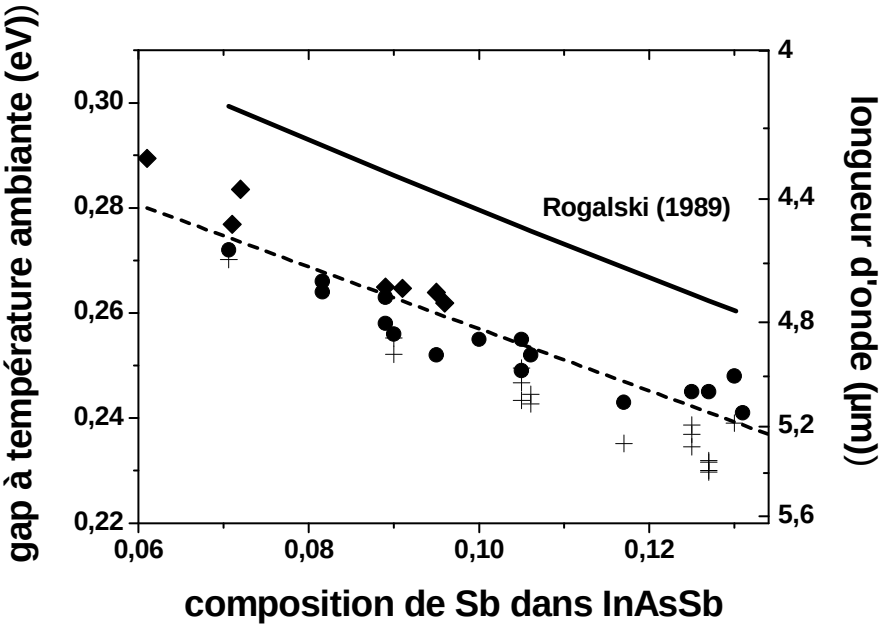


Figure 1.9 : Longueur d'onde λ en µm suivant la composition x de Sb dans $InAs_{1-x}Sb_x$, d'après Rogalski [39] (droite pleine), les résultats expérimentaux de Marciniak [40] (◆), et des mesures de photoconductivité (●) et de photoluminescence(+) réalisées au laboratoire.

De plus le fait de pouvoir épitaxier l'InAsSb sur GaSb permet de profiter de la richesse de l'ingénierie de structures de bandes de la famille des antimoniures. Ceci autorise en particulier la conception de structures spécifiques dont le dessin limite le bruit dans les détecteurs à température ambiante. De plus il est possible de maintenir le rendement quantique tout en réduisant l'épaisseur de la zone absorbante en utilisant un réseau de diffraction. On peut ainsi potentiellement réduire le bruit du détecteur.

L'alliage ternaire InAsSb épitaxié sur GaSb semble ainsi être un matériau bien adapté à la réalisation « bas coût » de détecteurs fonctionnant à température ambiante dans le moyen infrarouge.

1.5.3. Les superréseaux $Ga_xIn_{1-x}Sb/InAs$

Les superréseaux $Ga_xIn_{1-x}Sb/InAs$ sont des candidats très prometteurs pour la réalisation de détecteurs infrarouge dans la bande II. Depuis la proposition initiale de Smith et Mailhiot [41] en 1987, un effort considérable a été effectué sur ces structures. Ces superréseaux de type-II, possède en effet une grande flexibilité dans leur dessin ce qui leurs confèrent une très large gamme de longueur d'onde (de 3 à 30 µm). De plus, dans ce type de structures, du fait que la masse effective des électrons et des trous soit importante et que le taux de recombinaison Auger soit faible, on s'attend à obtenir un faible courant d'obscurité, et une température d'opération importante (par rapport aux détecteurs HgCdTe).

1.5.4. Les détecteurs à cascade quantiques

La structure dont nous allons discuter ici a été initialement proposée par V. Berger [42], c'est une structure qui fonctionne sans tension appliquée dans le mode photovoltaïque, il n'y a donc pas de courant d'obscurité. Un tel dispositif basé sur les transitions intersousbande de type I a été pour la première fois démontré par Hofstetter et al [43], et récemment un dessin optimisé pour ce type de détecteurs a permis d'obtenir des résultats très convaincants [44].
Dans le système de matériaux mixte antimoniure/arséniure, ce type de détecteurs a aussi été proposé [45]. Le dessin est basé sur les structures lasers interbandes à cascade (LIC) de type II (cf. paragraphe 1.4.3). Le principe d'un détecteur interbandes à cascade (DIC) est illustré à la figure 1.10, la structure est similaire à celle des LIC, le DIC profite des avantages de l'alignement de type II des structures à puits quantique, permettant un transport plus aisé des porteurs. Cependant, contrairement au LIC dans lequel un champ électrique doit être appliqué pour que le composant fonctionne, le DIC peut fonctionner sans champ. Comme le montre la figure 1.10 chaque répétition consiste en une région active où se produit une transition optique interbandes produisant un photon et une région à multiple puits quantiques qui permet la collection des électrons via les relaxations intersousbande des différents puits. De cette manière les électrons retournent dans la bande de valence de la période suivante. Ainsi

lorsque toutes les périodes sont connectées, il existe sous illumination un photocourant, qui ne requiert aucun champ externe.

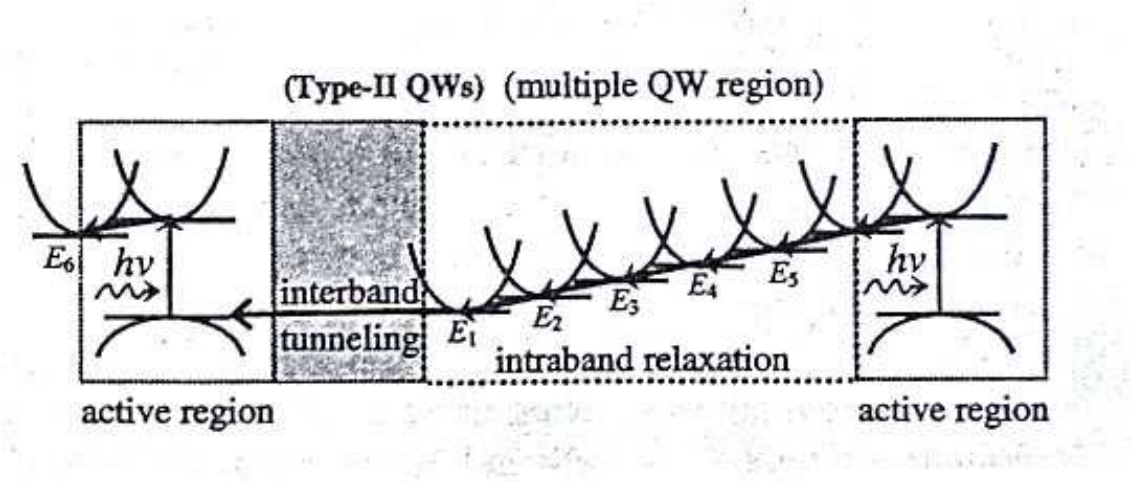


Figure 1.10 : Illustration du principe d'un détecteur interbandes à cascade. L'absorption interbandes a lieu dans la région active. Issu de la référence [45].

1.6. Contraintes matériaux et problématique

Intéressons nous maintenant aux difficultés liées à l'élaboration de ces différentes hétérostructures. Les structures que nous voulons réaliser sont obligatoirement mixtes, c'est-à-dire qu'elles sont composées soit d'un empilement successif de binaires antimoniures et arséniures ((Al,Ga)Sb/InAs), soit de ternaires mettant en jeu les deux éléments V As et Sb (Al,Ga,In)AsSb.

Le premier problème auquel nous sommes confronté lors de la croissance d'hétérostructures mixtes antimoniure/arséniure, est la gestion des contraintes liée à la différence des paramètres de maille des matériaux considérés (entre 0,6 et 7%). En effet, la croissance d'un matériau de paramètre de maille différent de celui du substrat se traduit par une accumulation de contraintes dans le matériau épitaxié. Lorsque l'épaisseur du matériau épitaxié augmente, l'énergie élastique accumulée devient de plus en plus importante. Au delà d'une certaine épaisseur, dite "critique", le système relaxe l'énergie élastique emmagasinée.
Ainsi, suivant le dessin des lasers à cascade quantique, il faut développer une approche en termes d'ingénierie des contraintes réaliste basée sur l'association de ces différents matériaux et de leurs alliages. Comme nous le verrons au chapitre III, on peut être amené, suivant le dessin de la zone active, à introduire des contraintes additionnelles pour réaliser des hétérostructures faiblement désaccordées.

Une autre difficulté concerne le contrôle par diffraction X des hétérostructures réalisées. En particulier dans le cas des superréseaux GaInAs/AlAsSb, nous sommes confronté au nombre trop important d'inconnues. Dans ce type de structure il faut en effet déterminer le nombre de monocouches moléculaires n_{GaInAs} et n_{AlAsSb} et la concentration en Ga (X_{Ga}) et en Sb (X_{Sb}) des couches de $Ga_xIn_{1-x}As$ (matériau puits) et d'$AlAs_{1-y}Sb_y$ (matériau barrière), respectivement. Pour pouvoir extraire l'information liée au nombre plus important de paramètres, nous avons dû développer l'analyse HRXRD d'un double superréseau (chapitre II).

D'autre part, le contrôle de l'incorporation des éléments V mis en compétition demeure un problème difficile, le coefficient d'incorporation des éléments V étant inférieur à 1 dans les conditions standard de croissance. Comme nous le démontrerons au chapitre IV, de nombreux paramètres tels que le rapport des flux Sb/As, la température de croissance, les espèces

moléculaires utilisées comme éléments V précurseurs (Sb_2, Sb_4, As_2, As_4), la nature des éléments III (Al,Ga,In), la vitesse de croissance ainsi que la contrainte dans la couche épitaxiée influencent l'incorporation de Sb et d'As. La présence d'une lacune de miscibilité importante pour les alliages (Ga,Al)AsSb et InAsSb accentue la difficulté de réaliser ces alliages (chapitre IV).

Nous verrons de plus au chapitre V qu'une ségrégation de surface de l'indium se produit pendant la croissance épitaxiale de (Al,Ga)Sb sur les surfaces de In(As,Sb). La contrainte additionnelle (et non intentionnelle) engendrée par cette ségrégation dans les superréseaux est équivalente à l'introduction de 1 MC d'InSb par période. Elle doit alors être prise en compte pour la réalisation de structures à cascade quantiques épitaxiées sur GaSb et InAs.

1.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué un bref état de l'art des composants réalisables et des différents matériaux disponibles pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge. L'analyse des différentes possibilités indique que les matériaux mixtes antimoniures/arséniures sont des candidats très prometteurs pour la fenêtre 3-5 µm. Cependant les contraintes matériaux associées aux hétérostructures mixtes antimoniure/arséniure sont importantes. Ainsi dans la suite de ce manuscrit, nous allons nous efforcer d'analyser et de maîtriser les problèmes rencontrés lors de la croissance des hétérostructures mixtes antimoniure/arséniure afin de permettre la réalisation de ces différents composants.

.

Références :

1. S. Tiwari and D. J. Frank, *Empirical Fit to Band Discontinuities and Barrier Heights in III-V Alloy Systems.* Appl. Phys. Lett. **60**(5), p.630 (1992).
2. L. Esaki, L. L. Chang and E. E. Mendez, *Polytype superlattices and multi-heterojunctions.* Jap. J. Appl.Phys. **20**(7), p.L529 (1981).
3. N. Georgiev and T. Mozume, *photoluminescence study of InGaAs/AlAsSb heterostructure.* J. Appl. Phys. **89**(2), p.1064 (2001).
4. M. E. Flatté, C. H. Grein, H. Ehrenreich, R. H. Miles and H. Cruz, *Theoretical performance limits of 2.1-4.1 µm InAs/InGaSb, HgCdTe, and InGaAsSb lasers.* J. Appl. Phys. **78**(7), p.4552 (1995).
5. C. H. Grein, P. M. Young and H. Ehrenreich, *Theoretical performance of InAs/InGaSb superlattice-based midwave infrared lasers.* J. Appl. Phys. **76**(3), p.1940 (1994).
6. E. R. Youngdale, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, F. J. Bartoli, C. H. Grein, P. M. Young, H. Ehrenreich, R. H. Miles and D. H. Chow, *Auger lifetime enhancement in InAs-GaInSb superlattices.* Appl. Phys. Lett. **64**(23), p.3160 (1994).
7. E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, ed. Masson. 1998, Paris: Masson.
8. J. R. Meyer, C. A. Hoffman, F. J. Bartoli and L. R. Ram-Mohan, *Type-II quantum-well lasers for the mid-wavelength infrared.* Appl. Phys. Lett. **67**(6), p.757 (1995).
9. M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi and H. Sugiura, *Metalorganic molecular-beam-epitaxy grown $In_{0,77}Ga_{0,23}As/GaAs$ multiple quantum well lasers emitting at 2,07 µmwavelength.* Appl. Phys. Lett. **73**, p.3106 (1998).
10. M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, H. Sugiura and K. Kasaya, *2,05 µm wavelength InGaAs-InGaAs distributed-feedback multiquantum-well lasers with 10 mW output power.* IEEE Photon. Technol. Lett. **11**, p.33 (1999).
11. D. Z. Garbuzov, R. U. Martinelli, H. Lee, R. J. Menna, P. K. York, L. A. Dimarco, M. G. Harvey, R. J. Matarese, S. Y. Narayan and J. C. Connolly, *4W quasicontinuous-wave output power from 2µm AlGaAsSb/InGaAsSb single-quantum-well broadened waveguide laser diodes.* Appl. Phys. Lett. **70**(22), p.2931 (1997).
12. M. Garcia, A. Salhi, A. Peron, Y. Rouillard, C. Sirtori, X. Marcadet and C. Alibert, *Low threshold high-power room-temperature continuous-wave operation diode laser emitting at 2,26µm.* Appl. Phys. Lett. **16**(5), p.1253 (2004).
13. D. Garbuzov, H. Lee, V. Khalfin, R. Martinelli, J. C. Connolly and G. L. Belenky, *2.3-2.7-µm Room Temperature CW Operation of InGaAsSb-AlGaAsSb Broad Waveguide SCH-QW Diode Lasers.* I.E.E.E. Photonics Technology Letters. **11**(7), p.794 (1999).
14. A. Joullié, E. M. Skouri, M. Garcia, P. Grech, A. Wilk, P. Christol, A. N. Baranov, A. Behres, J. Kluth, A. Stein, K. Heime, M. Heuken, S. Rushworth, E. Hulicius and T. Simecek, *InAs(PSb)-based "W" quantum well laser diodes emitting near 3.3 µm.* Appl. Phys. Lett. **76**(18), p.2499 (2000).
15. W. W. Bewley, H. Lee, I. Vurgaftman, R. J. Menna, C. L. Felix, R. U. Martinelli, D. W. Stockes, D. Z. Garbuzov, J. R. Meyer, M. Maiorov, J. C. Connolly, A. R. Sugg and G. H. Olsen, *Continuous-wave operation of λ=3.25 µm broadened-waveguide W quantum-well diode lasers up to T=195K.* Appl. Phys. Lett. **76**(3), p.256 (2000).
16. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Quantum Cascade Laser.* Science. **264**, p.553 (1994).

17. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, S. N. G.Chu and A. Y. Cho, *Short wavelength (λ~3.4 µm) quantum cascade laser based on strained compensated InGaAs/AlInAs.* Applied Physics Letters. **72**(6), p.680 (1998).

18. A. Evans, J. S. Yu, S. Slivken and M. Razeghi, *Continuous-wave operation of λ~4.8 µm quantum-cascade lasers at room temperature.* Appl. Phys. Lett. **85**(12), p.2166 (2004).

19. K. Ohtani and H. Ohno, *InAs/AlSb quantum cascade lasers operating à 10 µm.* Appl. Phys. Lett. **82**(7), p.1003 (2003).

20. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, D. A. Yarekha, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori, *InAs/AlSb quantum cascade lasers operating at 6.7 µm.* Electron. Lett. **39**(17), p.1252 (2003).

21. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia, C. Sirtori, C. Renard, D. Revin and J. Cockburn., *Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers.* Appl. Phys. Lett. **85**(2), p.167 (2004).

22. D. G. Revin, L. R. Wilson, E. A. Zibik, R. P. Green, J. W. Cockburn, M. J. Steer, R. J. Airey and M. Hopkinson, *InGaAs/ AlAsSb quantum cascade lasers.* Appl. Phys. Lett. **85**(18), p.3992 (2004).

23. Q. Yang, C. Manz, W. Brooner, C. Mann, L. Kirste, K. Köhler and J. Wagner, *GaInAs/AlAsSb quantum-cascade lasers operating up 400 K.* Appl. Phys. Lett. **86**, p.131107 (2005).

24. R. Q. Yang, *Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells.* Superlattices and Microstructures. **17**(1), p.77 (1995).

25. R. Q. Yang and S. S. Pei, *Novel type II quantum cascade lasers.* Journal of Applied Physics. **79**(11), p.8197 (1996).

26. C. H. Lin, R. Q. Yang, D. Zhang, S. J. Murry, S. S. Pei, A. A. Allerman and S. R. Kurtz, *Type-II interband quantum cascade laser at 3,8 µm.* Electronics Letters. **33**, p.598 (1997).

27. J. L. Bradshaw, R. Q. Yang, J. D. Bruno, J. T. Pham and D. E. Wortman, *High-efficiency interband cascade lasers with peak power exceeding 4 W/facet.* Appl. Phys. Lett. **75**(16), p.2362 (1999).

28. J. D. Bruno, J. L. Bradshaw, R. Q. Yang, J. T. Pham and D. E. Wortman, *Low-threshold interband cascade lasers with power efficiency exceedind 9%.* Appl. Phys. Lett. **76**(22), p.3167 (2000).

29. R. Q. Yang, J. L. Bradshaw, J. D. Bruno, J. T. Pham and D. E. Wortman, *Power, efficiency and thermal characteristics of type-II interband cascade lasers.* I.E.E.E. J. Quant. Electron. **37**(2), p.282 (2001).

30. R. Q. Yang, J. L. Bradshaw, J. D. Bruno, J. T. Pham, D. E. Wortman and R. L. Tober, *Room temperature type-II interband cascade laser.* Appl. Phys. Lett. **81**(3), p.397 (2002).

31. R. Q. Yang, C. J. Hill, B. Yang and J. K. Liu, *Room-temperature type-II interband cascade lasers near 4,1 µm.* Appl. Phys. Lett. **83**(11), p.2109 (2003).

32. P. W. Kruse and D. D. Skatrud, *Uncooled Infrared Imaging Arrays and systems*. 1997, San Diego: Academic Press.

33. J. Piotrowski, W. Galus and M. Grudzien, *Near room temperature IR photodetector.* Infrared Physics. **31**, p.1 (1991).

34. J. L. Tissot, *IR detection with uncool sensors.* Infrared Physics &Technology. **46**, p.147 (2004).

35. R. C. Anton, E. L. Dereniak and J. P. Garcia, *Characteristics of uncooled Indium Antimonide Photoconductors.* Proc. SPIE. **92**, p.2552 (1995).

36. X. Marcadet, A. Rakovska, I. Prévot, G. Glastre, B. Vinter and V. Berger, *MBE growth of room-temperature InAsSb mid-infrared détectors.* J. Cryst. Growth. **227-228**, p.609 (2001).

37. A. Rakovska, V. Berger, X. Marcadet, B. Vinter, K. Bouzehouane and D. Kaplan, *Optical characterization and temperature lifetime measurements of high quality MBE-grown InAsSb on GaSb.* Semicond. Sci. Technol. **15**, p.34 (2000).

38. A. Rakovska, V. Berger, X. Marcadet, B. Vinter, G. Glastre, T. Oksenhendler and D. Kaplan, *Room temperature InAsSb photovoltaic midinfrared detector.* Appl. Phys. Lett. **77**(3), p.397 (2000).

39. A. Rogalski, *InAsSb Infrared Detectors.* Prog. Quant. Electr. **13**, p.191 (1989).

40. M. A. Marciniak, R. L. Hengehold, Y. K. Yeo and G. W. Turner, *Optical characterisation of molecular beam epitaxially grown InAsSb nearly lattice matched to GaSb.* J. Appl. Phys. **84**, p.480 (1998).

41. D. L. Smith and C. Mailhiot, *Proposal for strained type II superlattice infrared detectors.* J. Appl. Phys. **62**(6), p.2545 (1987).

42. V. Berger, *Détecteurs à cascade quantique*. French patent, National reference number 0109754. 2001, France.

43. D. Hofstetter, M. Beck and J. Faist, *Quantum-cascade-laser structures as photodetectors.* Appl. Phys. Lett. **81**(15), p.2683 (2002).

44. L. Gendron, M. Carras, A. Huynh, V. Ortiz, C. Koeniguer and V. Berger, *Quantum cascade photodetector.* Appl. Phys. Lett. **85**(14), p.2824 (2004).

45. J. V. Li, R. Q. Yang, C. J. Hill and S. L. Chuang, *Interband cascade detectors with room temperature photovoltaïque operation.* Appl. Phys. Lett. **86**, p.101102 (2005).

2. CHAPITRE II : Contrôle de la croissance en EJM des matériaux mixtes antimoniures/arséniures

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une technique de dépôt sous vide permettant d'obtenir des matériaux semiconducteurs avec une grande précision (composition, épaisseur) et une grande qualité structurale. L'EJM est une technique puissante tant pour la recherche que pour la production de composants de haute performance. Les matériaux produits grâce à l'EJM s'avèrent aujourd'hui indispensables à de nombreuses applications industrielles, telles que les systèmes de transfert de données à haut débit par réseau hertzien terrestre, par satellite et par réseau optique, les systèmes de défense, l'industrie automobile et l'électronique grand public (par exemple les téléphones portables, les lecteurs de CD, etc).

La réalisation d'hétérostructures mixtes antimoniure/arséniure par EJM nécessite la maîtrise des techniques permettant d'obtenir et de comprendre ces matériaux mixtes mais aussi la mise au point de procédures fines de calibrage.

Dans la première partie de ce chapitre, nous détaillerons succinctement l'ensemble des éléments qui constituent notre bâti de croissance. Nous présenterons les différents aspects (production des éléments V, calibrage des flux, contrôle de la température) qui interviennent directement dans le contrôle de l'épitaxie des matériaux antimoniures et des structures mixtes arséniures/ antimoniures.
La seconde partie présente la diffraction de rayons X en mode haute résolution, méthode la plus adaptée pour déterminer l'ensemble des paramètres structuraux de ces hétérostructures.

Ce travail préliminaire nous permettra au chapitre IV de comprendre les mécanismes mis en jeux lors de la compétition d'incorporation de As et Sb dans les alliages (Al,Ga)AsSb et InAsSb et de contrôler l'incorporation des éléments V.

2.1. Contrôle des paramètres de croissance

2.1.1. Caractéristiques du système utilisé

2.1.1.1. Cellules d'évaporation

Le bâti (Riber 32 standard) dispose de huit emplacements pour les cellules d'effusion. Parmi elles, on compte trois cellules pour les éléments III (Ga, In et Al), deux cellules à étage craqueur pour les éléments V (As et Sb) et trois cellules pour les dopants (Si, Be et GaTe).

Les cellules des éléments III et des dopants sont constituées d'un creuset en nitrure de bore pyrolytique (PBN) entouré d'un filament chauffant. Les cellules d'indium, d'aluminium et de gallium que nous utilisons sont des cellules à double filament et à creuset relativement fermé, proche de la configuration d'une cellule de Knudsen[1] (commercialisé sous le nom SUMO©).

La cellule d'arsenic est une cellule craqueur à vanne pointeau (cf. figure 2.1), permettant de faire varier rapidement la quantité de molécules envoyée. L'arsenic est évaporé sous forme de tétramères As_4 qui peuvent être ensuite dissociés dans le craqueur sous forme de dimères As_2 [1, 2].

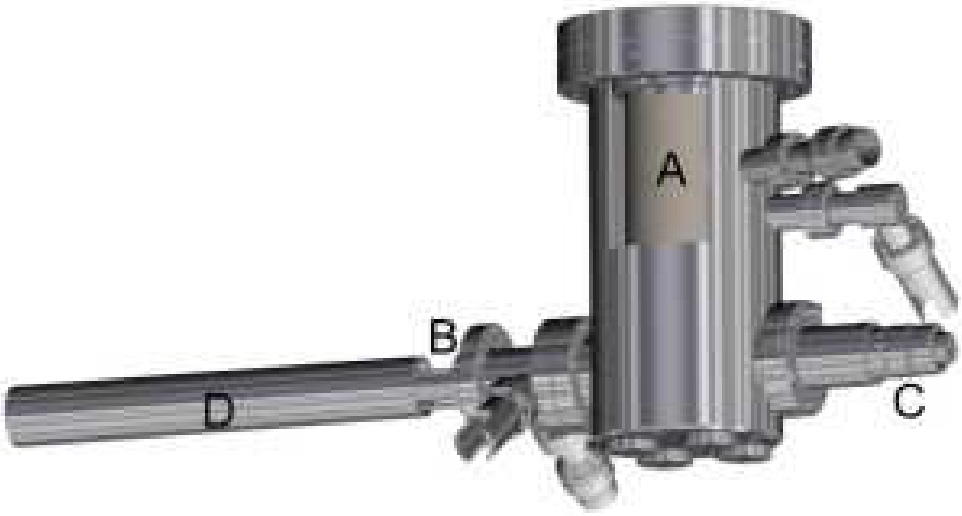


Figure 2.1: Cellule craqueur à vanne pointeau pour As. L'arsenic est chargé dans le creuset (A) et chauffé. La vanne (B) règle la quantité de tétramères à l'entrée de l'étage craqueur. La vanne est pilotée par un dispositif électronique de commande (C). L'arsenic peut ensuite être dissocié dans l'étage craqueur (D).

[1] La régulation de la température du creuset de ces cellules permet une stabilité du flux sortant de la cellule meilleure que 1%.

Le rapport moléculaire des espèces As_2/As_4 suivant les températures de l'étage craqueur et de l'étage d'évaporation est donné sur la figure 2.2. Notons toutefois qu'une incorporation plus importante d'impuretés est observée dans les matériaux épitaxiés en utilisant des températures de craqueur élevées (typiquement les températures utilisées pour obtenir les dimères As_2) [3]. La majorité de nos échantillons a donc été réalisée avec une zone craqueur dont la température a été maintenue suffisamment basse (600°C). Par conséquent, d'après la figure 2.3, une quantité de dimères As_2 d'environ 25% devrait être produite par cette cellule dans ces conditions. Nous avons également épitaxié des échantillons avec l'étage craqueur d'As à 700°C, ce qui correspond suivant la figure 2.2 à une quantité de dimères As_2 d'environ 70%.

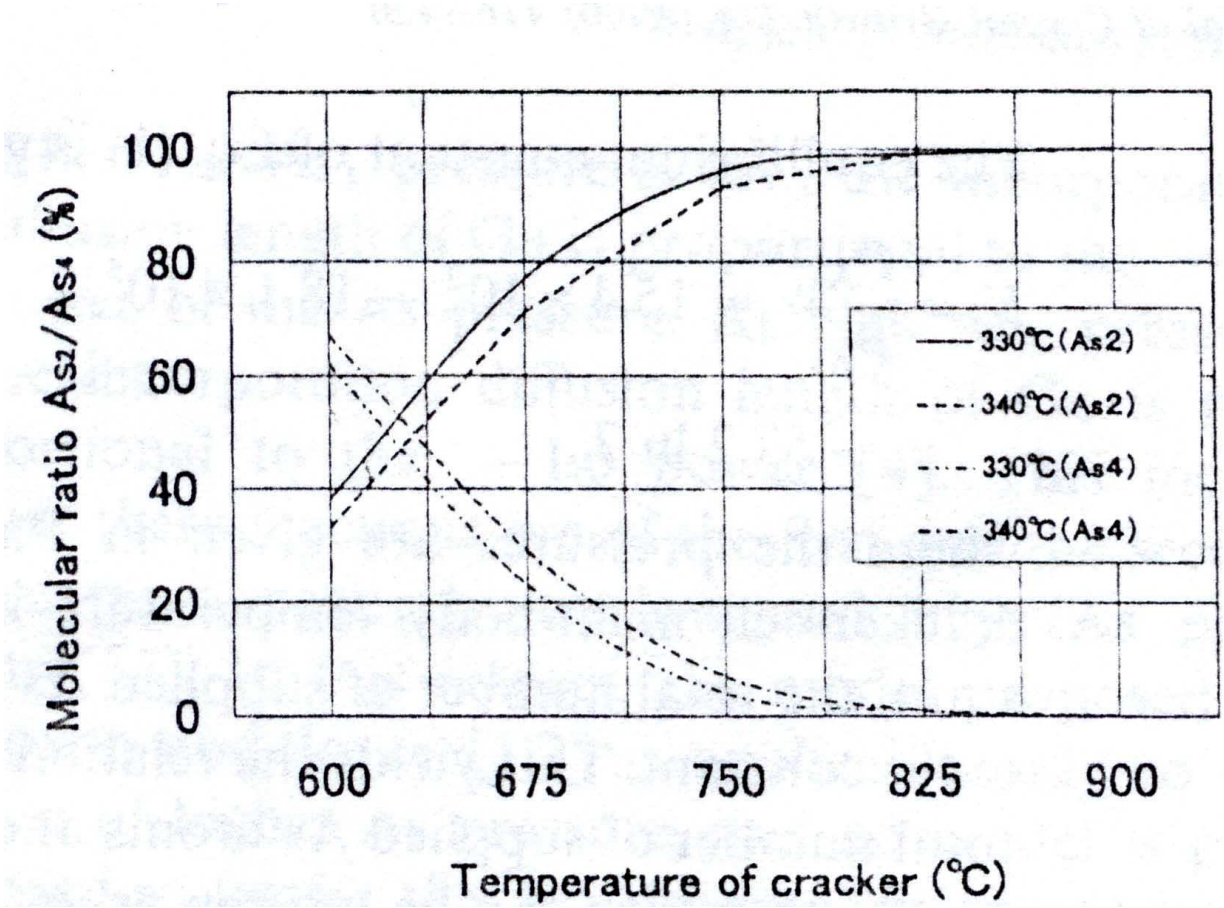


Figure 2.2 : Rapport moléculaire des espèces As_2/As_4 en fonction de la température de craquage de la cellule d'As, pour deux températures de l'étage d'évaporation de type Knudsen (330°C et 340°C, calcul thermodynamique issu de la référence [2]).

Par ailleurs, la vanne pointeau de la cellule As (qui sépare la cellule de Knudsen de la zone craqueur) a toujours été maintenue fermée (en plus du cache de la cellule) durant la croissance des couches antimoniures, pour limiter au maximum l'incorporation non intentionelle d'arsenic. En effet, les travaux de J. Schmitz et al. ont montré grâce à des mesures de SIMS et

de spectroscopie Raman l'efficacité de la fermeture de la vanne de la cellule craqueur As en plus du cache de la cellule : ceci permet de diminuer de façon importante la quantité d'arsenic résiduel dans les couches d'antimoniures [4].

Dans notre cas nous avons mesuré pour les conditions standard de croissance des antimoniures les incorporations résiduelles d'As suivantes :

- 0,07 % lorsque la cellule d'As est « froide » (évaporateur : 150°C, craqueur : 600°C)
- 0,15% lorsque la cellule d'As est « chaude » (évaporateur : 375°C, craqueur : 600°C) avec la vanne et le cache fermés
- 4% lorsque la cellule d'As est chaude avec la vanne ouverte et le cache fermés

La cellule d'antimoine est une cellule craqueur à vanne (cf. figure 2.3). Le principe est le même que celui de la cellule craqueur As. Une telle cellule permet d'obtenir suivant la température du craqueur les espèces Sb_4, Sb_2 et Sb. Plus la température du craqueur est élevée, plus l'espèce Sb_4 est dissociée en Sb_2 puis en Sb. Sur la figure 2.4 est reportée la proportion de chaque espèce sortant du craqueur en fonction de la température du craqueur, le maximum d'efficacité pour la production de l'espèce Sb_2 étant obtenu pour 825°C.

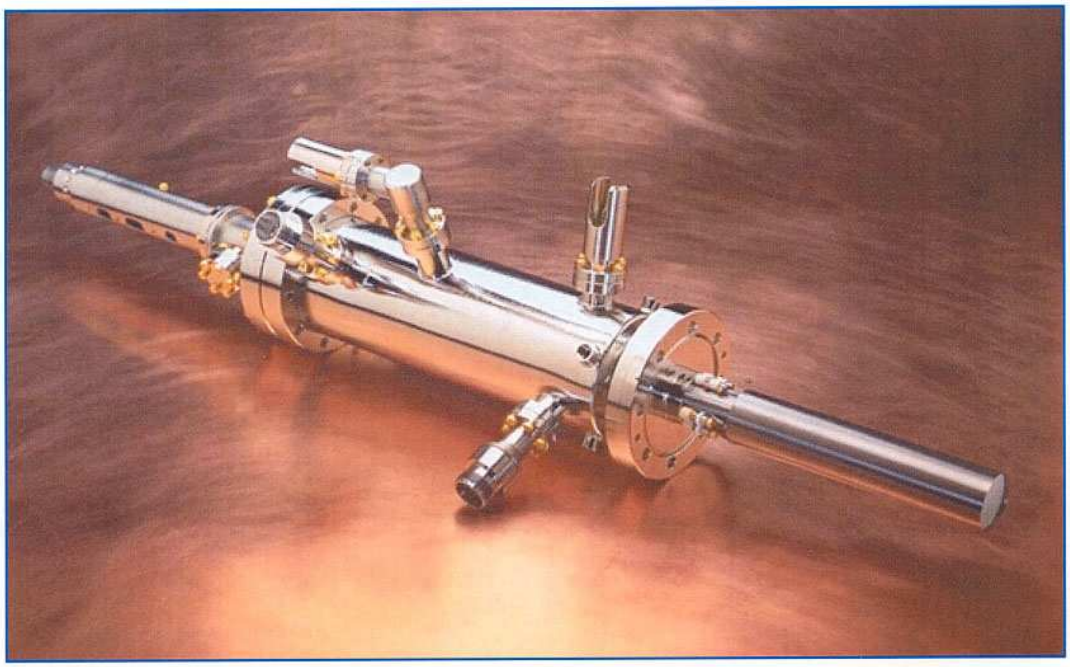


Figure 2.3 : Cellule craqueur à vanne antimoine, le principe est le même que celui de la cellule craqueur à vanne As.

Rouillard *et al* [5] ont étudié les propriétés épitaxiales de structures mixtes antimoniure/arséniure en fonction de l'espèce Sb_4 ou Sb_2 envoyée pendant la croissance. Ils se sont aperçus que la quantité d'As résiduelle incorporée dans les antimoniures diminuait fortement lorsque le craqueur antimoine était toujours maintenu à la température de production de l'élément Sb_2 (cache fermé). En effet, lors de la croissance du système (Al, Ga, In)As la pression résiduelle de l'As est suffisante pour qu'il soit condensé sur les parties les moins chaudes du système. Ainsi une température de l'étage craqueur élevée permet d'éviter le dépôt de l'As sur le cache et au voisinage du craqueur d'antimoine. Ceci diminue alors fortement la contamination des matériaux antimoniures par de l'As résiduel émis par la cellule d'antimoine pendant leur croissance. Mais cet effet est aussi lié, comme nous le verrons au chapitre IV, à la compétition d'incorporation entre l'antimoine et l'As_4 qui est plus favorable pour Sb_2 que pour Sb_4. D'autre part, il a été clairement démontré que l'utilisation de Sb_2 par rapport à Sb_4 était bénéfique pour les propriétés électroniques du binaire de base GaSb (en particulier on obtient une plus faible concentration de l'accepteur résiduel natif, responsable de la conductivité résiduelle de type p du GaSb non dopé) [5, 6].

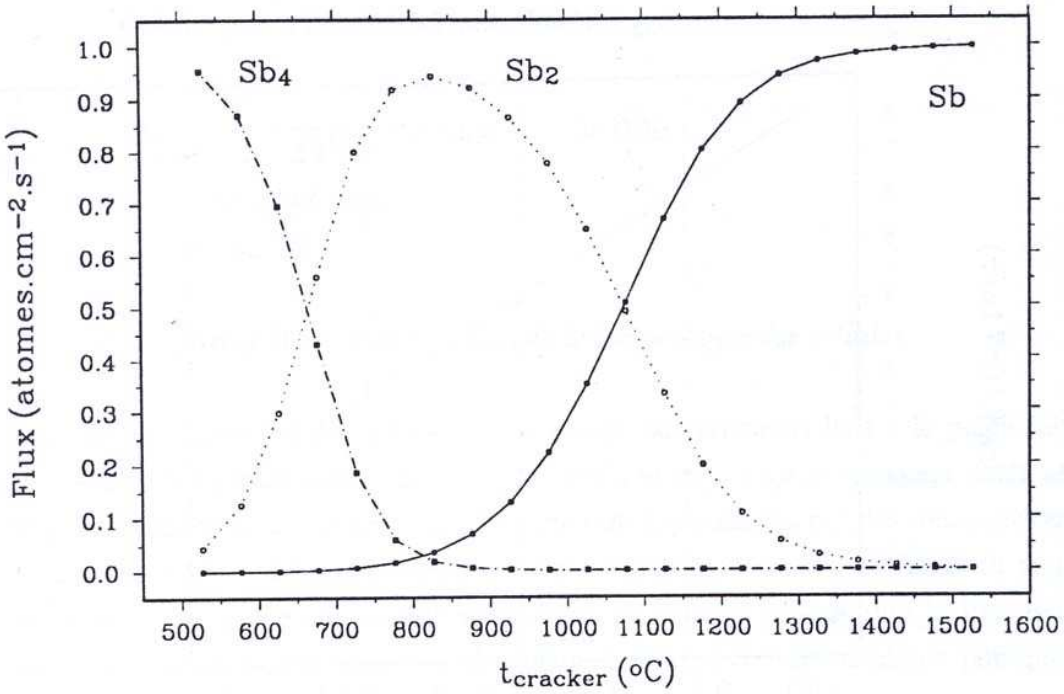


Figure 2.4 : Espèces générées par la cellule craqueur antimoine en fonction de la température de l'étage craqueur [5].

L'ensemble des échantillons a donc été réalisé avec une température de craqueur antimoine élevée (900°C) qui assure la dissociation des tétramères d'antimoine Sb_4 en dimères

d'antimoine Sb_2, et limite l'incorporation non intentionnelle d'arsenic. De plus l'utilisation d'une telle température de craquage permet d'éviter un bouchage éventuel du craqueur en le maintenant à une température largement supérieure à celle de l'étage d'évaporation de type Knudsen (500-600°C).

2.1.1.2. Contrôle en temps réel de la croissance

Le contrôle in situ des vitesses de croissance en épitaxie par jets moléculaires est réalisé par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante [7]. Le terme anglais correspondant est RHEED, pour Reflection High Energy Electron Diffraction.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons monocinétique d'une énergie généralement comprise entre 10 et 50 keV en incidence rasante (< 2 °) sur la surface de l'échantillon. Les deux directions d'observation les plus couramment utilisées dans le cas des semi-conducteurs cubiques III-V sont les azimuts [110] et [-110] [2]. Une partie du faisceau est simplement réfléchie par la surface et donne la tache spéculaire. Une autre partie est diffractée par la surface du cristal et donne le motif de diffraction constitué de lignes de volume et de lignes de surstructures dans le cas d'une surface reconstruite. L'ensemble du signal est visualisé sur un écran fluorescent. L'observation des oscillations de l'intensité de la tache spéculaire au cours de la croissance par nucléation 2D permet de remonter à la vitesse de croissance des matériaux épitaxiés [8, 9]. Ce phénomène est expliqué schématiquement à la figure 2.5. La surface initiale étant considérée comme parfaitement lisse, elle est associée au maximum de réflectivité. La formation d'îlots bidimensionnels au cours de la croissance diminue la réflectivité de la surface et donc l'intensité de la tache spéculaire. L'intensité passe d'un minimum pour une demi-couche à un maximum lorsque la monocouche est complète. La période des oscillations correspond ainsi à la croissance d'une monocouche. Si la croissance procède par nucléation bidimensionnelle, la vitesse de croissance est déterminée par la mesure de la période des oscillations de l'intensité de la tache spéculaire. La croissance des matériaux III-V en épitaxie par jets moléculaires se fait généralement avec un excès d'éléments V, l'élément limitant la vitesse de croissance étant alors l'élément III (de coefficient de collage = 1, dans la plage de température de croissance généralement utilisée). Dans ces conditions de

[2] Les atomes des plans de surface (001) d'un matériau de structure sphalérite (blende de zinc) présentent deux liaisons pendantes dirigées selon les directions [110] ou [-110], suivant qu'ils soient de type éléments III ou éléments V. Ces atomes se réorganisent de façon à minimiser l'énergie de surface. Ceci se traduit par une maille de surface différente de celle de volume, provoquant l'apparition sur le diagramme de diffraction de raies d'ordre fractionnaire. Ainsi, une reconstruction (2x3) indique l'observation d'une tache intermédiaire pour la diffraction dans la direction [110], et de deux taches intermédiaires pour la diffraction dans la direction [-110].

croissance, la période entre deux oscillations correspond à la croissance d'une monocouche moléculaire de matériau III-V. Les vitesses de croissance des matériaux InAs, AlSb et GaSb ont été mesurées par RHEED à une température d'échantillon de 400°C, qui permet d'observer des oscillations pour ces trois types de matériaux lorsque la croissance est réalisée sur un substrat de GaSb (100) non désorienté. Il en est de même pour les vitesses de GaAs, AlAs et AlGaAs, mais en utilisant des substrats de GaAs (100) non désorienté. Dans la gamme de températures de croissance généralement considérée, l'utilisation de substrats non désorientés est indispensable pour que la croissance s'effectue par nucléation bidimensionnelle, les substrats désorientés favorisant un type de croissance par avancée de marches qui n'entraîne pas d'oscillations de la tache spéculaire [10].

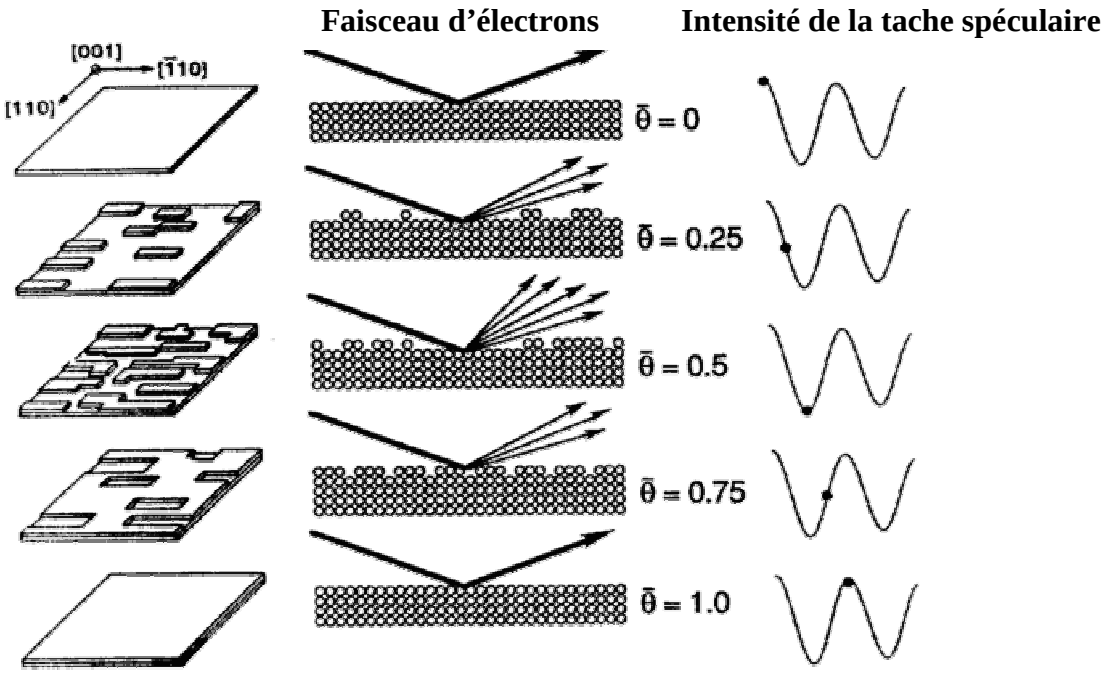


Figure 2.5 : Principe des oscillations RHEED. L'intensité de la tache spéculaire du faisceau RHEED varie temporellement (en fonction du taux de couverture θ lors de la croissance, avec une période qui correspond à la croissance d'une monocouche (1 MC) (Neave *et al* [9]).

Lors de la croissance, le substrat est chauffé par le rayonnement d'un four à filament plat. La température de l'échantillon est évaluée grâce à l'utilisation d'un pyromètre IR.

Le pyromètre que nous utilisons est un pyromètre bande étroite à courte longueur d'onde ($\lambda \approx$ 0,94 µm), étalonné à partir de l'observation par RHEED du point de désorption de l'oxyde natif d'une surface de GaAs (100) ayant subi une attaque chimique $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ (582°C). Néanmoins, ce pyromètre est peu fiable à basse température (en dessous de 450°C).

Dans ces conditions, il est très difficile de connaître la véritable température de l'échantillon en croissance car l'émissivité mesurée par le pyromètre dépend, en plus de celle de la surface de l'échantillon proprement dite, des émissions parasites provenant des cellules d'effusion dont le cache est ouvert et du support en molybdène du substrat [11]. Pour garantir la reproductibilité de la température de croissance d'un échantillon à l'autre, à basse température, la température de croissance a été calibrée grâce à un repère établi par les reconstructions de surfaces observées sur les substrats de GaSb. Ce repère est basé sur les travaux de Yang *et al*, menés sur la transition de reconstruction (1x5)-> (1x3) du GaSb avec un flux de Sb_2 équivalent de 1 à 2 MC/s à la température de 415°C [12, 13].

2.1.2. Calibrage des éléments V

2.1.2.1. Mécanisme d'incorporation des éléments V

Les éléments III sont évaporés sous forme monoatomique, ce qui leur permet d'être, dans les conditions standards incorporés selon un processus simple dans le matériau. En revanche les éléments V sont eux évaporés sous forme de tétramères ou de dimères suivant les températures de craquage utilisées, mais très rarement sous forme de monomères.

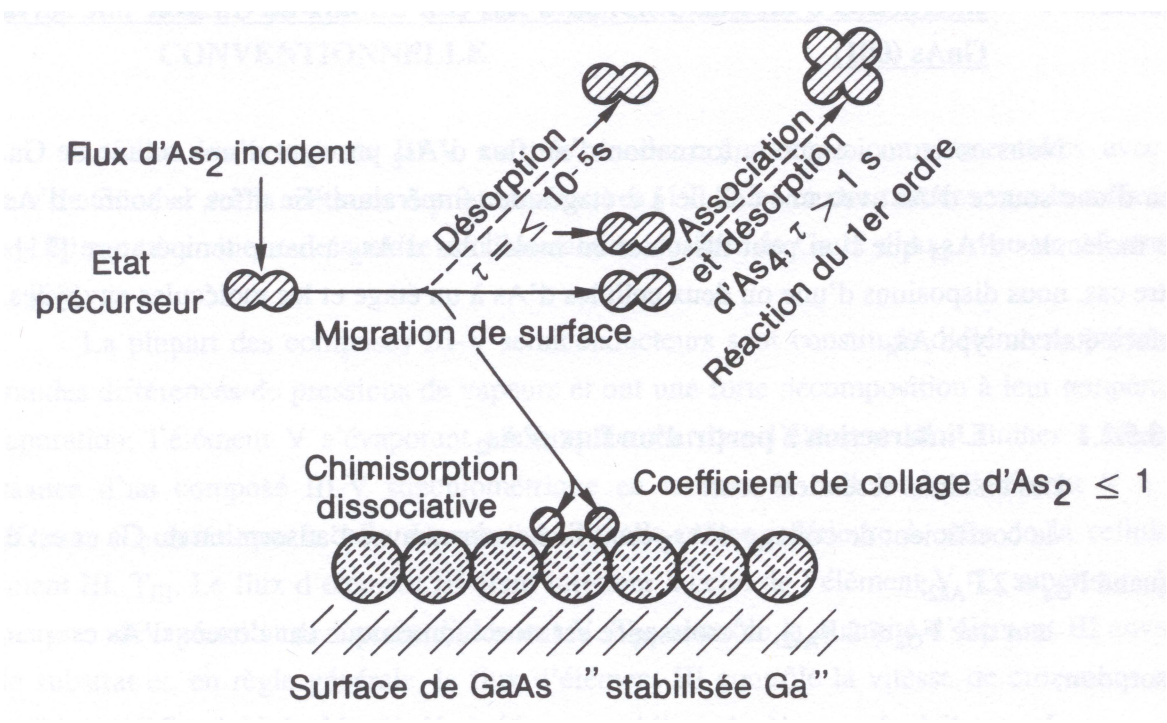


Figure 2.6 : Modèle d'incorporation des dimères As_2 [14].

Ainsi dans le cas des tétramères et des dimères une dissociation est nécessaire avant leur incorporation. Le mécanisme d'incorporation de l'arsenic, suivant l'espèce présente dans la phase gazeuse durant la croissance de GaAs, a été étudié notamment par Foxon *et al* [14].

Le modèle d'incorporation des dimères est le plus simple (cf. figure 2.6). Une molécule d'As_2 vient se chimisorber à la surface du semi-conducteur en se dissociant, ce qui permet l'incorporation de 2 atomes d'arsenic par formation de liaisons avec 2 atomes de gallium voisins. Si le dimère ne se dissocie pas, il peut se désorber, ou éventuellement se recombiner avec un autre dimère pour former une molécule tétramère qui se désorbe. Ainsi le coefficient de collage de l'As_2 est proportionnel à la population d'adatomes de gallium et peut donc atteindre 1 sous excès de Ga. Toutes les molécules As_2 incidentes sont alors incorporées.
Le modèle d'incorporation des tétramères As_4 est plus complexe (cf. figure 2.7), deux molécules tétramères doivent d'abord se chimisorber sur un site proposant 4 atomes de gallium libres. Les tétramères se dissocient et 2 atomes de chacun d'entre eux s'incorporent en formant des liaisons avec les atomes de gallium. Les 4 atomes restant se regroupent et forment une nouvelle molécule tétramère qui se désorbe (cette dernière étant décorrélée temporellement de celles simplement réfléchies par la surface).

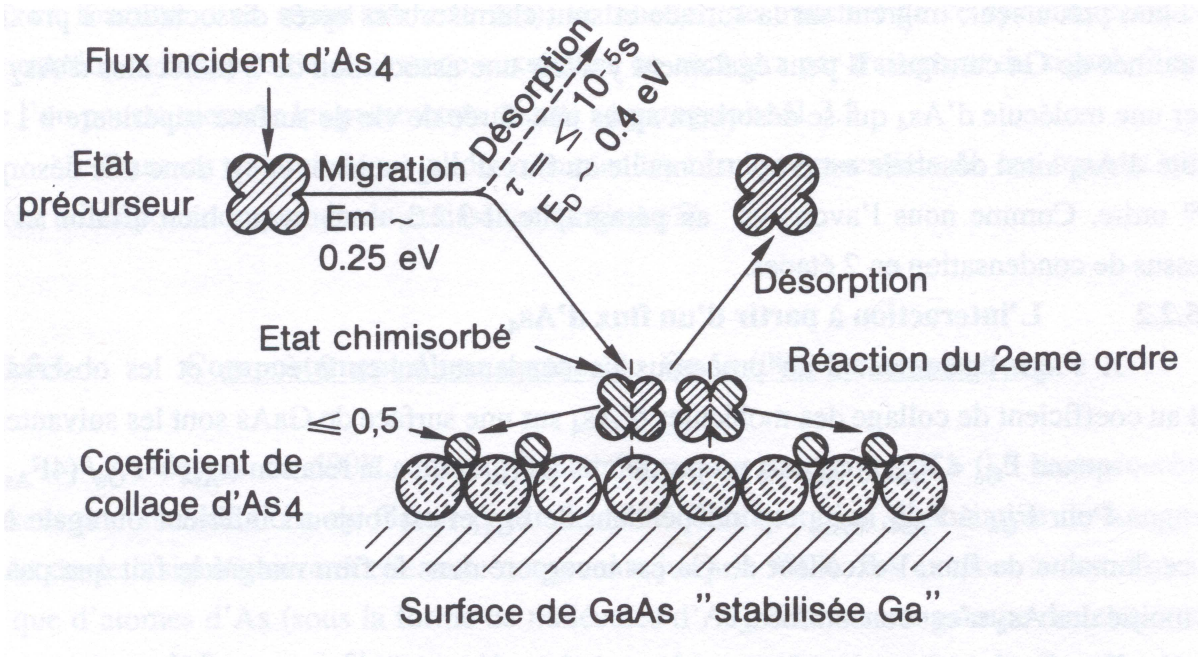


Figure 2.7: Modèle d'incorporation des tétramères As_4 [14].

Lorsque le flux incident d'As_4 est faible (As<<Ga), le processus limitant l'incorporation est la probabilité de rencontre de 2 molécules d'As_4 sur la surface riche en Ga. Lorsque celui-ci est plus important (As>>Ga), le processus limitant sera la quantité de Ga présent en surface. Ce type d'incorporation implique un coefficient de collage de l'As_4 limité au maximum à 0,5. Pratiquement, nous verrons dans la suite que, pour le calibrage de l'As_4 par les oscillations limitées, il faut se placer dans le cas où le flux d'As est inférieur mais proche du flux de Ga, pour justement éviter ces processus limitants.

Le modèle d'incorporation des dimères As_2 peut être étendu à l'incorporation des dimères Sb_2. En revanche, ce n'est pas le cas en ce qui concerne les tétramères Sb_4. Les résultats de Waterman et al [15] semblent bien indiquer que chaque molécule Sb_4 en interaction avec la surface conduit à l'incorporation de 4 atomes d'antimoine. De cette manière le coefficient de collage de l'antimoine peut être égal à 1 même si sa forme évaporée est un tétramère. Bertru dans sa thèse [16] a proposé un modèle selon lequel l'antimoine s'incorpore à partir de surstructures organisées qui se forment en surface mises en évidence par la reconstruction (1x3). La coupure des liaisons Sb-Sb nécessaire à la croissance d'un matériau stœchiométrique se produit alors par réaction directe du gallium avec l'antimoine de ces surstructures.

2.1.2.2. Méthodologies de calibrage

Pour déterminer le flux d'atomes d'éléments V envoyé sur la surface (exprimé en atomes/cm^2.s) pour une pression donnée d'éléments V (généralement exprimée en Torr), deux méthodes peuvent être utilisées.

a) Cas des Arséniures

Dans le cas des arséniures, la première procédure utilise le diagramme de phase des reconstructions de surface de GaAs[3]. La croissance du matériau GaAs est tout d'abord réalisée sur un substrat de GaAs dans les conditions de croissance habituelles, sous excès d'arsenic. La vitesse de croissance du GaAs est mesurée en RHEED, le flux de gallium étant fixé. La pression d'arsenic est ensuite diminuée jusqu'à l'observation de la transition de reconstruction du diagramme RHEED (2x4), caractéristique d'une surface stabilisée arsenic,

[3] L'observation du motif de diffraction en RHEED permet l'analyse des différentes reconstructions de surface.

au diagramme RHEED (4x2) caractéristique d'une surface stabilisée gallium. Grâce à une jauge Bayard-Alpert[4], qui peut être positionnée à la place de l'échantillon, on mesure la pression d'arsenic P_o correspondant à la transition observée. On considère par définition [17] que à la transition 2x4 ⇒ 4x2, sur un substrat de GaAs dont la température est maintenue à 550°C, le rapport du flux d'arsenic effectivement incorporé et du flux de gallium[5] $J_{As}^{effectif}\big|_{transition}/J_{Ga}$ est égal à 1 (figure 2.8).

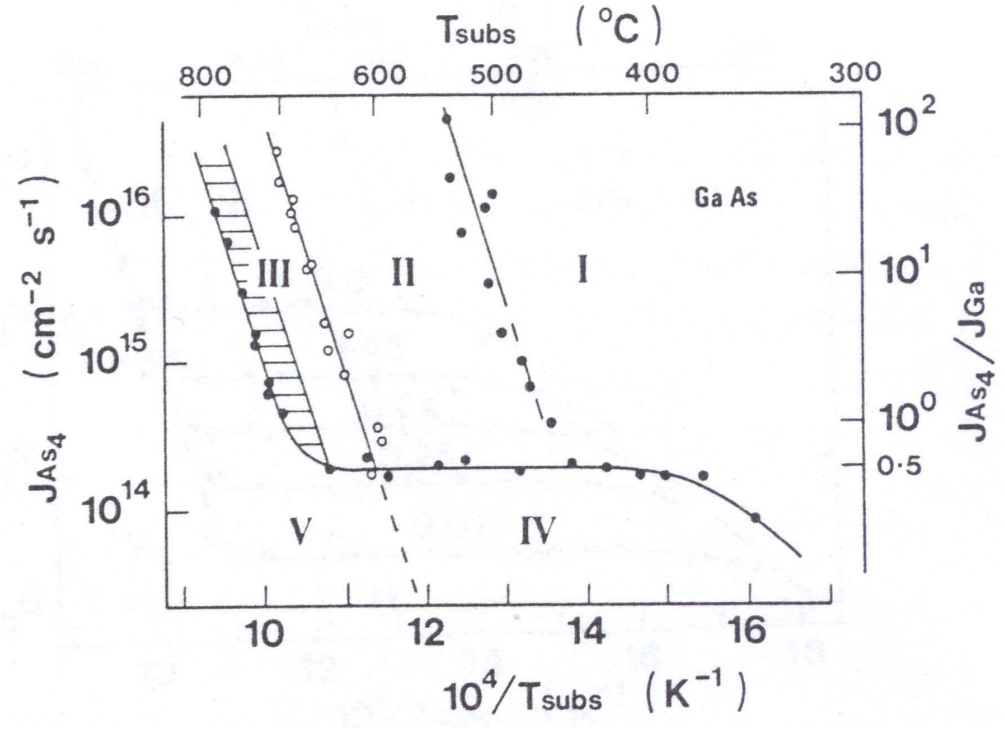


Figure 2.8 : Diagramme de phase des reconstructions de surface de GaAs (100) pour une vitesse de croissance de GaAs fixée à 0,65 µm.h^{-1} (d'après la Référence [17]). Les reconstructions de surfaces suivantes sont observées :

Région I : mélange de (2 x 4) et de c(4 x 4)
Région II : (2 x 4)
Région III : (1 x 1)
Région IV : (4 x 2)
Région V : c(8 x 2)

Cette transition de reconstruction de surface est un phénomène physique dépendant uniquement des flux d'As et de Ga dans une plage de température assez large (figure 2.8). Elle est donc indépendante du système EJM utilisé.

[4] Le principe de fonctionnement d'une telle jauge est le suivant : les molécules de gaz sont ionisées après impacts avec des électrons émis par un filament chauffé. Ces ions sont recueillis sur un collecteur et donnent naissance à un courant proportionnel à la pression.
[5] Le coefficient de collage du gallium dans ces conditions de croissance est de 1.

Si l'on considère le mécanisme d'incorporation de Foxon *et al* [14] (cf ci-dessus), une molécule d'As_4 fournit seulement 2 atomes d'arsenic pour l'incorporation. Dans ces conditions, à la transition de reconstruction, le rapport des flux incorporés d'As_4 et de gallium Φ_{As_4}/Φ_{Ga} est égal à 0,5.

Le rapport V/III "effectif" que nous indiquerons pour l'épitaxie d'un matériau arséniure, sur GaAs, correspondra au rapport $\Phi_{As}^{effectif}/\Phi_{III}$ avec $\Phi_{As}^{effectif} = \frac{P_{As4}}{P_o} \times \Phi_{As}^{effectif}\Big|_{transition}$. Dans le cas d'un matériau arséniure épitaxié sur un substrat différent de GaAs, le rapport J_{As}^{eff}/J_{III} que nous indiquerons sera corrigé de la densité surfacique. Par exemple, dans le cas d'InAs épitaxié sur GaSb, le flux J_{In} est le flux d'atomes In arrivant sur GaSb : ce dernier est donné par la relation $\Phi_{In} = v_{In} \times d_{GaSb}^{surfacique}$ (où v_{In} est la vitesse d'In(As) mesurée par RHEED, et $d_{GaSb}^{surfacique}$ la densité surfacique de GaSb). La correction de la densité surfacique sera aussi prise en compte pour les croissances réalisées sur d'autres substrats (InP et InAs). La densité surfacique des différents substrats utilisés est indiquée dans le tableau 2.1.

Substrat	GaAs	GaSb	InAs	InP
Densité surfacique (atomes/cm^2)	6,26x10^{14}	5,38x10^{14}	5,45x10^{14}	5,81x10^{14}

Tableau 2.1: Densité surfacique des différents substrats utilisés.

La deuxième méthode de calibrage du flux d'As utilisable est l'observation des oscillations en régime de croissance limité par le flux d'arsenic, dites oscillations limitées (ou induites) par l'As [18]. On ne mesure pas ainsi le flux direct d'arsenic, mais la vitesse d'incorporation de l'arsenic.

L'expérience est la suivante. Lors de la croissance de GaAs sur GaAs, le flux d'élément III est réglé de façon à être en léger excès par rapport à celui de l'élément V. C'est alors l'élément V qui contrôle la croissance, sa vitesse d'incorporation correspond à la vitesse de croissance déduite des oscillations RHEED (un exemple d'oscillation limitée est donné pour le cas des arséniures à la figure 2.9).

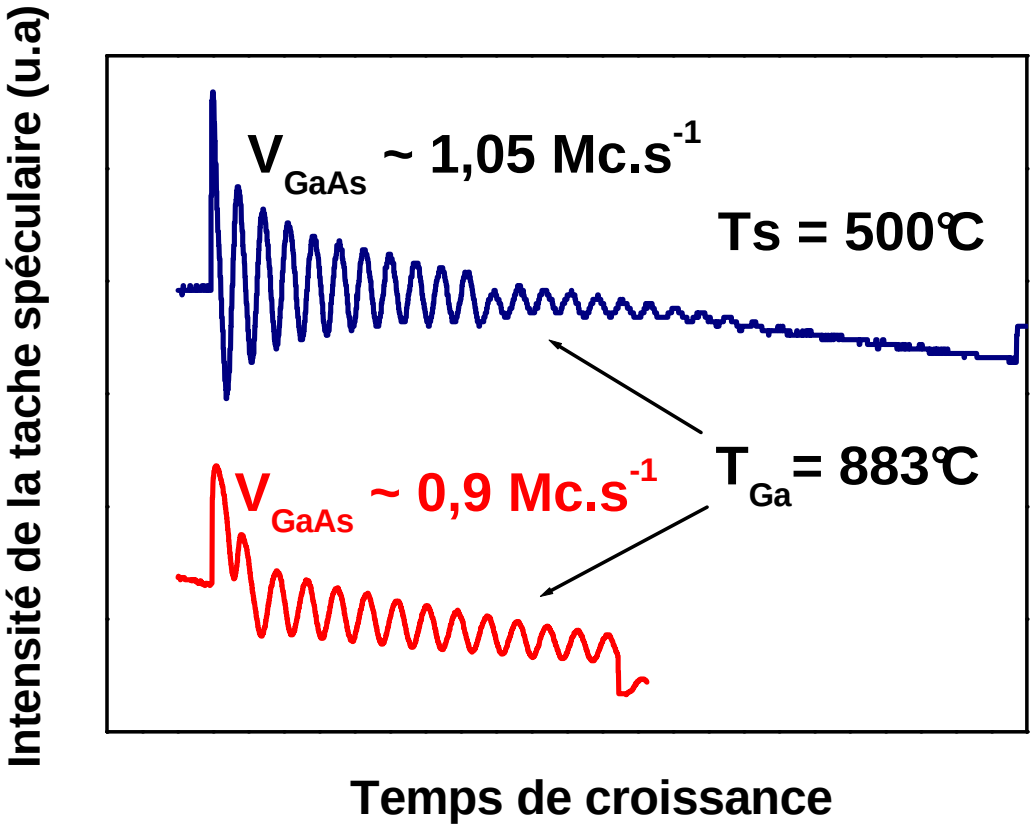


Figure 2.9 : Oscillations RHEED servant au calibrage des vitesses d'incorporation de Ga et d'As sur GaAs. Les oscillations RHEED sont limitées (i) par le flux de gallium quand l'élément V est en excès (partie supérieure), comme dans les conditions habituelles de croissance, ou (ii) par le flux d'arsenic quand l'élément III (Ga) est en excès (partie inférieure). On observe bien que, dans le cas (ii), la vitesse de croissance est plus faible (0,9 MC/s) que dans le cas (i) (1,05 MC/s). La température de croissance est de 500°C. La cellule de Gallium étant à une température identique dans les deux cas, on en déduit que l'oscillation du bas correspond à une croissance limitée par le flux d'arsenic.

Les travaux de Lewis *et al* montrent que l'incorporation de l'arsenic (As_4) est sensible à la température de croissance dans la gamme 400°C-600°C, et ce d'autant plus que le flux d'As_4 incident est faible (figure 2.10). Les calibrages effectués par cette procédure, pour être les plus fiables et les plus reproductibles, doivent donc être effectués à basse température (autour de 400°C), et avec un flux incident de Ga qui, tout en étant supérieur au flux effectif d'As_4 ou d'As_2, reste proche de celui-ci.

Dans la pratique, les deux méthodes présentées ici sont en bon accord (~15%).

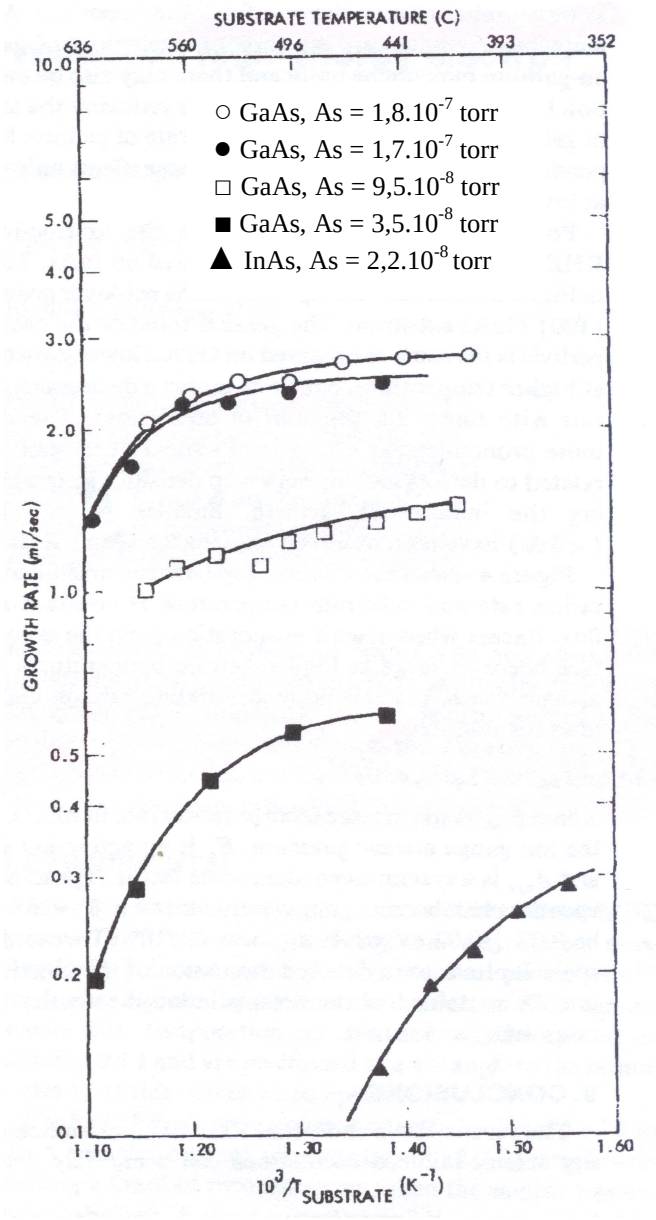


Figure 2.10: Vitesse de croissance déduite des oscillations de croissance en régime limité par le flux d'arsenic en fonction de la température de croissance [18].

b) Cas des Antimoniures

Dans les matériaux antimoniures, il n'existe guère qu'une transition de surface bien identifiée sur GaSb (100). Il s'agit de la transition (1x3)-> (1x5) observée en arrêt de croissance sous flux de Sb_2 ou de Sb_4 [13]. Cette reconstruction est associée à une variation du recouvrement en Sb de la surface ($\theta_{Sb(1x5)} > \theta_{Sb(1x3)}$). Cependant, le $\Delta\theta_{Sb}$ correspondant n'est pas bien établi et d'autre part est trop limité pour pouvoir être utilisé pour le calibrage du flux incident de Sb_2 ou de Sb_4.

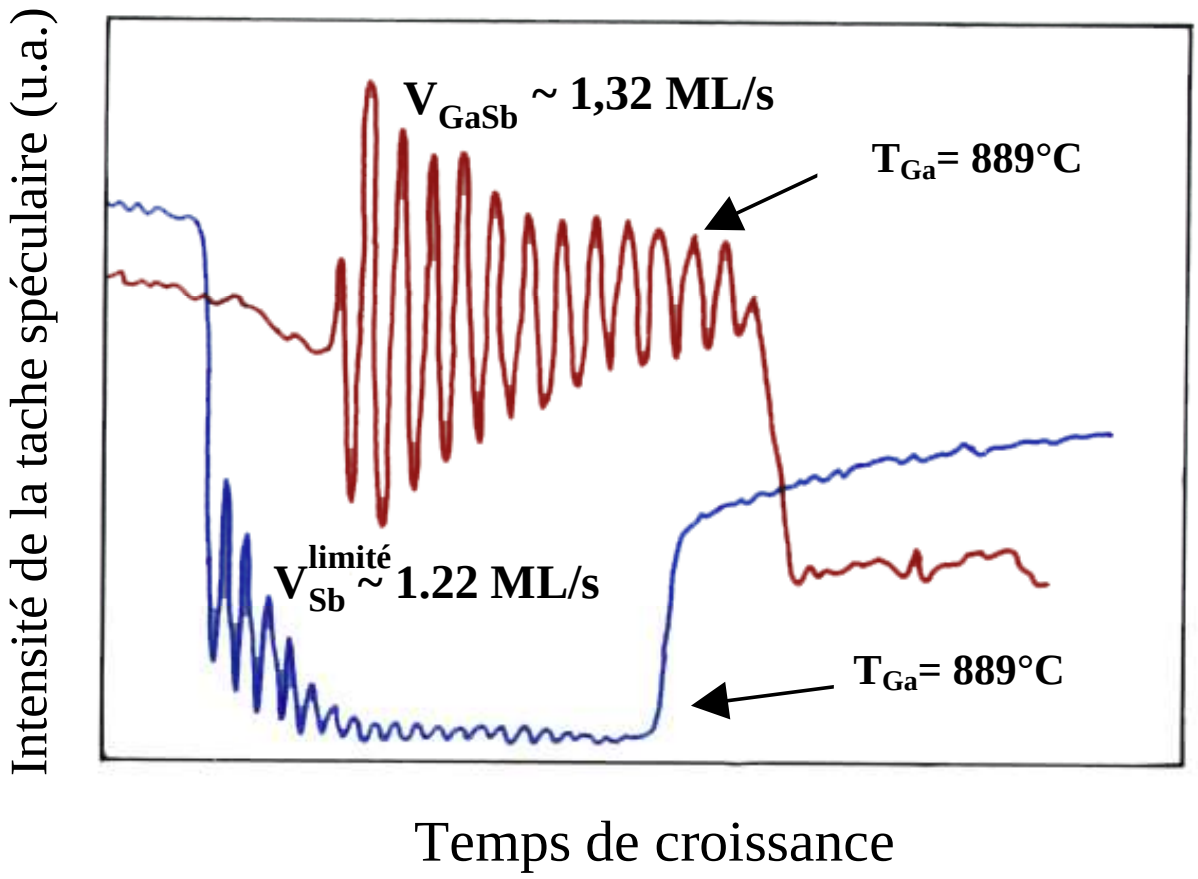


Figure 2.11: Oscillations RHEED servant au calibrage des vitesses d'incorporation de Ga et de Sb dans le cas de la croissance de GaSb. Les oscillations RHEED sont limitées (i) par le flux de gallium quand l'élément V est en excès (partie supérieure), comme dans les conditions habituelles de croissance, ou (ii) par le flux d'antimoine quand l'élément III est en excès (partie inférieure). On observe bien que, dans le cas (ii), la vitesse de croissance est plus faible (1,22 MC/s) que dans le cas (i) (1,32 MC/s). La cellule de Gallium étant à une température identique dans les deux cas, on en déduit que l'oscillation du bas correspond à une croissance limitée par le flux d'antimoine.

La vitesse d'incorporation des atomes d'antimoine dans les matériaux GaSb ou AlSb est en fait obtenue via l'observation des oscillations "limitées" par le flux d'éléments V [15]. L'expérience (cf. figure 2.11) est similaire à celle décrite pour l'arsenic. Si l'on suppose que le coefficient de collage des molécules d'antimoine (ici Sb_2) est égal à 1 dans ces conditions de croissance (excès d'éléments III), alors $\Phi_{Sb}^{effectif}\big|_{limité} = v_{Sb}^{limité} \times d_{Sb}^{surfacique}$.

Contrairement au cas de l'arsenic, Waterman *et al* [15] ont montré que dans le cas de GaSb la vitesse d'incorporation pour Sb_2 et Sb_4 ne varie pas pour des températures de substrat comprises entre 350°C et 530°C.

2.1.3. Désoxydation thermique des substrats InAs, GaSb et InP

La qualité cristalline d'une couche épitaxiée par EJM dépend fortement de la qualité de la surface du substrat, qui est généralement recouverte par un oxyde mince. Cet oxyde doit être évaporé avant toute croissance. Si la surface du substrat est mal désoxydée au début de l'épitaxie, des phases parasites vont se former à l'interface couche/substrat, et générer des défauts altérant la qualité cristalline de la couche[6]. Les substrats actuels sont dits « epi-ready » c'est-à-dire prêts à l'emploi. L'élimination de l'oxyde s'effectue donc seulement par désorption thermique en portant le substrat à une température suffisante tout en le maintenant sous un flux de l'élément V correspondant (arsenic pour GaAs et InAs, antimoine pour GaSb, etc) [12]. Le flux d'élément V permet de compenser l'évaporation préférentielle des atomes V de la surface. En revanche, sur les substrats d'InP, nous ne pouvons agir de la sorte puisque notre bâti n'est pas équipé d'une source de phosphore. L'étape de désoxydation est dans ce cas plus critique. Sans cellule phosphore, la désoxydation des substrats InP est effectuée couramment sous As [19, 20]. Mais il est aussi possible d'effectuer la désoxydation sous antimoine, ou encore sous un flux mixte As et Sb. Godefroy *et al* [20] ont suivi in situ la désoxydation des substrats InP par des analyses de photoémission XPS (en anglais, X-ray Photoelectron Spectroscopy) et UPS (en anglais, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Ils ont montré que l'utilisation couplée de deux flux As_4 et Sb_4 permet une désoxydation complète du substrat d'InP dès 520°C, sans dégradation du substrat et ce jusqu'à une température de 530°C. Sous arsenic seul, il faut atteindre la température de 545°C pour obtenir la désoxydation totale du substrat InP, température correspondant à la limite de la formation d'un excès d'élément III à la surface [21]. Ceci rend cette procédure délicate car le substrat peut rapidement être irrémédiablement détérioré par la formation de clusters d'In à la surface.

Ainsi pour nos couches épaisses de calibrage GaAsSb et AlAsSb, nous avons procédé à la désoxydation suivant la méthode sous As + Sb décrite par Godefroy *et al* [20]. Le substrat d'InP est exposé aux flux d'As_4 et de Sb_2 avec un rapport As/Sb d'environ 2, le flux d'arsenic étant fixé à 1,75 $MC.s^{-1}$, et chauffé jusqu'à la température de 525°C. Le substrat est maintenu à cette température une dizaine de minutes, avant de le redescendre à la température de croissance désirée. Les matériaux GaAsSb ou AlAsSb sont ensuite directement épitaxiés sur

[6] En général, des couches tampons du même composé que celui du substrat et de quelques centaines de nanomètre d'épaisseurs sont réalisées pour atténuer les perturbations causées par l'élimination de l'oxyde (rugosité de surface).

une telle surface sans réalisation de couche tampon. Les travaux de Godefroy *et al* ont montré que dans ces conditions environ 2 monocouches d'$InAs_xSb_{1-x}$ ($x \approx 0.1$) se forment à la surface [20].

En revanche, pour les structures du type laser à cascade quantique, nous sommes obligés de réaliser la croissance de GaInAs directement sur InP, et donc de désoxyder le substrat InP sous flux d'As. Pour éviter d'avoir à chauffer le substrat à haute température et risquer d'endommager la surface, nous effectuons la désorption de l'oxyde en deux étapes. Tout d'abord, nous chauffons, dans la chambre de dégazage, le substrat d'InP sans flux d'élément V, à la température de 350°C (la température de sublimation congruente de l'InP étant de 360°C). Nous le maintenons à cette température pendant 1 heure. Ensuite le substrat est introduit dans la chambre de croissance, ce dernier est alors stabilisé sous faible flux As et présente dès 400°C une reconstruction de surface (2x1), traduisant l'état peu oxydé de la surface. Ensuite nous continuons la montée progressive en température du substrat jusqu'à 500°C (reconstruction 2x1 intense), puis nous descendons rapidement à la température de croissance désirée, pour ne pas abîmer la surface. Les résultats de Godefroy *et al* indiquent que le début de la désoxydation se situe à 490°C [20], et la désoxydation complète est obtenue pour 545°C. Nous estimons d'après le bon contraste du diagramme RHEED 2x1 que la surface obtenue selon notre procédure de croissance est désoxydée. Le substrat est alors prêt pour la croissance de GaInAs.

2.2. Méthodologie pour l'analyse par HRXRD des structures périodiques

Cette partie présente la procédure d'analyse par Diffraction des Rayons X en mode Haute Résolution, en anglais High Resolution X-Ray Diffraction (HRXRD), que nous avons mise en place pour l'étude des multicouches antimoniure/arséniure. En effet, cette méthode est indispensable pour caractériser les superréseaux (SR) de calibrage, permettant de déterminer ou de vérifier les paramètres pertinents tels que la vitesse de croissance, la composition des couches épitaxiées et la nature des interfaces.

Nous rappellerons tout d'abord la méthode de dépouillement de diffractogrammes de superréseaux de type III_AIII_BV/III_BV (AlGaAs/GaAs ou InGaAs/GaAs). Ensuite nous verrons que cette méthode ne peut pas s'appliquer, sans hypothèses sur les interfaces, dans le cas des superréseaux III_AV_A/III_BV_B (InAs/AlSb). Enfin nous montrerons l'intérêt de l'utilisation de doubles superréseaux pour la caractérisation des hétérostructures $III_AIII_BV_A/III_CV_AV_B$ (GaInAs/AlAsSb). Nous commenterons l'effet de la contrainte induite par les interfaces sur le dépouillement des diffractogrammes des superréseaux.

2.2.1. Méthode de dépouillement standard pour les SR III_AIII_BV/III_BV : exemple des SR arséniures

Dans le cas de superréseaux constitués de bicouches de type III_AIII_BV/III_BV (par exemple AlGaAs/GaAs ou InGaAs/GaAs) l'étude du diffractogramme expérimental permet de remonter aisément à la concentration en élément III_A du superréseau et à l'ensemble des épaisseurs épitaxiées [22].

Il s'agit de résoudre un système de trois équations à trois inconnues : la concentration moyenne x en élément III de la couche de type III_AIII_BV et les nombres de monocouches moléculaires n_1 et n_2 des matériaux III_BV et III_AIII_BV respectivement. La période P du superréseau est obtenue avec une grande précision à partir de la séparation angulaire périodique des pics satellites $\Delta\theta_s$. Les paramètres de maille $a_1^\perp$ et $a_2^\perp$ sont les paramètres de maille perpendiculaires des matériaux III_BV et III_AIII_BV.

$$P = n_1 \frac{a_1^\perp}{2} + n_2 \frac{a_2^\perp}{2} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta_s \cos\theta_B} \qquad \text{eq. 2.1}$$

L'écart angulaire $\Delta\theta$ entre le pic substrat θ_s et le pic d'ordre zéro θ_{sr0} ($\Delta\theta=\theta_s-\theta_{sr0}$) permet de remonter dans le cadre de la théorie cinématique au paramètre de maille perpendiculaire moyen $a^\perp_{moyen}$ du superréseau.

$$a^\perp_{moyen} = \frac{n_1 a_1^\perp + n_2 a_2^\perp}{n_1 + n_2} \qquad \text{eq. 2.2}$$

Les grandeurs $\Delta\theta$ et $a^\perp_{moyen}$ sont liées par la relation suivante:

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^\perp_{moyen} = \frac{a^\perp_{moyen} - a_{substrat}}{a_{substrat}} = \frac{\sin\theta_B}{\sin(\theta_B - \Delta\theta)} - 1 \approx -\frac{\Delta\theta}{\tan\theta_B}\,^{7} \qquad \text{eq. 2.3}$$

où θ_B est l'angle de Bragg du substrat.

La concentration moyenne de l'élément III_A dans le matériau III_AIII_BV est liée au rapport des flux des éléments III arrivant sur la surface. Prenons l'exemple de la croissance d'un superréseau composé de couches de GaAs et de GaInAs épitaxiées sur GaAs. Quillec *et al* [22] ont montré que la concentration d'indium x_{In} dans la couche de $Ga_{1-x}In_xAs$ peut être

[7] Le terme $\frac{\Delta\theta}{\tan\theta_B}$ correspond à l'approximation au 1er ordre de cette loi.

calculée à partir de la relation suivante déduite du rapport des flux des éléments arrivant sur la surface (avec t_1 et t_2 les temps de croissance, et n_1 et n_2 le nombre de monocouches des barrières de GaAs et des puits de GaInAs, respectivement) :

$$x_{In} = 1 - \frac{(n_1 t_2)}{(n_2 t_1)} \qquad \text{eq. 2.4}$$

Si la couche est épitaxiée de façon cohérente sur le substrat, sans formation de dislocations, on peut écrire la relation bien connue :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_R = \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp = B\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp \qquad \text{eq. 2.5}$$

avec $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_R$ le désaccord entre les paramètres relaxés de la couche et du substrat, ν le coefficient de Poisson dépendant des constantes élastiques du matériau épitaxié, et B le coefficient de distorsion.

La composition de la couche GaInAs est obtenue à partir des équations (2.4) et (2.5) et peut être exprimée de la façon suivante :

$$x_{In} = \frac{(a_{GaAs} / \Delta a_{relax})(1 + t_1 / t_2)}{(\tan(\theta_B) / B\Delta\theta) + (a_{GaAs} / \Delta a_{relax})(t_1 / t_2)} \qquad \text{eq. 2.6}$$

où Δa_{relax} est la différence de paramètres de maille entre le GaAs et le GaInAs.

Dans le cas étudié ci-dessus, étant donné que les éléments III_A et III_B sont liés au même type d'élément V, le profil des interfaces dans la direction z (s'il est bien répété périodiquement dans le superréseau) n'a pas d'influence majeure sur le diffractogramme expérimental. Une ségrégation d'éléments III_A ne modifie ni l'écart angulaire entre pics satellites ni la position de l'ordre zéro du superréseau (avec l'hypothèse de la linéarité des coefficients de Poisson). Pour observer l'existence d'une telle ségrégation aux interfaces, on est obligé de recourir à la simulation du diffractogramme HRXRD de la structure complète, car le type d'interface graduelle qui en résulte peut influencer uniquement les intensités relatives des pics satellites [23].

2.2.2. Cas particulier des SR III_AV_A/III_BV_B : exemple des superréseaux antimoniure/arséniure

Dans le cas d'un superréseau III_AV_A/III_BV_B (par ex : InAs/AlSb), la position de l'ordre zéro sur le diffractogramme est sensible aux phénomènes d'échange entre les éléments V_A et V_B qui se produisent aux interfaces [24]. Ces phénomènes d'échange font apparaître des monocouches moléculaires de type III_AV_B ou III_BV_A qui influent directement la position de

l'ordre zéro du diffractogramme (voir chapitre III). De la même façon, une ségrégation d'éléments III_A ou V_A dans la couche III_BV_B fait varier la position de l'ordre zéro sur le diffractogramme (voir chapitre V). Il n'est donc plus possible d'extraire directement du diffractogramme l'ensemble des paramètres structuraux d'un superréseau III_AV_A/III_BV_B [12].
Dès lors qu'on est obligé de tenir compte de la nature chimique et de l'extension selon z des interfaces dans un superréseau III_AV_A/III_BV_B, le système à résoudre contient plus d'inconnues que d'équations. Il faut donc recourir à la simulation des diffractogrammes de superréseaux InAs/AlSb en réalisant différentes hypothèses sur la nature des interfaces.

Nous allons tout d'abord expliquer de façon qualitative le diagramme de diffraction d'un superréseau InAs/AlSb. Dans le cadre de la théorie cinématique, un superréseau InAs/AlSb peut être schématisé dans la direction z de l'espace réel comme le résultat du produit de convolution d'un peigne de Dirac de période P par la somme de deux fonctions rectangles correspondant aux couches minces d'InAs et d'AlSb (nous négligeons ici l'épaisseur totale du superréseau expérimental) [22]. La largeur de ces fonctions rectangles est égale à l'épaisseur d'InAs Ep_{InAs} et à celle d'AlSb Ep_{AlSb} respectivement.

L'intensité diffractée par un tel objet est obtenue en calculant le carré de la norme de sa transformée de Fourier (TF). La TF d'une fonction rectangle de largeur Ep est un sinus cardinal de largeur à la base 2/Ep et la TF d'un peigne de Dirac de période P est un peigne de Dirac de période 1/P.
Le diagramme de diffraction de l'échantillon se décrit alors comme le carré de la somme de deux sinus cardinaux multipliés par un peigne de Dirac de période 1/P. On considère, en première approximation, que les deux sinus cardinaux sont suffisamment espacés pour remplacer le carré de leur somme par la somme de leur carré. La description angulaire de l'intensité diffractée dans le cadre de la théorie cinématique est présentée figure 2.12.
Les sous-enveloppes situées aux angles $\theta > \theta_B$ et $\theta < \theta_B$ correspondent au matériau contraint en tension (InAs) et au matériau contraint en compression (AlSb), respectivement, sur le substrat de GaSb.

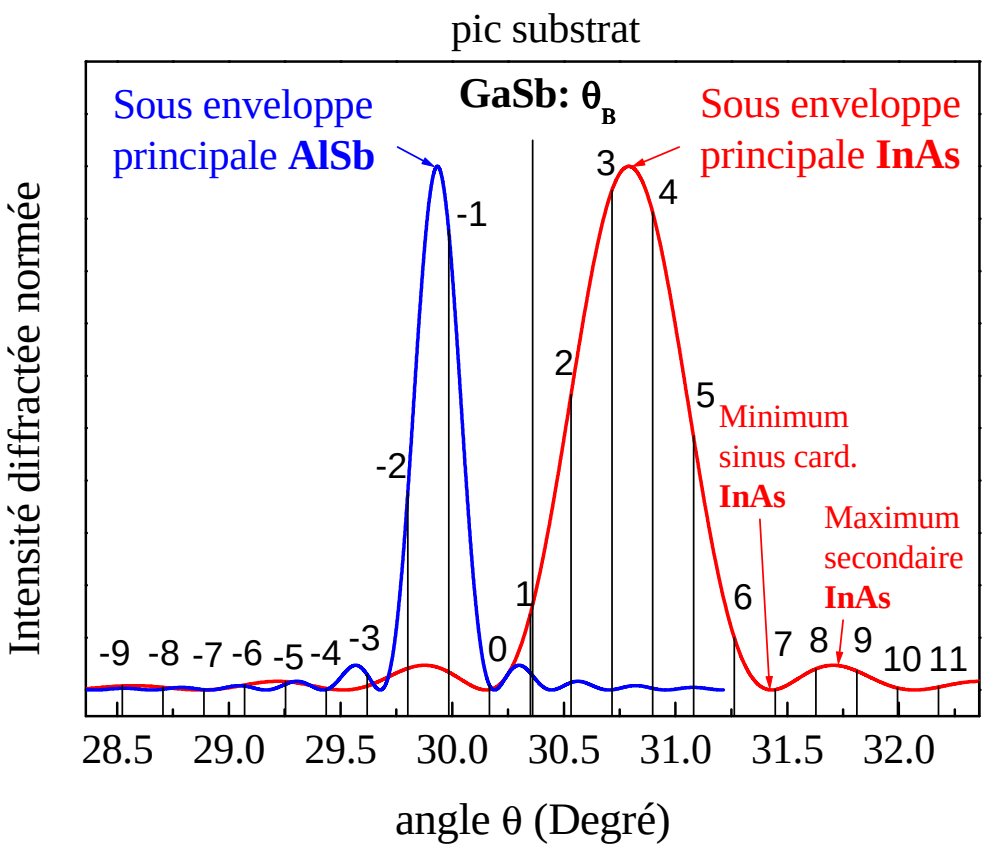


Figure 2.12:Représentation schématique du profil de diffraction d'un superréseau InAs (Ep_{InAs}=8 nm) / AlSb (Ep_{AlSb}=20 nm) dans le cadre de la théorie cinématique. L'intensité des sous-enveloppes caractéristiques des matériaux InAs et AlSb est normée à 1. Les indices correspondent à l'ordre des pics satellites.

La position angulaire de la sous-enveloppe principale du matériau i (i= InAs ou AlSb) est donnée par :

$$\theta_i = \arcsin\left(\frac{\sin\theta_B}{1+\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_i^{\perp}}\right) \qquad \text{eq. 2.7}$$

et la largeur à la base du sinus cardinal est :

$$\frac{\lambda}{2\cos\theta_B}\times\frac{1}{\frac{Ep_i}{2}}\times\frac{180}{\pi} \text{ degrés.} \qquad \text{eq. 2.8}$$

La position de l'ordre zéro du superréseau, correspondant au paramètre de maille moyen $a^{\perp}_{moyen}$ du superréseau, est donnée par :

$$\theta_{ordre0} = \arcsin\left(\frac{\sin\theta_B}{1+\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{\perp}_{moyen}}\right) \qquad \text{eq. 2.9}$$

et l'écart angulaire entre deux pics satellites correspond à :

$$\frac{\lambda}{2\cos\theta_B}\times\frac{1}{P}\times\frac{180}{\pi}\text{ degrés.} \qquad \text{eq. 2.10}$$

Les deux sous-enveloppes des matériaux InAs et AlSb se recouvrent et interfèrent dans la zone proche du pic substrat. Une variation de l'épaisseur d'un matériau (Ep_{InAs} ou Ep_{AlSb}) se traduit par un décalage des minima et des maxima secondaires de la sous-enveloppe associée à ce matériau. La position angulaire de la sous-enveloppe principale du matériau ne varie cependant pas lors de ce changement d'épaisseur [12].

Nous verrons au chapitre V qu'une ségrégation d'indium se produit aux interfaces AlSb/InAs dans les structures mixtes antimoniure/arséniure. Cette ségrégation d'In induit une contrainte importante à l'interface AlSb/InAs par la création du matériau Al(In)Sb. Cette interface ségrégée conduit en fait à une contrainte additionnelle équivalente à une monocouche d'InSb. Le système à résoudre pour la détermination des épaisseurs individuelles du superréseau en prenant en compte l'interface est alors le suivant :

$$P = n_{InAs}\frac{a^{\perp}_{InAs}}{2} + n_{AlSb}\frac{a^{\perp}_{AlSb}}{2} + n_{interface}\frac{a^{\perp}_{interface}}{2} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta_s\cos\theta_B} \qquad \text{eq. 2.11}$$

$$a^{\perp}_{moyen} = \frac{n_{InAs}a^{\perp}_{InAs} + n_{AlSb}a^{\perp}_{AlSb} + n_{interface}a^{\perp}_{interface}}{n_{InAS} + n_{AlSb} + n_{interface}} \qquad \text{eq. 2.12}$$

où l'interface est équivalente à 1 monocouche d'InSb (c.à.d. $n_{interface}$=1 et $a^{\perp}_{interface}$ est le paramètre de maille de l'InSb contraint sur le substrat suivant la direction perpendiculaire), $\Delta\theta s$ est la séparation angulaire périodique des pics satellites et θ_B l'angle de Bragg.

Pour simuler correctement le diagramme de diffraction expérimental d'un superréseau, il faut tenir compte de l'interaction entre les faisceaux directs et réfléchis dans le matériau. C'est pourquoi nous utilisons une procédure de simulation des profils de diffraction basée sur la théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés de Tagaki-Taupin [25-27].

Cette simulation[8] appliquée sur nos échantillons de référence, dont les épaisseurs des couches d'InAs et d'AlSb et de l'interface InSb sont celles déduites en utilisant le cadre de la théorie cinématique, présente un écart angulaire $\Delta\theta_{simulé}$ légèrement différent de la valeur du $\Delta\theta_{expérimental}$ mesuré (et entré dans le calcul cinématique), alors que l'ensemble des paramètres de maille et des coefficients d'élasticité utilisés dans le calcul cinématique et dans la simulation dynamique sont les mêmes. Ce type d'écart entre les théories cinématique et dynamique a été constaté et exposé par P.F. Fewster dans son traité "Superlattices [28]. Il impose, pour remonter au désaccord de maille perpendiculaire moyen du superréseau et aux épaisseurs individuelles d'une période, d'utiliser un programme fondé sur la théorie dynamique. Pour ce faire nous utilisons une méthode itérative à partir des calculs cinématiques avec un $\Delta\theta_{effectif}$ tenant compte des effets dynamiques jusqu'à ce que le diagramme simulé présente l'écart angulaire correct $\Delta\theta$ observé sur le diffractogramme expérimental.

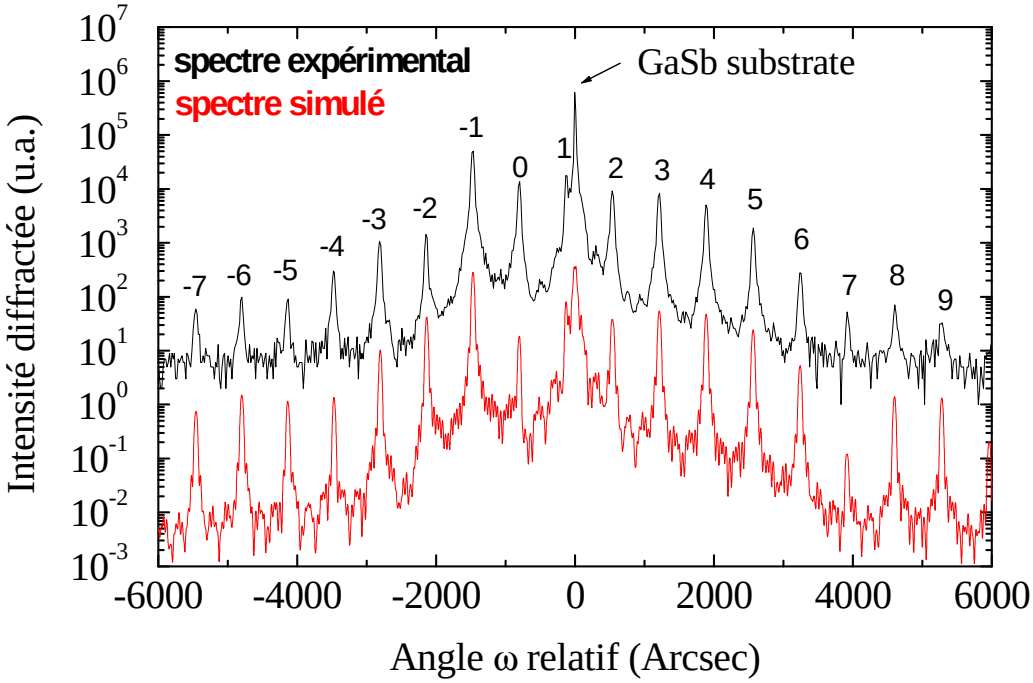


Figure 2.13: Diffractogramme expérimental (en haut) et diffractogramme simulé (en bas) d'un superréseau de référence de 20 périodes, avec les épaisseurs suivantes InAs = 79.4 Å, AlSb = 191.3 Å, et une monocouche d'InSb = 3.4 Å aux interfaces InAs/AlSb.

[8] La principale hypothèse, sur laquelle sont fondées nos simulations, est que toutes les couches épitaxiées sont parfaitement contraintes sur GaSb (croissance pseudomorphique, pas de dislocations). Ceci sous-entend que le matériau constituant les interfaces (InSb) est également parfaitement contraint sur GaSb, avec un paramètre de maille perpendiculaire calculable dans le cadre de la théorie de l'élasticité.

Dans ces simulations la période du superréseau reste constante, elle est fixée par la mesure de l'écart entre les pics satellites du diffractogramme expérimental. Un exemple de simulation d'un superréseau de calibrage est présenté figure 2.13.

2.2.3. Double SR pour le calibrage

Dans le cas d'un superréseau $III_AIII_BV_A/III_CV_AV_B$ (ex GaInAs/AlAsSb), le nombre d'inconnues est trop important pour pouvoir être déterminé avec un seul superréseau. En effet il faut déterminer le nombre de monocouches moléculaires n_{GaInAs} et n_{AlAsSb} et la concentration en Ga (X_{Ga}) et en Sb (X_{Sb}) des couches de $Ga_xIn_{1-x}As$ (matériau puits) et d'$AlAs_{1-y}Sb_y$ (matériau barrière), respectivement. Pour pouvoir extraire l'information liée au nombre plus important de paramètres, nous avons dû utiliser un double superréseau. La structure de notre double superréseau de calibrage est la suivante : tout d'abord une couche tampon de GaInAs de 100 nm sur le substrat d'InP, ensuite croissance de deux SR successifs. Le premier correspond à 80 périodes d'AlAsSb (1,4nm)/GaInAs (2,9nm), le second à 30 périodes d'AlAsSb(6,0nm)/GaInAs(2,0nm), le tout est terminé par une couche de GaInAs de 5,0 nm (figure 2.14). Les paramètres à déterminer pour les superréseaux de période P_1 et P_2 sont alors le nombre de monocouches moléculaires n^1_{GaInAs}, (n^2_{GaInAs}) et n^1_{AlAsSb}, (n^2_{AlAsSb}) et la concentration en Ga (x) et en Sb (y) des couches de $Ga_xIn_{1-x}As$ et d'$AlAs_{1-y}Sb_y$ respectivement. Nous faisons ici l'hypothèse qu'il n'y a pas formation de contrainte additionnelle aux interfaces (cette hypothèse sera commentée par la suite) qui pourrait entraîner une contrainte supplémentaire sur ce type d'hétérostructures. Le système à résoudre est le suivant :

$$P_1 = n^1_{GaInAs}\frac{a^{\perp}_{GaInAs}}{2} + n^1_{AlAsSb}\frac{a^{\perp}_{AlAsSb}}{2}$$
$$P_2 = n^2_{GaInAs}\frac{a^{\perp}_{GaInAs}}{2} + n^2_{AlAsSb}\frac{a^{\perp}_{AlAsSb}}{2} \qquad \text{eq. 2.13}$$

$$\frac{P_1}{a^{1\perp}_{moyen}} = \frac{n^1_{GaInAs} + n^1_{AlAsSb}}{2}$$
$$\frac{P_2}{a^{2\perp}_{moyen}} = \frac{n^2_{GaInAs} + n^2_{AlAsSb}}{2} \qquad \text{eq. 2.14}$$

La connaissance des temps de croissance t^1_{GaInAs}, t^1_{AlAsSb} et t^2_{GaInAs}, t^2_{AlAsSb} des matériaux $Ga_xIn_{1-x}As$ et $AlAs_{1-y}Sb_y$, des superréseaux P_1 et P_2, respectivement, permet de remonter au nombre de monocouches n^1_{GaInAs}, n^1_{AlAsSb}, n^2_{GaInAs}, n^2_{AlAsSb}. Les vitesses de croissance des matériaux puits et barrières V_{GaInAs} et V_{AlAsSb} sont identiques pour les deux superréseaux et donc :

$$n^1_{GaInAs} = V_{GaInAs} \times t^1_{GaInAs}, \quad n^2_{GaInAs} = V_{GaInAs} \times t^2_{GaInAs}$$
$$n^1_{AlAsSb} = V_{AlAsSb} \times t^1_{AlAsSb}, \quad n^2_{AlAsSb} = V_{AlAsSb} \times t^2_{AlAsSb} \qquad \text{eq. 2.15}$$

Nous remontons alors sans équivoque aux paramètres de maille contraints des matériaux $Ga_xIn_{1-x}As$ et $AlAs_{1-y}Sb_y$, et déterminons la composition en Ga (x) et en Sb (y) des couches de $Ga_xIn_{1-x}As$ et d'$AlAs_{1-y}Sb_y$.

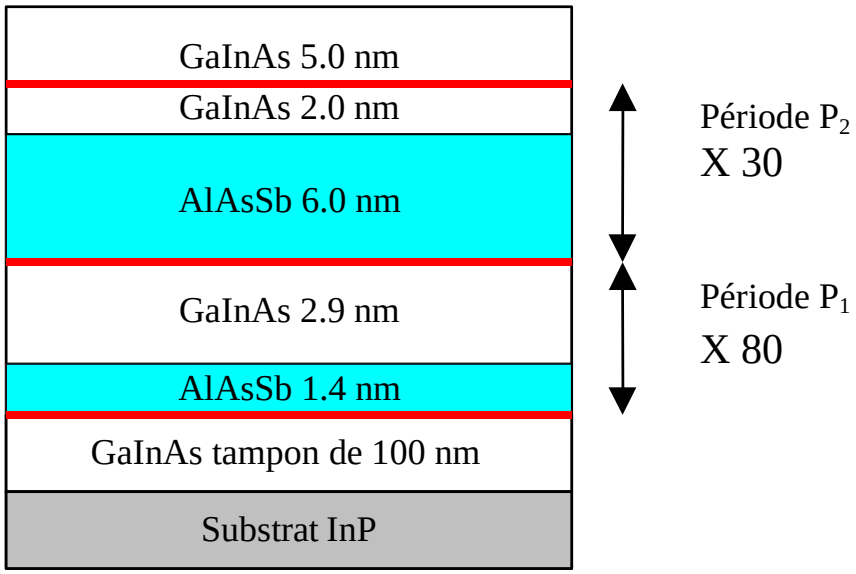


Figure 2.14 : Coupe schématique d'un double superréseau de calibrage GaInAs/AlAsSb.

En fait, comme nous le verrons au chapitre IV, il peut exister dans certaines conditions de croissance une contrainte additionnelle aux interfaces sur ce type d'hétérostructure. La nature des interfaces susceptibles de se former doit alors être également prise en compte dans le système à résoudre.

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue l'ensemble des techniques nous permettant de réaliser et de comprendre les structures mixtes antimoniure/arséniure et les alliages (Al,Ga)AsSb. Nous nous sommes attachés à la mise au point de procédures fines de calibrage pour assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux cellules d'effusion craqueur à vanne qui nous permettent d'obtenir l'élément V sous forme de dimères ou de tétramères, puis aux mécanismes d'incorporation de ces éléments V (sans compétition) suivant l'espèce envoyée. Ceci nous permettra au chapitre IV de comprendre les mécanismes mis en jeux lors de la compétition d'incorporation entre As et Sb dans les alliages (Al,Ga)AsSb et InAsSb.

Dans la seconde partie, nous avons présenté la méthode la plus adaptée (HRXRD) pour obtenir la détermination de l'ensemble des paramètres structuraux de ces hétérostructures, ainsi que le contrôle de l'incorporation des éléments V via la structure fine de superréseaux avec une double période.

Références :

1. D. Huet, M. Lambert, D. Bonnevie and D. Dufresne, *Molecular beam epitaxy of $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ and InP by using cracker cells and gas cells.* J. Vac. Sci. Technol. B. **3**(3), p.823 (1985).
2. T. Ogura and T. Nishinaga, *Efficiency difference in Ga adatom incorporation in MBE growth of GaAs with As_2 and As_4 molecular beam.* J. Cryst. Growth. **211**, p.416 (2000).
3. J. N. Baillargeon, A. Y. Cho and R. J. Fischer, *Electrical Characteristics of InP grown by molecular beam epitaxy using a valved phosphorus cracking cell.* J. Vac. Sci. Technol. B. **12**(2), p.1106 (1994).
4. J. Schmitz, J. Wagner, M. Maier, H. Obloh, P. Koidl and J. D. Ralston, *Unintentional As incorporation in molecular beam epitaxially grown InAs/AlSb/GaSb heterostructures.* J. Electron. Mat. **23**(11), p.1203 (1994).
5. Y. Rouillard, B. Lambert, Y. Toudic, M. Baudet and M. Gauneau, *On the use of dimeric antimony in molecular beam epitaxy.* J. Cryst. Growth. **156**, p.30 (1995).
6. J. Massies, M. Leroux, Y. Martinez, P. Vennegues and S. Laügt, *Molecular beam epitaxy of GaSb/$Al_xGa_{1-x}Sb$ quantum well structures.* J. Cryst. Growth. **160**, p.211 (1996).
7. M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, ed. Springer-Verlag. 1989, New York: Berlin Heildeberg.
8. B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen and B. Boelger, *Rheed studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth - from multiple scattering to band offsets.* Surf. Sci. **168**, p.423 (1986).
9. J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, *Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations.* Appl. Phys. **A31**, p.1 (1983).
10. J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce and J. Zhang, *Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces-a new approach to surface diffusion measurements.* Appl. Phys. Lett. **47**(2), p.100 (1985).
11. M. Nouaoura, L. Lassabatere, N. Bertru, J. Bonnet and A. Ismail, *Problems relevant to the use of optical pyrometers for substrate temperature measurements and controls in molecular beam epitaxy.* J. Vac. Sci. Technol. B. **13**(1), p.83 (1995).
12. I. Prévot, *Croissance et caractérisation d'hétérostructures InAs/AlSb/GaSb*. 2001, Université Paris 6, Paris.
13. M. J. Yang, W. J. Moore, C. H. Yang, R. A. Wilson, B. R. Bennett and B. V. Shanabrook, *Determination of temperature dependence of GaSb absorption edge and its application for transmission thermometry.* Journal of Applied Physics. **85**(9), p.6632 (1999).
14. C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Fundamentals aspects of molecular beam epitaxy.* Curr. Topics. Mater. Sci. **7**, p.1 (1981).

15. J. R. Waterman, B. V. Shanabrook and R. J. Wagner, *Reflection high-energy electron diffraction study of Sb incorporation during molecular-beam epitaxy growth of GaSb and AlSb.* J. Vac. Sci. Technol. B. **10**(2), p.895 (1992).
16. N. Bertru, *Contribution à l'étude de la croissance de GaSb et d'InAs par épitaxie par jets moléculaires*. 1994, Université Montpellier II.
17. S. M. Newstead, R. A. A. Kubiak and E. H. C. Parker, *On the practical applications of MBE surface phase diagrams.* J. Cryst. Growth. **81**, p.49 (1987).
18. B. F. Lewis, R. Fernandez, A. Madhukar and F. J. Grunthaner, *Arsenic-induced intensity oscillations in reflection high-energy electron diffraction measuremnts.* J. Vac. Sci. Technol. B. **4**(2), p.560 (1986).
19. R. Averbeck, H. Riechert, H. Schlötterer and G. Wiemann, *Oxide desorption from InP under stabilizing pressures of P_2 or As_4.* Appl. Phys. Lett. **59**(14), p.1732 (1991).
20. A. Godefroy, S. Abadou, B. Lépine, A. Guivarc'h and G. Jézéquel, *X-ray and UV photoelectron spectroscopy of oxide desorption from InP under As_4 and /or Sb_4 overpressures: exchange reaction As<=>Sb on InP surfaces.* J. Cryst. Growth. **179**, p.349 (1997).
21. A. Overs, G. Jacob, M. P. Besland, V. Drouot, M. Gendry, G. Hollinger, M. Gauneau, D. Lecrosnier and J. L. Benchimol, *Evaluation of InP epi-ready wafers for epitaxial growth*, in *5th International Conference on InP an Related Matérials*. 1993: Paris (France).
22. M. Quillec, L. Goldstein, G. L. Roux, J. Burgeat and J. Primot, *Growth conditions and characterization of InGaAs/GaAs strained layers superlattices.* J. Appl. Phys. **55**(8), p.2904 (1984).
23. X. Marcadet, *Etude physique et réalisation d'hétérostructures GaInAs/GaAs/GaAlAs sur substrats GaAs (-1-1-1) pour les applications optoélectroniques*. 1996, Université Paris XI, Orsay.
24. R. Kaspi, *Compositional abruptness at the InAs on GaSb interface: optimizing growth by using the Sb desorption signature.* J. Cryst. Growth. **201/202**, p.864 (1999).
25. S. Tagaki, *Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distorsion.* Acta. Cryst. **15**, p.1311 (1962).
26. S. Tagaki, *A dynamical theory of diffraction for a distorbed crystal.* J. Phys. Soc. Jpn. **26**, p.1239 (1969).
27. D. Taupin, *Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés.* Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr. **87**, p.469 (1964).
28. P. F. Fewster, *Superlattices*, ed. N.Y. Plenum Press. 1996.

3. CHAPITRE III : Limite pseudomorphique des hétérostructures antimoniures/arséniures

Rappelons que l'objectif général de ce travail de thèse est l'étude et la réalisation de composants variés incluant des lasers à cascade quantique (LCQ) à zone active InAs/AlSb sur substrat GaSb et InAs ou InGaAs/AlAsSb sur substrat InP, des détecteurs photovoltaïques InAsSb et des détecteurs à cascade interbandes (DCI) GaSb/InAs/AlSb sur substrat GaSb. Une des difficultés principales liées à l'élaboration des hétérostructures antimoniures/arséniures nécessaires à la réalisation de tels composants est l'existence de différences importantes entre les paramètres de maille des binaires de base que sont GaAs, GaSb, AlAs, AlSb, InAs et InSb. La croissance d'un système avec désaccord de paramètre de maille peut s'effectuer soit de manière cohérente (croissance pseudomorphique), soit avec formation de dislocations pour accommoder partiellement ou totalement le désaccord de paramètre de maille.

Dans ce chapitre, nous commençons par évaluer pour les différents systèmes de matériaux entrants dans la réalisation des hétérostructures antimoniures/arséniures, l'épaisseur maximum que l'on peut épitaxier sans formation de dislocations. Cette étude est effectuée à partir du modèle classique de Matthews et Blakeslee.

Les résultats obtenus conduisent à la conclusion qu'une ingénierie des contraintes doit être mise en œuvre pour maintenir une croissance pseudomorphique des hétérostructures antimoniure/arseniure pour les épaisseurs nécessaires à la réalisation des composants visés. Nous montrons notamment que, dans le cas des lasers à cascade quantique, les contraintes aux interfaces doivent être ajustées précisément en fonction du dessin du laser et du substrat utilisé.

3.1. Epaisseur critique

La croissance d'un matériau de paramètre de maille différent de celui du substrat se traduit par une accumulation de contraintes dans le matériau épitaxié. Nous considérons ici le cas d'un faible désaccord de maille entre le substrat et le matériau épitaxié (<2%). Dans un premier temps, la déformation du matériau épitaxié nécessaire pour adapter son paramètre de maille planaire ($a_{//}$) à celui du substrat est totalement élastique. La croissance est alors dite pseudomorphique. Seul le paramètre de maille du matériau épitaxié perpendiculaire au plan de croissance ($a_{\perp}$) varie (cf. Chapitre II).

Lorsque l'épaisseur du matériau épitaxié augmente, l'énergie élastique accumulée devient de plus en plus importante. Au delà d'une certaine épaisseur, dite "critique", le système relaxe l'énergie élastique emmagasinée. Selon les matériaux considérés et l'importance de la contrainte, cette relaxation est :

- soit plastique, et la relaxation se fait par formation de dislocations,
- soit élastique, et la relaxation se fait par croissance 3D (formation d'îlots ou forte ondulation du front de croissance). Ce mode de croissance apparaît généralement pour les fortes contraintes ($\Delta a/a \geq 2\%$) et pour des matériaux covalents tels les semiconducteurs III-V. L'épaisseur critique de ce type de relaxation est inférieure à celle correspondant à la formation de dislocations. Dans le cas d'empilements de matériaux alternativement contraints en tension et en compression, la relaxation élastique peut se faire par fluctuations périodiques d'épaisseur (cette fluctuation périodique d'épaisseur, ou ondulation, a été mise en évidence expérimentalement en TEM par Ponchet *et al* [1-3]).

Vu le rôle néfaste des dislocations sur les propriétés électriques et optiques des semiconducteurs, il est important de prévoir pour un matériau désaccordé l'épaisseur maximum que l'on peut épitaxier sans formation de dislocations. L'épaisseur critique où la formation de dislocations devient énergétiquement favorable peut être évaluée d'après différents modèles.

Sur la figure 3.1, nous avons représenté schématiquement le cas a) d'une croissance pseudomorphique, et b) d'une relaxation plastique par formation de dislocations pour $a_{matériau} < a_{substrat}$.

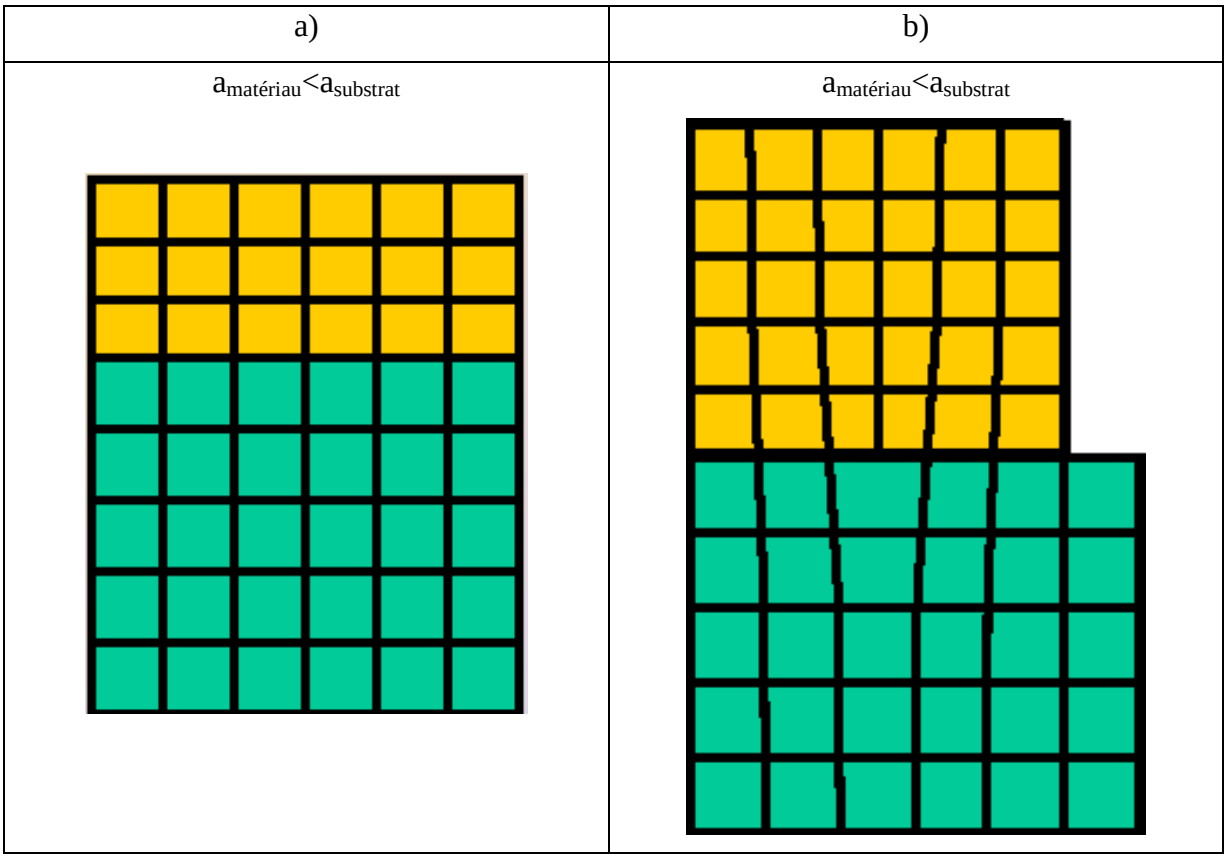


Figure 3.1 : Représentation schématique a) d'une croissance pseudomorphique, b) d'une relaxation plastique par formation de dislocations dans le cas $a_{matériau}<a_{substrat}$.

Nous considérons ici le modèle le plus classique, celui de Matthews et Blakeslee [4] qui traite le cas d'un matériau faiblement désaccordé par rapport au substrat (désaccord de maille < 2%). Il définit l'épaisseur critique comme l'épaisseur à partir de laquelle une dislocation initialement présente dans le substrat glisse latéralement sous l'effet du champ de contrainte. La valeur de l'épaisseur critique h_c qui en résulte dans le cas d'un matériau de structure sphalérite (blende de zinc) épitaxié sur la surface (001) est donnée par la résolution de l'équation suivante :

$$h_c = \frac{D(1-\nu\cos^2\alpha)\left[\ln\left(\frac{h_c}{b}\right)+1\right]}{2\varepsilon Y\cos\beta} \qquad \text{eq. 3.1}$$

où D est le module de cisaillement moyen :

$$D = \frac{G_{matériau}G_{substrat}b}{\pi\left(G_{matériau}+G_{substrat}\right)(1-\nu)} \qquad \text{eq. 3.2}$$

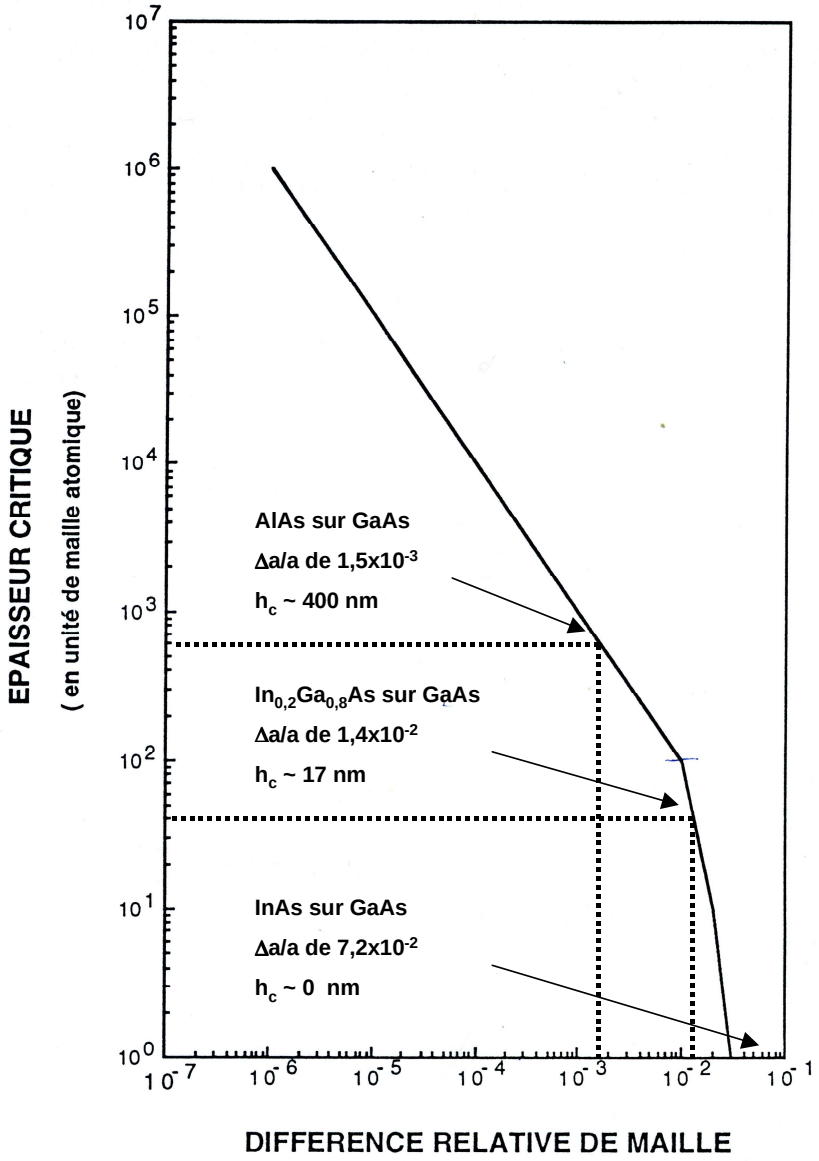


Figure 3.2 : Variation de l'épaisseur critique h_c (en unité de maille atomique du substrat) en fonction du désaccord de maille relatif |ε|[5]. Pour le cas d'InAs sur GaAs, l'épaisseur critique est très faible (ε ~7%) et le modèle utilisé ici ne permet pas de la préciser.

et G est le module de cisaillement du matériau ou du substrat (en fonction de leur coefficients d'élasticité respectifs) :

$$G = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad \text{eq. 3.3}$$

ν est le coefficient de Poisson du matériau :

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad \text{eq. 3.4}$$

α = 60° est l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation.

b est la norme du vecteur de Burger :

$$b = \frac{a_{\text{matériau}}}{\sqrt{2}} \quad \text{eq. 3.5}$$

Y est le module d'Young du matériau :

$$Y = 2G\frac{1+\nu}{1-\nu} \quad \text{eq. 3.6}$$

β est l'angle de 60° entre la ligne de dislocation et l'axe de traction ($\cos\beta = \frac{1}{2}$), et ε est le désaccord entre les paramètres de maille du substrat et de la couche épitaxiée:

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{matériau}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}} \quad \text{eq. 3.7}$$

où $\varepsilon > 0$ représente une contrainte en compression et $\varepsilon < 0$ une contrainte en tension.

La figure 3.2 représente la variation de l'épaisseur critique h_c suivant le désaccord de maille relatif $|\varepsilon|$ entre le substrat et le matériau épitaxié, d'après le modèle de Matthews et Blakeslee. Par exemple, d'après ce modèle, l'épaisseur critique théorique de l'AlAs sur GaAs ($|\varepsilon|$ de $1{,}5\times10^{-3}$) est de 400 nm, pour $In_{0,2}Ga_{0,8}As$ sur GaAs ($|\varepsilon|$ de $1{,}4\times10^{-2}$) elle correspond à 17 nm. Un autre cas classique est celui de InAs sur GaAs ($|\varepsilon|$ de $7{,}2\times10^{-2}$) : l'épaisseur critique est en fait ici très faible (<1 nm) et ne peut être précisée par ce type de modèle.

Matériau	Paramètre de maille (Å)	C_{11} (10^{10} N.m^{-2})	C_{12} (10^{10} N.m^{-2})	ε (%) sur GaSb	ε (%) sur InAs	ε (%) sur InP
InAs	6,0590	8,33	4,53	-0,61	0	+3,25
AlSb	6,1355	8,77	4,34	+0,65	+1,25	+4,55
GaSb	6,0959	8,83	4,02	0	+0,61	+3,9
InSb	6,4794	6,67	3,64	+6,3	+6,9	+10,4
AlAs	5,6619	12,5	5,34	-7,1	-6,5	-3,5
GaAs	5,6535	11,9	5,34	-7,25	-6,7	-3,7

Tableau 3.1 : Paramètres structuraux des matériaux binaires InAs, AlSb, GaSb, InSb, AlAs et de GaAs d'après les références [6, 7].

Les paramètres structuraux des différents matériaux binaires utilisés pour la réalisation de nos hétérostructures ainsi que leurs désaccords de maille (ε) avec les substrats GaSb, InAs et InP sont indiqués dans le tableau 3.1.

L'épaisseur critique prédite par le calcul de Matthews et Blakeslee est de 20 nm pour une couche d'InAs déposée sur GaSb et de 18 nm pour une couche d'AlSb déposée sur GaSb.

Sur substrat InAs, les épaisseurs critiques calculées pour une couche d'AlSb et de GaSb sont respectivement de 6,5 nm et 20 nm.

Notons que dans beaucoup de systèmes de matériaux, les dislocations apparaissent en fait à une épaisseur de couche épitaxiée largement supérieure à celle calculée par le modèle de Matthews et Blakeslee. Le désaccord entre les épaisseurs critiques calculées et mesurées peut provenir du fait que le modèle ne tient pas compte de la nucléation des dislocations et de la cinétique du glissement des dislocations [8], mais aussi du manque de sensibilité des techniques expérimentales utilisées pour détecter l'apparition des premières dislocations dans la couche. Ainsi dans le cas du matériau InAs épitaxié sur GaSb, l'étude menée dans la référence [9] indique que la couche d'InAs est contrainte élastiquement jusqu'à une épaisseur de 200 nm et que la relaxation plastique (apparition de dislocations) de cette contrainte élastique n'est observable par diffraction de rayons X qu'à partir de 300 nm, l'épaisseur critique calculée étant de 20 nm !

Le même type d'étude dans le cas du matériau AlSb déposé sur GaSb [10] indique que la couche d'AlSb est contrainte élastiquement jusqu'à une épaisseur de 100 nm alors que l'épaisseur critique selon Matthews et Blakeslee n'est que de 18 nm.

Dans le tableau 3.1, nous remarquons que les matériaux InAs et AlSb sont désaccordés symétriquement par rapport au substrat GaSb. Le désaccord de maille entre les matériaux InAs et GaSb est de –0,61% alors que celui existant entre les matériaux AlSb et GaSb est de +0,65%. Cela signifie qu'un superréseau réalisé avec le rapport des épaisseurs $\frac{\text{InAs}}{\text{AlSb}} \approx 1$ (dans la limite des épaisseurs critiques individuelles) est accordé en maille sur GaSb. On parle alors dans ce cas de contrainte compensée.

3.2. Limite pseudomorphique dans les hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs

3.2.1. Lasers à cascade quantique InAs/AlSb sur GaSb et InAs

Les lasers à cascade quantique que nous nous proposons de réaliser sur substrat GaSb ou InAs nécessitent un empilement de couches alternées d'InAs et d'AlSb. Le changement simultané des cations et des anions lorsqu'on passe du matériau InAs au matériau AlSb permet en théorie l'existence de deux types d'interfaces entre ces matériaux binaire ; appelées "type InSb" et "type AlAs" (figure 3.3).

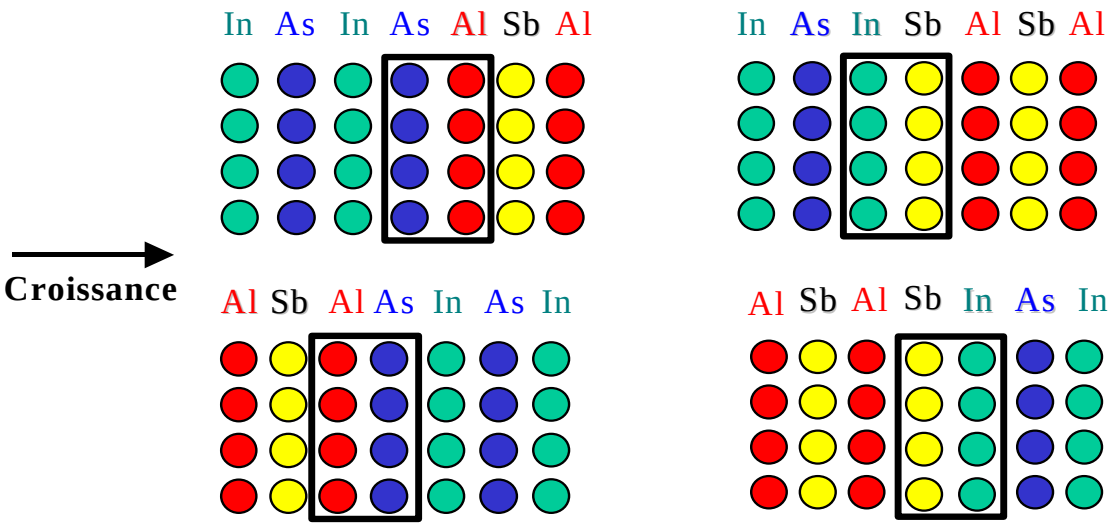


Figure 3.3 : Représentation schématique des plans atomiques constituant les interfaces InAs/AlSb dans le cas d'une interface de type AlAs (à gauche) et de type InSb (à droite). Le sens de croissance est de gauche à droite. Les interfaces AlSb sur InAs sont représentées en haut, les interfaces InAs sur AlSb sont représentées en bas.

Quelle que soit l'interface qui se forme, le point particulièrement important pour la réalisation de structures périodiques est la contrainte induite par cette interface. Nous verrons que suivant les conditions de croissance et les séquences de caches utilisées, la contrainte additionnelle à l'interface peut être ajustée. Dans le cas d'une croissance sur substrat GaSb par exemple, la contrainte additionnelle peut varier de ε = -7,1% (équivalent à la formation d'une monocouche AlAs à l'interface) à ε = +6,3% (équivalent à la formation d'une monocouche InSb à l'interface).

3.2.1.1. Substrat GaSb

La figure 3.4 décrit l'accord de maille des superréseaux AlSb/InAs sur GaSb en fonction du rapport des épaisseurs InAs/AlSb et de l'épaisseur d'AlSb (lignes continues). Les lignes pointillées correspondent à un $|\varepsilon|$ de 10^{-3} ($h_c \sim 10^3$ nm). Trois hypothèses ont été considérées :

a) pas de contrainte additionnelle aux interfaces
b) contrainte additionnelle correspondant à l'ajout d'une monocouche (MC) d'InSb par période
c) contrainte additionnelle correspondant à l'ajout d'une monocouche (MC) d'AlAs par période

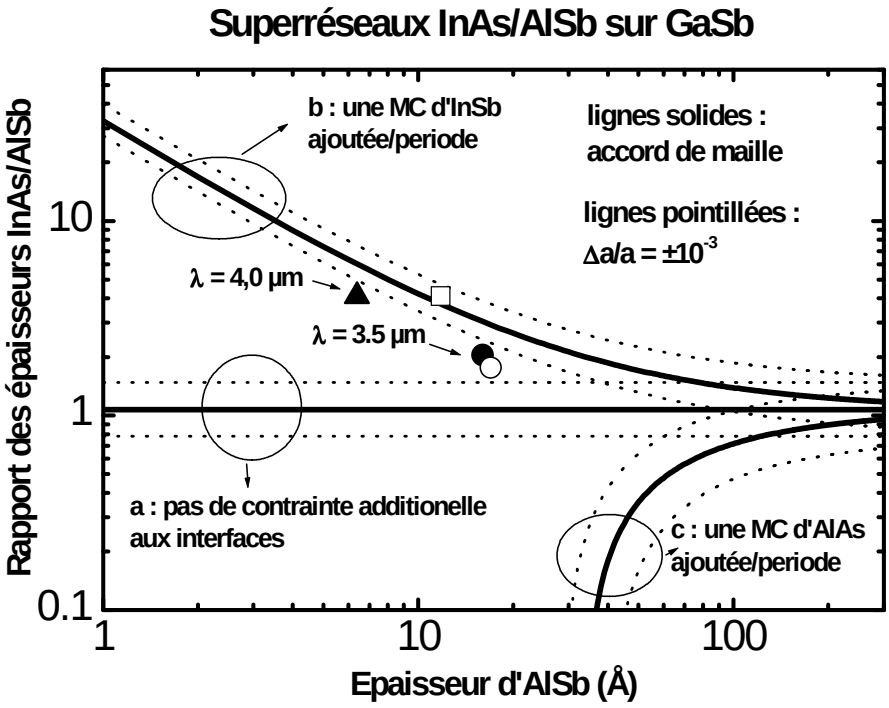


Figure 3.4 : Rapport des épaisseurs InAs/AlSb pour obtenir un superréseau accordé en maille sur GaSb en fonction de l'épaisseur d'AlSb. Les lignes continues représentent les hypothèses suivantes : (a) pas de contrainte ajoutée aux interfaces, (b) une MC d'InSb ou (c) une MC d'AlAs ajoutée par période du superréseau. Les lignes en pointillées représentent les valeurs limites où la valeur absolue du désaccord de maille entre le superréseau et GaSb est inférieure à 10^{-3} (épaisseur critique autour de 1µm). Les symboles correspondent à des dessins typiques de lasers à cascade quantique InAs/AlSb : (cercle vide) région active de la référence [11], (cercle plein) région active de la référence [12] et (triangle) région active de la référence [13]. Le carré vide correspond au dessin d'un détecteur interbandes à cascade (cf. paragraphe 3.2.2.).

Dans le cas où il n'y a pas de contrainte additionnelle, comme $\varepsilon_{AlSb} \approx - \varepsilon_{InAs}$, le rapport des épaisseurs $\frac{InAs}{AlSb}$ doit être égal à ~1 et ce quelle que soit l'épaisseur de la barrière AlSb (épaisseur qui doit cependant rester inférieure à h_c).

Les zones actives des LCQ étudiés correspondent aux symboles (triangle et cercles) de la figure 3.4. Pour une émission allant de 3,5 µm à 4 µm le rapport InAs/AlSb varie de 1,7 à 4,1 et l'épaisseur de la barrière AlSb décroît de 1,7 à 0,64 nm [11,12,13].
L'épaisseur typique d'une zone active est de 1 à 1,5 µm. Ainsi d'après la figure 3.6, pour réaliser la croissance pseudomorphique d'une zone active de LCQ AlSb/InAs sur substrat GaSb émettant dans la gamme 3-5 µm, une contrainte équivalente à 1 monocouche d'InSb doit en fait être ajoutée par période du superréseau ($|\varepsilon|<10^{-3}$, zone délimitée par les lignes pointillées).

3.2.1.2. Substrat InAs

Contrairement au cas précédent, pour les superréseaux réalisés sur les substrats d'InAs, seul le matériau barrière AlSb est désaccordé par rapport au substrat InAs. Pour compenser la contrainte induite par AlSb, il faut donc introduire une contrainte de sens opposé. Ceci est possible par l'ajout d'AlAs aux interfaces.

Sur la figure 3.5, les lignes pointillées représentent les superréseaux AlSb/InAs possédant un désaccord de maille inférieur à 10^{-3} avec le substrat d'InAs, en fonction du rapport des épaisseurs InAs/AlSb et de l'épaisseur d'AlSb . Nous avons effectué le calcul pour 4 types de contrainte additionnelle aux interfaces équivalente à l'ajout de:

a) 0,5 MC d'AlAs par période
b) 1,0 MC d'AlAs par période
c) 1,5 MC d'AlAs par période
d) 2,0 MC d'AlAs par période

Les configurations correspondant aux zones actives des LCQ que nous avons étudiés sont indiquées sur la figure 3.5. Pour une émission allant de 4,3 µm à 5 µm le rapport InAs/AlSb varie de 2,3 à 2,7 tandis que l'épaisseur moyenne de la barrière AlSb évolue de 1,8 à 1,4 nm. D'après cette figure, il est clair que pour réaliser la croissance pseudomorphique d'une zone

active d'environ 1 à 1,5 µm d'épaisseur pour ces LCQ, la contrainte additionnelle qu'il faut ajouter doit être équivalente à ~1 monocouche d'AlAs par période.

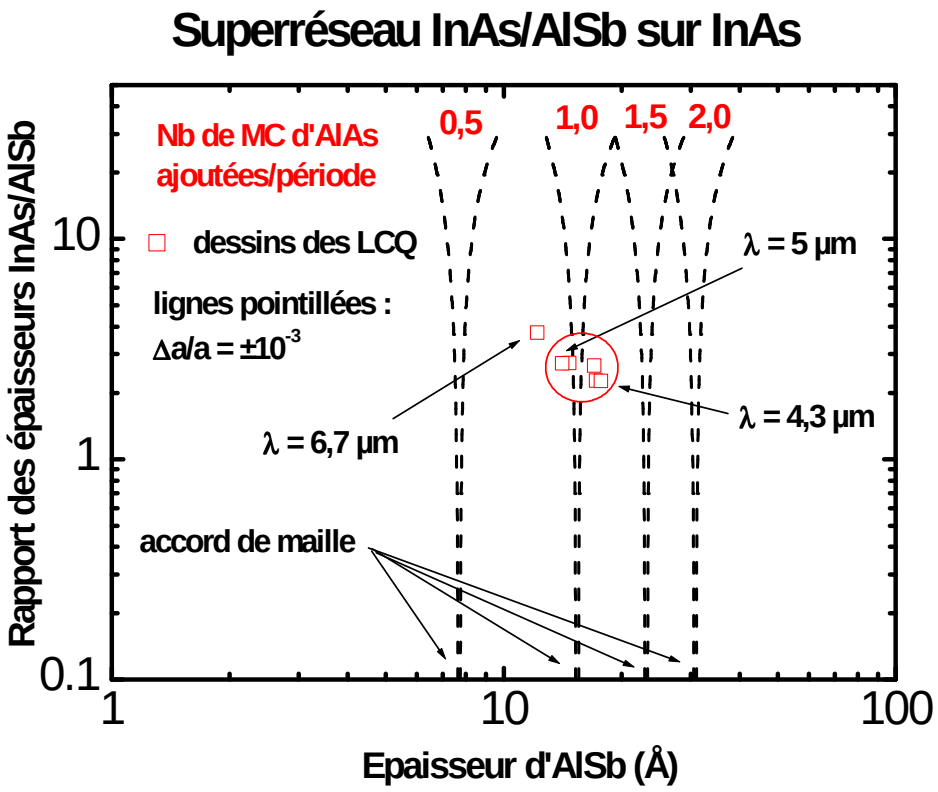


Figure 3.5 : Rapport des épaisseurs InAs/AlSb pour obtenir un superréseau accordé en maille sur InAs en fonction de l'épaisseur d'AlSb. Les lignes pointillées représentent les valeurs limites où la valeur absolue du désaccord de maille entre le superréseau et InAs est inférieure à 10^{-3}, dans les cas où 0.5, 1, 1.5, et 2 MC d'AlAs ont été rajoutées par période. Les carrés correspondent aux structures des différents dessins des lasers à cascade quantique InAs/AlSb sur InAs [14, 15].

Pour conclure, une gestion complète de l'ensemble des contraintes liées à l'empilement périodique correspondant à la zone active d'un laser à cascade quantique InAs/AlSb nécessite la prise en compte de la contrainte additionnelle induite par les différentes interfaces qui peuvent se former lors de la croissance. D'un autre côté, la maîtrise de la formation de ces interfaces nous donne un degré de liberté supplémentaire pour la réalisation des superréseaux des zones actives des LCQ. Ainsi, une contrainte additionnelle équivalente à la formation aux interfaces d'une monocouche d'InSb par période du superréseau rend possible sur GaSb la croissance de structures pseudomorphiques nécessaires au fonctionnement de lasers émettant dans la gamme 3,5 – 4µm. D'autre part, dans le cas de l'utilisation du substrat InAs, la

contrainte associée à l'insertion d'une monocouche d'AlAs par période du superréseau permet de compenser la contrainte induite par l'AlSb et donc d'espérer épitaxier des structures pseudomorphiques pour les LCQ fonctionnant dans la gamme 4–5 µm.

Notons ici que le contrôle de la contrainte additionnelle peut s'effectuer de deux façons :

a) par la création d'une interface *ad hoc* de faible épaisseur (de l'ordre de la MC)
b) par l'utilisation d'un matériau ternaire proche du binaire souhaité

Dans le premier cas, la difficulté provient de la vitesse de rotation du substrat (limitée à 15 tours/min sur notre machine, mais pouvant aller jusqu'à 60 tours/min sur les machines récentes), qui peut empêcher l'obtention d'une interface homogène sur la totalité du substrat ou du plateau. Une solution est alors de diminuer la vitesse de croissance.
Dans le second cas, de l'As dans l'AlSb permettrait d'accorder les LCQ sur InAs, mais la difficulté est alors liée à l'ajustement du flux d'As (ici, cela correspond à ~13% d'As). Pour les hétérostructures épitaxiées sur les substrats de GaSb on pourrait réaliser le matériau AlInSb pour compenser la contrainte. Cependant, dans ce cas, il faut utiliser des vitesses de croissance différentes nécessitant l'utilisation de 2 cellules d'In.

3.2.2. SR antimoniures/arséniures pour la détection dans la fenêtre 3-5 µm

3.2.2.1. Détecteur Interbande à Cascade (DIC)

La zone active des DIC est composée d'empilements GaSb/InAs/AlSb périodiques épitaxiés sur GaSb. Dans ce cas seuls les matériaux InAs et AlSb sont contraints sur GaSb et l'on se retrouve dans les conditions étudiées pour la croissance des superréseaux AlSb/InAs sur GaSb (cf. paragraphe 3.2.1.1.). La structure DIC que nous avons réalisée est reportée sur la figure 3.4 (carré vide). Ainsi, pour réaliser la croissance pseudomorphique d'une zone active de DIC GaSb/InAs/AlSb absorbant à 4,5 µm, de même que pour les LCQ, une contrainte équivalente à ~1 monocouche d'InSb doit être ajoutée par période du superréseau

3.2.2.2. Superréseaux GaSb/InAs pour la détection

Dans le cas des superréseaux GaSb/InAs épitaxiés sur GaSb, on se ramène à un cas similaire à celui étudié précédemment pour les superréseaux InAs/AlSb sur InAs. En effet, seul le matériau puits InAs est désaccordé par rapport au substrat GaSb. Il faut donc introduire une

contrainte de sens opposé pour compenser la contrainte induite par InAs. Ceci est possible par l'ajout d'InSb aux interfaces, ou encore par la réalisation d'un matériau GaInSb.

3.3. Limite pseudomorphique dans les structures IIIV_aV_b

3.3.1. Lasers à cascade quantique GaInAs/AlAsSb sur InP

Sur la figure 3.6, nous avons représenté l'épaisseur critique des matériaux $AlAs_xSb_{1-x}$ et In_xGa_{1-x} As épitaxiés sur InP pour les compositions x comprises entre 0,45 et 0,625. L'accord de maille est obtenu pour $AlAs_{0,563}Sb_{0,437}$ et $In_{0,531}Ga_{0,469}As$ sur InP.

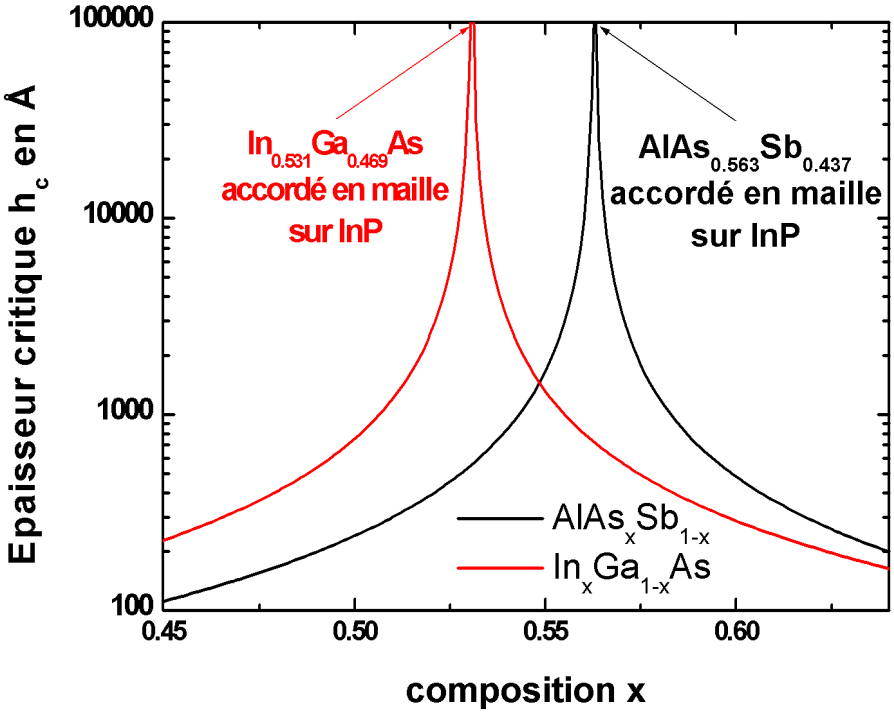


Figure 3.6 : Epaisseur critique des matériaux ternaires $In_xGa_{1-x}As$ et $AlAs_xSb_{1-x}$ épitaxiés sur substrat d'InP (100) d'après le modèle de Matthews et Blakeslee.

Dans le cas du couple de matériaux GaInAs/AlAsSb (cf. chapitre IV), la réalisation de superréseaux non contraints sur InP ne doit pas *en principe* poser de problème. En effet, contrairement au cas des composés binaires InAs et AlSb qui ont un désaccord de maille fixé avec les substrats GaSb et InAs, les alliages de composition $AlAs_{0,56}Sb_{0,44}$ et $In_{0,53}Ga_{0,.47}As$

sont en accord de maille avec InP (à noter cependant que ces compositions précises ne sont pas forcément faciles à obtenir de façon reproductible).
De plus, le fait que ces alliages $AlAs_xSb_{1-x}$ et $In_xGa_{1-x}As$ puissent être désaccordés sur InP de telle sorte que la contrainte soit alternée et globalement compensée dans le superréseau nous laisse une plus grande liberté dans l'ingénierie des contraintes pour obtenir des LCQ selon des dessins variés. Il existe quand même une limite aux hétérostructures à contrainte compensée : l'épaisseur critique individuelle d'une couche d'un alliage de composition donnée. Les épaisseurs individuelles maximales typiques que peuvent avoir les couches d'InGaAs et AlAsSb dans le dessin des LCQ sont d'environ 6 nm. En tenant compte du critère « épaisseur critique » de chaque couche individuelle, ceci définit un intervalle de tolérance en composition d'arsenic dans l'$AlAs_xSb_{1-x}$ de x = 0,4 à 0,72 et en composition d'indium dans l'$In_xGa_{1-x}As$ de x = 0,35 à 0,71. Par exemple Evans *et al* [16] ont réussi à obtenir un laser à cascade quantique émettant à 4,8 µm, par contrainte compensée avec des matériaux présentant un désaccord de maille de l'ordre de 2% (système $Ga_{0,32}In_{0,68}As/Al_{0,64}In_{0,36}As$ sur InP). Notons que, dans leur dessin, l'épaisseur maximale de chaque couche ne dépasse pas 4 nm. Semtsiv *et al* [17] ont quant à eux réalisé un LCQ fonctionnant à 3,8 µm, avec le couple de matériaux $In_{0.73}Ga_{0.27}As/AlAs$ sur InP (à noter qu'ils ont utilisé des épaisseurs de couches d'AlAs très proches de l'épaisseur critique théorique (2 nm)).

Un problème peut cependant survenir du fait de la formation non intentionnelle de gradient de composition aux interfaces et donc de contraintes supplémentaires éventuelles. En fait, l'utilisation de ternaires tels que GaInAs et AlAsSb nous apporte, contrairement aux binaires, une grande latitude dans l'ingénierie globale de la contrainte. Du fait que le paramètre de ces matériaux est modulable (en jouant sur la composition), il est possible d'annuler la contrainte pouvant résulter des interfaces formées. Encore une fois, il faudra juste veiller à ne pas dépasser les épaisseurs critiques individuelles.

3.3.2. Détecteur InAsSb sur GaSb

Le résultat du calcul de Matthews et Blakeslee appliqué aux alliages InAsSb et AlAsSb épitaxiés sur GaSb est résumé sur la Figure 3.7. Les alliages ternaires AlAsSb et InAsSb sont accordés en maille sur GaSb pour les compositions $AlAs_{0,084}Sb_{0,916}$ et $InAs_{0,912}Sb_{0,088}$.
Pour la réalisation de détecteurs à base d'alliage InAsSb épitaxié sur substrat GaSb, dont la longueur d'onde de coupure est déterminée par la composition en Sb, il faudra veiller à ne pas

dépasser l'épaisseur critique. Ainsi, pour obtenir des couches d'InAsSb dont l'épaisseur critique est supérieure à 800 nm, l'intervalle de tolérance en composition x d'antimoine n'est que de 0,084 à 0,092 suivant le calcul de Matthews et Blakeslee (figure 3.7). Expérimentalement les couches de 800 nm sont effectivement « cross-hatch »[1] à l'extérieur de l'intervalle de composition de 0,08 à 0,10.

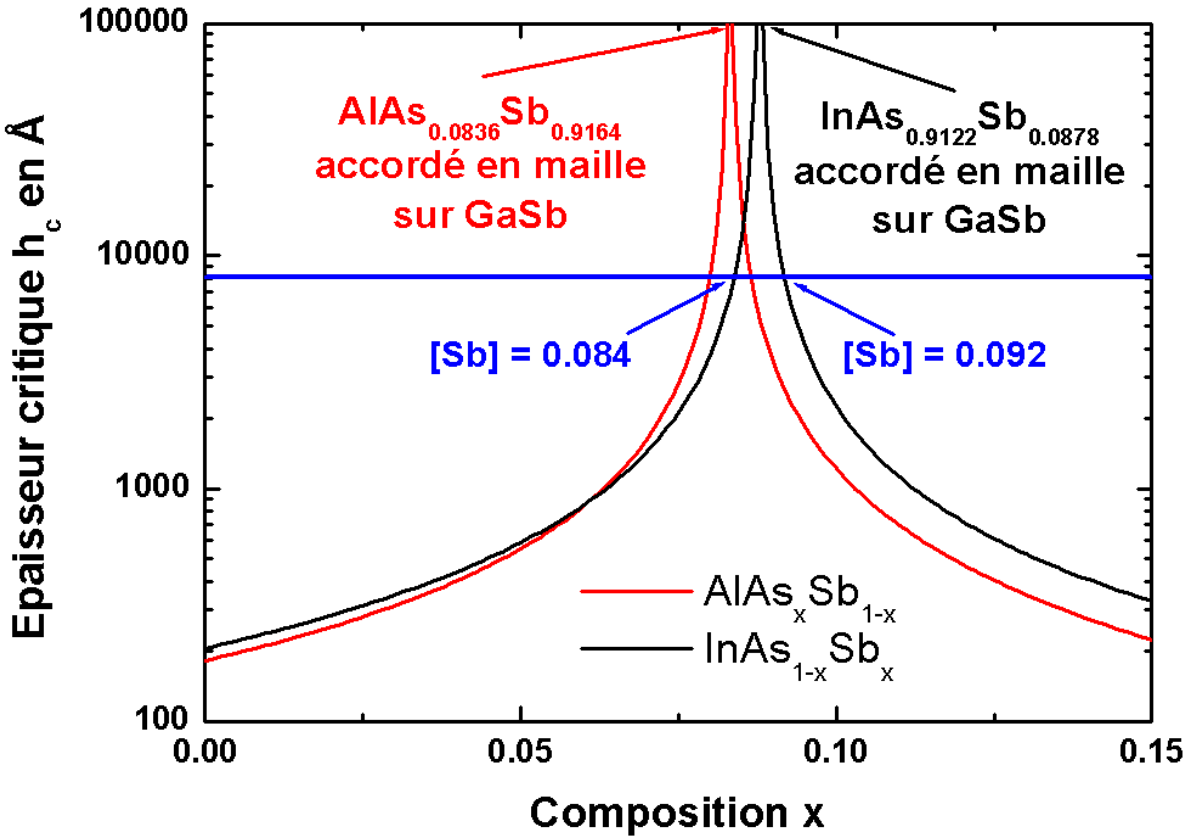


Figure 3.7: Epaisseur critique des matériaux ternaires $InAs_{1-x}Sb_x$ et $AlAs_xSb_{1-x}$ épitaxiés sur substrat de GaSb (100) d'après le modèle de Matthews et Blakeslee, pour des compositions x comprises entre 0 et 0,15. Les compositions limites de Sb pour obtenir une couche $InAs_{1-x}Sb_x$ de 800 nm pseudomorphique sont indiquées.

Cependant, il peut être intéressant pour certaines applications de modifier la longueur d'onde de coupure du matériau InAsSb. Dans une certaine mesure, ceci peut être fait en conservant une croissance pseudomorphique si l'on accepte de diminuer l'épaisseur du film épitaxié pour rester en deçà de l'épaisseur critique (il peut être alors nécessaire d'utiliser un couplage optique pour améliorer le rendement des détecteurs).

[1] Il s'agit d'une morphologie de surface rugueuse présentant un motif de type quadrillage résultant de la présence de dislocations, observée au microscope Normasky.

Ainsi, si l'on veut par exemple réaliser un composant de longueur d'onde de coupure de 4,4 µm, il faut que la composition en Sb de l'InAsSb soit d'environ 6%. Cette concentration de Sb correspond à une épaisseur critique donnée par le calcul de Matthews et Blakeslee d'environ 90 nm.

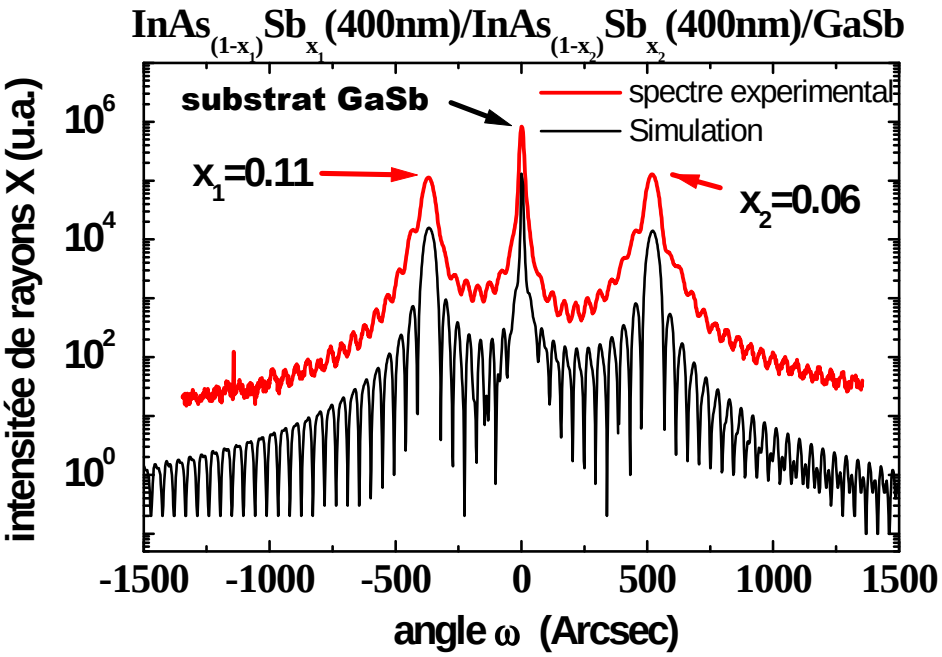


Figure 3.8 : Spectres de diffraction de rayons X expérimental et simulé au voisinage de la réflexion symétrique (004) d'un échantillon composé de deux couches d'InAsSb de 400 nm épitaxiées sur un substrat de GaSb.

Dans la pratique, comme le montre le bon accord entre le spectre expérimental et simulé de la figure 3.8, nous avons réussi à épitaxier des couches d'$InAs_{1-x}Sb_x$ de 400 nm d'épaisseur ayant des compositions d'antimoine de 0,06 et 0,11 parfaitement contraintes sur GaSb (c'est-à-dire avec une épaisseur critique environ 4 fois supérieure à celle déduite du calcul de Matthews et Blakeslee). Les compositions d'antimoine de 0,06 et de 0,11 correspondent à des longueurs de coupure d'environ 4,4 et 5,1 µm, respectivement.

3.4. Conclusion

Une des principales difficultés liées à la croissance épitaxiale de structures mixtes antimoniure/arséniure est l'existence de différences importantes entre les paramètres de mailles des matériaux utilisables et des substrats disponibles. L'accumulation de contrainte qui en résulte conduit à l'existence d'une épaisseur critique correspondant à la relaxation par formation de dislocations. Vu l'influence néfaste des dislocations dans le fonctionnement des composants de type laser et détecteurs, ne pas dépasser une telle épaisseur est une condition restrictive pour l'élaboration des hétérostructures antimoniures/arséniures.

Nous avons donc dans un premier temps évalué les épaisseurs critiques associées aux différents couples de matériaux nécessaires à la réalisation des composants concernés par le présent travail. Ceci ne suffit cependant pas à une approche globale en terme d'ingénierie des contraintes des empilements de type superréseau correspondant à la zone active des lasers à cascade quantique. Nous montrons en effet qu'il est nécessaire de prendre en compte la physico-chimie aux interfaces antimoniure/arséniure qui peut être à l'origine de contraintes additionnelles importantes.

Le contrôle de ces interfaces, voire l'introduction volontaire de fines couches contraintes à ces interfaces, permet en fait d'introduire un degré de liberté supplémentaire dans la réalisation de telles hétérostructures. Pour obtenir les empilements les moins contraints possibles, il est ainsi nécessaire d'ajouter une contrainte équivalente à la formation d'une monocouche d'InSb ou d'AlAs par période de superréseau, selon que l'on vise la réalisation d'un LCQ InAs/AlSb sur substrat GaSb ou InAs respectivement.

La gestion, en terme d'ingénierie des contraintes, de la croissance des lasers à cascade quantique basés sur l'utilisation d'hétérostructures GaInAs/AlAsSb sur InP est plus simple. Le fait que le paramètre cristallin de chacun des composés ternaires peut être varié de part et d'autre de l'accord de maille sur InP, et ce de façon indépendante, rend en principe beaucoup plus facile la réalisation d'empilements à contrainte alternée.

En revanche, il y a peu de marge de manœuvre dans la croissance de structures InAsSb sur GaSb pour la réalisation de détecteurs fonctionnant à température ambiante dans la bande 3-5 µm. La longueur d'onde de coupure à l'accord de maille est de ~5 µm. Pour obtenir des longueurs d'onde de coupure plus faibles, l'épaisseur maximum est fixée par l'épaisseur critique. Celle-ci décroît très rapidement avec la concentration en Sb et donc avec la longueur de coupure qui est ainsi limitée pratiquement à la gamme 4-5 µm.

Références :

1. A. Ponchet, A. L. Corre, A. Godefroy, S. Salaün and A. Poudoulec, *Influence of stress and surface reconstruction on the morphology of tensile GaInAs grown on InP(001) by gas source molecular beam epitaxy.* Journal of Crystal Growth. **153**, p.71 (1995).
2. A. Ponchet, A. Rocher, J. Y. Emery, C. Stark and L. Goldstein, *Lateral modulations in zero-net-strained GaInAsP multilayers grown by gas source molecular-beam epitaxy.* Journal of Applied Physics. **74**(6), p.3778 (1993).
3. A. Ponchet, A. Rocher, A. Ougazzaden and A. Mircea, *Self-induced laterally modulated GaInP/InAsP structure grown by metal-organic vapor phase epitaxy.* Journal of Applied Physics. **75**(12), p.7881 (1994).
4. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial layers.* J. Cryst. Growth. **27**, p.118 (1974).
5. B. Etienne, *Elaboration des microstructures*. Cours de DEA sciences des matériaux. 1998, Paris.
6. T. H. Chiu and W. T. Tsang, *Reflection high-energy electron diffraction studies on the molecular beam epitaxial growth of AlSb, GaSb, InAs, InAsSb, and GaInAsSb on GaSb.* J. Appl. Phys. **57**(10), p.4572 (1985).
7. O. Madelung, *Semiconductors-Basics Data*, ed. Springer-Verlag. 1996, Berlin.
8. E. A. Fitzgerald, *Dislocations in strained-layer epitaxy: theory, experiment, and applications.* Mat. Sci. Rep. **7**, p.87 (1991).
9. B. B. Bennett, *Strain relaxation in InAs/GaSb heterostructures.* Appl. Phys. Lett. **73**(25), p.3736 (1998).
10. C. Bocchi, A. Bosacchi, C. Ferrari, S. Franchi, P. Franzosi, R. Magnanini and L. Nasi, *Determination of lattice parameters in the epitaxial AlSb/GaSb system by high resolution X-ray diffraction.* J. Cryst. Growth. **165**, p.8 (1996).
11. C. Becker, I. Prévot, X. Marcadet, B. Vinter and C. Sirtori, *InAs/AlSb quantum-cascade ligth-emitting devices in the 3-5 µm wavelength region.* Appl. Phys. Lett. **78**(8), p.1029 (2001).
12. X. Marcadet, I. Prévot, C. Becker and C. Sirtori. in *NGS 10 IPAP*. 2001.
13. X. Marcadet, C. Becker, M. Garcia, I. Prévot, C. Renard and C. Sirtori, *Material engineering for InAs/GaSb/AlSb.* J. Cryst. Growth. **251**, p.723 (2003).

14. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, C. Renard, M. Garcia, C. Sirtori, D. Revin and J. Cockburn, *Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers.* Appl. Phys. Lett. **85**(2), p.167 (2004).

15. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, D. A. Yarekha, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori, *InAs/AlSb quantum cascade lasers operating at 6.7 µm.* Electron. Lett. **39**(17), p.1252 (2003).

16. A. Evans, J. S. Yu, S. Slivken and M. Razeghi, *Continuous-wave operation of λ~4.8 µm quantum-cascade lasers at room temperature.* Appl. Phys. Lett. **85**(12), p.2166 (2004).

17. M. P. Semtsiv, M. Ziegler, S. Dressler, T. Masselink, N. Gergiev, T. Dekorsy and M. Helm, *Above room temperature operation of short wavelength (λ=3.8 µm) strain compensated* $In_{0.73}Ga_{0.27}As$*-AlAs quantum-cascade lasers.* Appl. Phys. Lett. **85**(9), p.1478 (2004).

4. CHAPITRE IV : Hétérostructures d'alliages IIIV_aV_b

L'objectif de l'étude reportée dans ce chapitre est la détermination de conditions de croissance permettant la réalisation de lasers à cascade quantique basés sur le système de matériaux AlAsSb/GaInAs épitaxié sur InP et de détecteurs photovoltaïques InAsSb épitaxiés sur GaSb. La plus grande partie du travail a consisté à préciser l'ensemble des paramètres qui influent sur l'incorporation concurrentielle des deux éléments V afin d'en assurer le contrôle. En effet, c'est la principale difficulté présentée par ce système de matériaux : la définition de conditions de croissance *ad hoc* et reproductibles nécessite une connaissance approfondie des phénomènes mis en jeu. L'étude complète que nous avons menée nous a finalement permis un calibrage rigoureux des conditions de croissance. Ceci est finalement illustré en fin de chapitre par de premiers résultats sur des composants de type structures électroluminescentes AlAsSb/GaInAs à cascade quantique sur InP et de détecteurs photovoltaïques InAsSb.

4.1. Incorporation des éléments V : problématique et méthode expérimentale

Bien que de nombreuses données concernant le rapport d'incorporation entre l'antimoine et l'arsenic dans les alliages (Al,Ga,)AsSb [1-16] et InAsSb [17-19] sont déjà disponibles dans la littérature, le contrôle du rapport d'incorporation des éléments V demeure un problème difficile. Ceci est principalement dû au fait que dans les conditions standards utilisées en EJM, le coefficient d'incorporation des éléments V est inférieur à 1 contrairement à celui des éléments III. De nombreux paramètres influencent l'incorporation de Sb et d'As. Ces paramètres sont le rapport des flux Sb/As, la température de croissance, mais aussi les espèces moléculaires utilisées comme éléments V précurseurs (Sb_2, Sb_4, As_2, As_4), la nature des éléments III (Al, Ga, In), la vitesse de croissance ainsi que la contrainte dans la couche épitaxiée. Ce dernier paramètre dépend de la composition de l'alliage et du substrat utilisé.
De plus, la présence d'une lacune de miscibilité importante pour les alliages (Ga,Al)AsSb et InAsSb accentue la difficulté de contrôler la composition en éléments V de ces alliages.
Nous étudierons dans ce chapitre l'évolution de la composition en élément V des alliages (Al,Ga)AsSb sur InP puis InAsSb épitaxié sur GaSb en fonction des paramètres de croissance. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation des éléments V et ainsi de déterminer les paramètres pertinents qui nous permettrons de maîtriser la croissance de ces alliages. Nous présenterons ensuite l'étude des superréseaux GaInAs/AlAsSb. Dans ce cas la difficulté supplémentaire est liée à notre capacité de caractériser complètement ces superréseaux (c'est-à-dire d'en extraire les épaisseurs et les compositions des différentes couches). Pour ce faire nous utiliserons notre méthode de dépouillement des doubles superréseaux présentée au chapitre II.

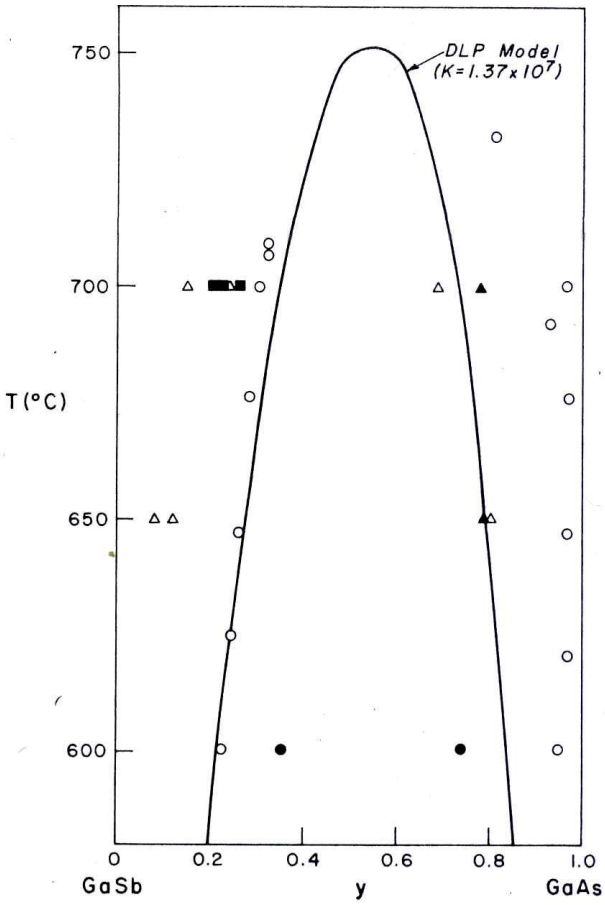
4.1.1. La lacune de miscibilité des systèmes AlGaAsSb et InAsSb

Quand l'épitaxie du système (Al,Ga)AsSb est réalisée sur GaAs, ce qui correspond au système le plus étudié [2, 4, 9, 12, 15, 16], ou sur GaSb [13, 14], l'incorporation de Sb (respectivement celle d'As) peut être influencée par la contrainte compressive (respectivement extensive) induite par le désaccord de maille entre la couche et le substrat. En effet, les alliages (Al,Ga)AsSb ne peuvent être obtenus en accord de maille que sur les substrats InAs [11] et InP [1, 3, 5-8, 10, 20]. Sur InP, l'accord de maille est obtenu pour des fractions molaires de Sb et d'As proches de 0,5. Cette composition correspond à une concentration proche du centre de la lacune de miscibilité qui caractérise à l'équilibre thermodynamique le système AlGaAsSb. Cette lacune existe sur une plage de température

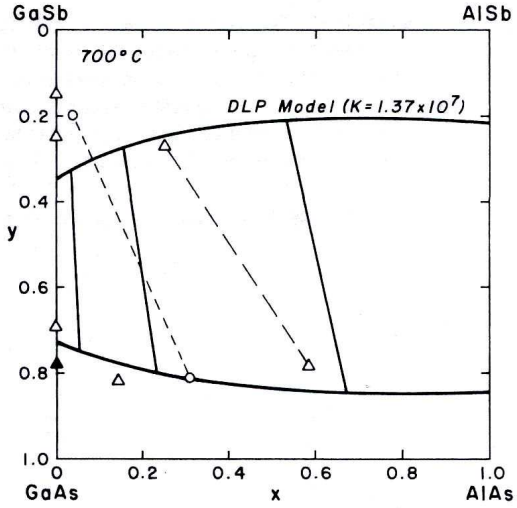
importante comme le montre la figure 4.1. L'alliage a alors tendance à se séparer en deux phases, l'une riche en arsenic, l'autre en antimoine (décomposition spinodale). Sur la figure 4.1 la lacune de miscibilité, pour une température de 700°C, s'étend d'une fraction molaire de Sb comprise entre 0.36 et 0.73 pour le GaAsSb et de 0.21 à 0.83 pour l'AlAsSb [21]. On remarque que la lacune de miscibilité de l'AlAsSb est encore plus étendue que celle de GaAsSb. Les alliages AlAsSb et GaAsSb sont accordés en maille sur InP pour des compositions d'antimoine respectivement de 0,437 et de 0,487, c'est-à-dire en plein centre de la lacune de miscibilité. Pour obtenir dans des conditions d'équilibre thermodynamique l'alliage GaAsSb, il faudrait effectuer la croissance à une température supérieure à 750°C, température à laquelle malheureusement le substrat se décompose. C'est pour cette raison que les matériaux du système AlGaAsSb accordés sur InP sont difficiles à réaliser par les méthodes traditionnelles de croissance utilisant des conditions très proches de l'équilibre thermodynamique, telle que l'épitaxie en phase liquide (EPL).

Quillec *et al.* [22] ont cependant montré que la croissance de $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$ accordé sur InP est possible en EPL grâce à la stabilisation de la couche épitaxiée par le substrat, appelée effet de verrouillage (en anglais, latching effect). Cet effet a été démontré pour la première fois par Stringfellow [23] sur le système GaInP épitaxié sur GaAs. Il s'explique par le fait que la contrainte induite par le désaccord de maille avec le substrat modifie la composition chimique à l'équilibre thermodynamique de la phase solide pour atteindre la configuration qui minimise le désaccord de maille. Si l'énergie induite par la contrainte est suffisante, elle peut empêcher la décomposition spinodale de la phase métastable.

Cette influence de la contrainte sur la décomposition en deux phases a aussi été observée en croissance par épitaxie par jets moléculaires. Ainsi Semenov *et al* ont réussi à épitaxier de l'AlInAsSb accordé en maille sur InAs dans le gap de miscibilité à la température de 500°C, alors que le même alliage avec une composition d'In légèrement différente et faiblement désaccordée présente toujours une décomposition de phase, et ce pour des températures de croissance plus faibles (450°C) [24]. Il reste vrai que ces alliages sont plus faciles à obtenir par les méthodes de croissance fortement hors d'équilibre comme l'EJM ou l'Epitaxie en Phase Vapeur avec des précurseurs Organo-Métalliques (EPVOM). En effet, les aspects cinétiques liés à ces différentes techniques de croissance peuvent empêcher le système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.



a)



b)

Figure 4.1 : Représentation de la lacune de miscibilité a) du système ternaire $GaAs_ySb_{1-y}$ en fonction de la température, b) du système $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ à 700°C [21]. Les courbes sont calculées avec le modèle DLP (Delta-Lattice-Parameter)[1][25].

Dans le système InAsSb, la condition d'accord de maille est obtenue seulement sur le substrat GaSb [26], et ce pour une composition en antimoine proche de 0,09 (Cf. Chapitre III). L'alliage InAsSb est lui aussi caractérisé par l'existence d'une lacune de miscibilité [26] (figure 4.2). Mais comparativement au cas du système AlGaAsSb, la température de transition vers la lacune de miscibilité est plus faible.

[1] Le modèle DLP a été développé pour l'analyse des structures cristallines Blende de Zinc. Le coefficient d'interaction α_{i-j} est calculé à partir des paramètres de maille des binaires α_i et α_j :

$$\alpha_{i-j} = 4{,}375K \frac{(\alpha_i - \alpha_i)^2}{(\frac{\alpha_i + \alpha_i}{2})^{4,5}}$$

où K est une constante empirique.

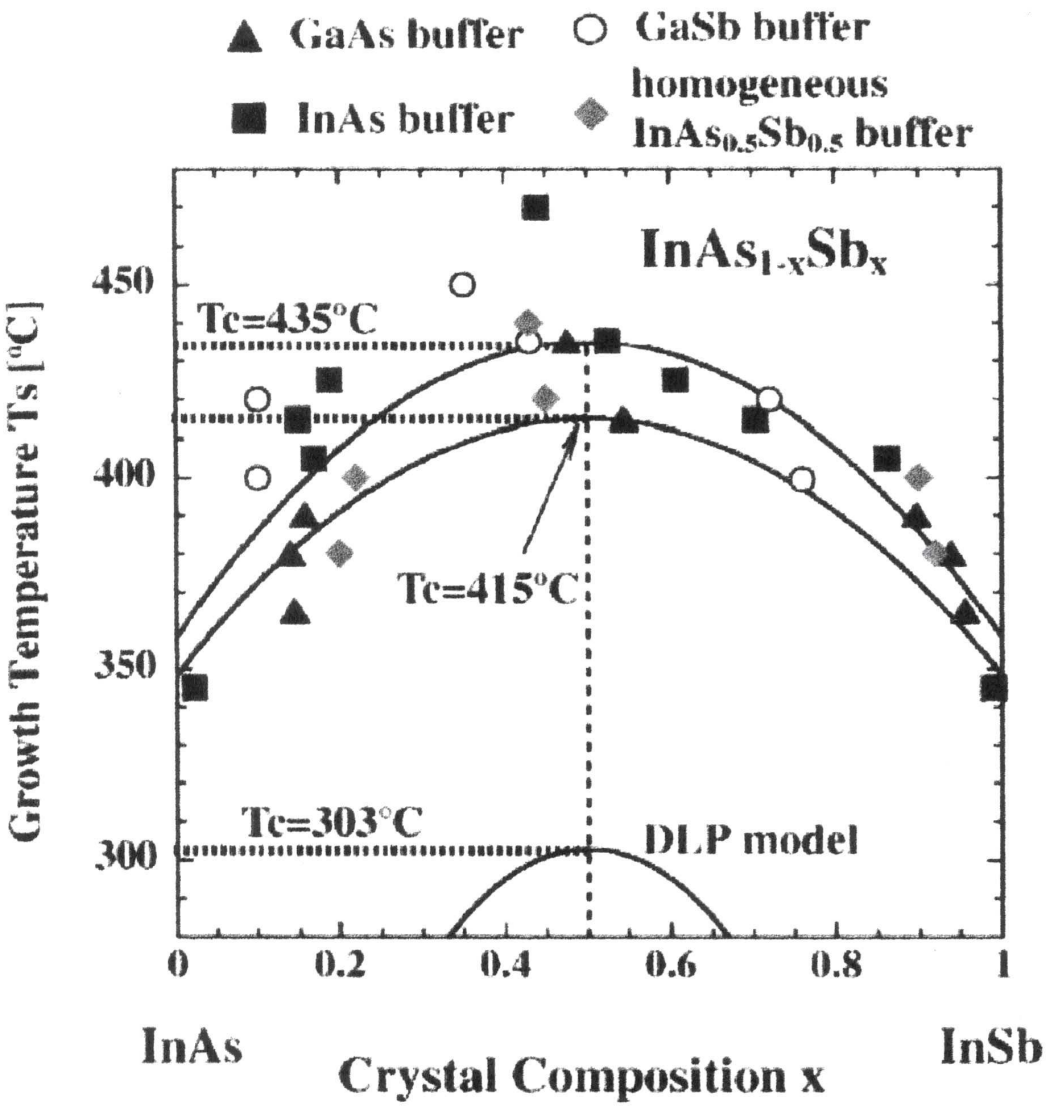


Figure 4.2 : Représentation de la lacune de miscibilité du système ternaire $InAs_{1-x}Sb_x$ en fonction de la température de croissance. Les températures critiques Tc sont de 415°C pour les croissances des alliages $InAs_{1-x}Sb_x$ sur des couches tampons de GaAs et d'$InAs_{0.5}Sb_{0.5}$, et de 435°C sur les couches tampons de GaSb et InAs. Les couches tampons relaxées de GaAs, d'$InAs_{0.5}Sb_{0.5}$, de GaSb et d'InAs ont été réalisées sur des substrats de GaAs. La température critique obtenue avec le modèle DLP est de 303°C [26].

D'après les travaux de Miyoshi *et al* [26] (figure 4.2), si la température est supérieure à 435°C, il semble possible d'effectuer la croissance d'$InAs_xSb_{1-x}$, par EJM dans la gamme complète de composition (x entre 0 et 1), et ceci aussi bien sur des couches relaxées de GaAs, InAs et GaSb. La lacune de miscibilité semble donc ici ne pas devoir poser de problèmes pour la réalisation de l'alliage InAsSb accordé en maille sur GaSb (c'est-à-dire avec une concentration de Sb d'environ 9%). Les conditions de croissance de l'InAsSb en vue de la réalisation de détecteurs IR seront détaillées dans la partie 4.3.1.

4.1.2. Détermination de la composition en élément V de la phase solide

La composition de la phase solide des matériaux du système (Al,Ga)AsSb a été mesurée par HRXRD pour les compositions proches de l'accord de maille, alors que des analyses EDX[2] (en anglais, Energy Dispersive X-ray analysis) ont été effectuées pour l'ensemble des compositions obtenues. Les analyses EDX ont été utilisées pour éviter le problème délicat de la détermination de la composition par diffraction de rayons X de matériaux démixés ou partiellement relaxés.

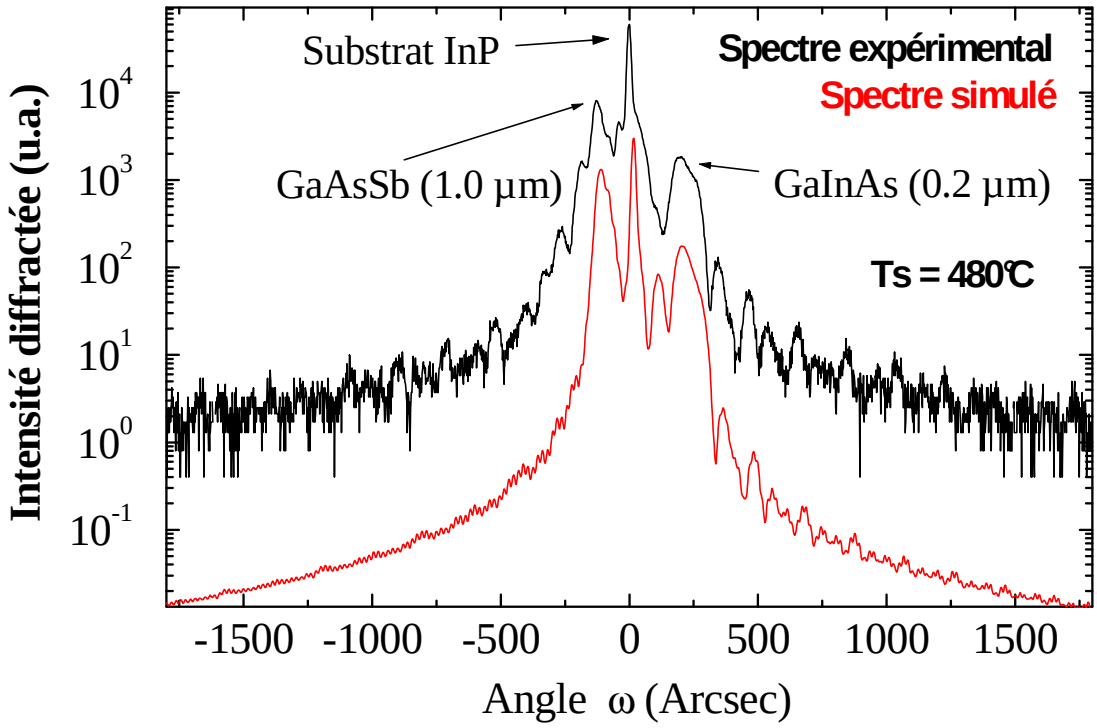


Figure 4.3 : Diffractogrammes expérimental (en haut) et simulé (en bas) d'une couche épaisse de GaAsSb (1 µm) réalisée à 480°C sur une couche tampon de GaInAs (0,2 µm). Le spectre est simulé avec une composition de Sb de 0,493 ce qui correspond à $|\varepsilon| \sim 4{,}9.10^{-4}$. Cet échantillon sert de référence aux analyses EDX (échantillon 81691).

[2] L'EDX est une technique utilisée pour identifier la composition chimique d'un échantillon. Le système d'analyse EDX fonctionne en association avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons à l'intérieur du MEB. L'énergie du faisceau est généralement comprise entre 10 et 20 keV. Ces électrons énergétiques entrent en collision avec les électrons de l'échantillon. Une position laissée vacante par un électron éjecté d'un niveau de valence peut éventuellement être occupée par un électron d'un niveau supérieur (d'énergie supérieure), ce dernier abandonnant une partie de son énergie en émettant un photon X. L'énergie libérée par le transfert de l'électron dépend du niveau qu'il a quitté et de celui où il a été transféré. Il est alors possible de remonter aux atomes présents dans l'échantillon, en analysant les énergies des rayons X émis par l'échantillon pendant le bombardement des électrons.

Les analyses EDX ont été calibrées sur des couches de GaAsSb quasi-accordées sur InP, pré-analysées par HRXRD (figure 4.3). La première partie de l'étude concernant le système AlGaAsSb a été essentiellement réalisée sur des couches de $GaAs_{1-x}Sb_x$ (1 µm d'épaisseur), en raison de l'oxydation trop rapide à l'air de l'$AlAs_{1-x}Sb_x$. Pour le matériau ternaire InAsSb, la mesure de la composition a été aussi effectuée par diffraction X, mais également par des mesures SIMS[3] (en anglais, Secondary Ion Mass Spectroscopy) calibrées-elles aussi par HRXRD.

4.2. Structures AlAsSb/GaInAs à cascade quantique sur substrat InP

4.2.1. EJM des hétérostructures d'alliages IIIV_aV_b

4.2.1.1. Croissance des alliages (Ga,Al)AsSb et des superréseaux GaInAs/AlAsSb

Les échantillons ont été réalisés sur des substrats d'InP (001). Rappelons que les éléments des groupes III et V sont évaporés à partir de sources solides et que les espèces As_4, As_2 et Sb_2 sont obtenues par utilisation de cellules craqueurs à vanne. De telles cellules nous permettent d'obtenir une variation de flux rapide. Les flux des éléments III et V sont mesurés par une jauge Bayard-Alpert, placée en face des cellules. La vitesse des éléments III est calibrée par RHEED et par HRXRD. Le flux d'antimoine est calibré sur des substrats de GaSb (001) par les oscillations RHEED sous excès de Ga à la surface. Le flux d'arsenic est déterminé à l'aide du diagramme de phase des reconstructions de surface de GaAs. Ces procédures nous donnent les flux effectifs des atomes d'As et de Sb (les valeurs des flux obtenues sont corrigées de la densité surfacique des substrats correspondants, GaAs, GaSb et InP(001)) (cf. chapitre II).
Les croissances des couches épaisses des alliages (Al,Ga)AsSb sont réalisées directement sur les substrats d'InP, après la procédure de désoxydation sous As et Sb présentée au Chapitre II. En revanche, pour la croissance des empilements GaInAs/AlAsSb, une couche tampon de GaInAs est d'abord réalisée sur le substrat d'InP juste après la procédure de désoxydation sous As (cf. chapitre II).

Pendant la croissance de GaInAs, le spectre de diffraction RHEED est caractéristique d'une reconstruction (2x4), alors que la reconstruction observée lors de la croissance

[3] La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique d'analyse consistant à identifier, par la détermination de leurs masses, les ions secondaires émis par un matériau sous l'impact d'ions d'énergies comprises entre 1 et quelques dizaines de keV.

d'$AlAs_{\sim 0,5}Sb_{\sim 0,5}$ et de $GaAs_{\sim 0,5}Sb_{\sim 0,5}$ est intermédiaire entre les reconstructions (1x3) et (2x4) respectivement typiques des binaires (Al,Ga)Sb et (Al,Ga)As (intermédiaire sous-entend que la reconstruction observée n'est pas commensurable).

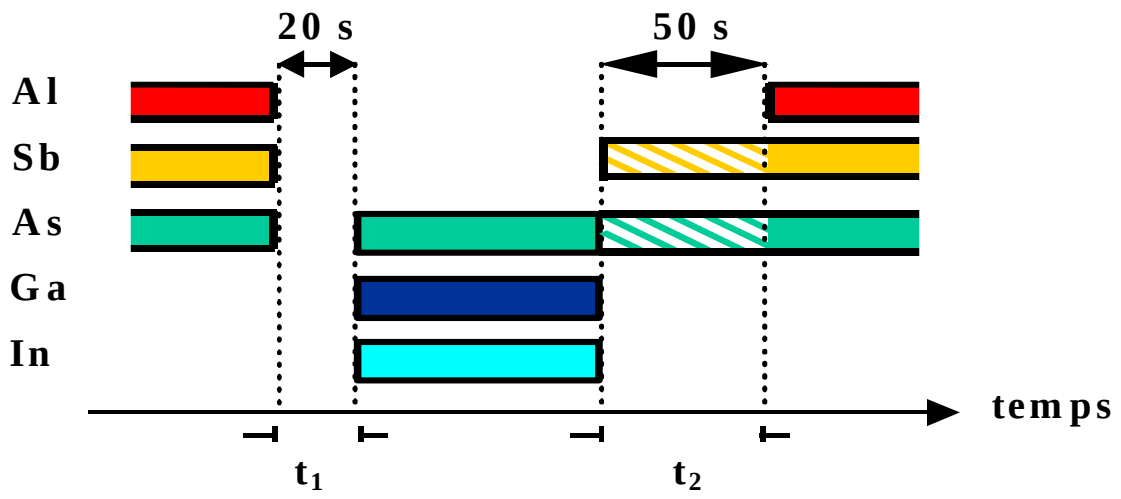


Figure 4.4 : Séquence de caches utilisée aux interfaces arséniures GaInAs sur AlAsSb (à gauche) et AlAsSb sur GaInAs (à droite). Pendant le temps t_1 = 20s, aucun flux n'est délivré à la surface. La durée t_2 = 50s (zone hachurée) correspond au temps pendant lequel la surface de GaInAs est exposée à l'arsenic et à l'antimoine (temps pendant lequel les flux des éléments V se stabilisent). Le sens de croissance des échantillons correspond aux temps t croissants.

La procédure de croissance des empilements ou superréseaux GaInAs/AlAsSb est la suivante (figure 4.4):

1) Croissance de GaInAs
2) Interruption de la croissance pendant un temps t_2 dans le but d'obtenir un rapport de flux Sb/(Sb+As) stable pendant la croissance des couches de l'alliage AlAsSb et reproductible de période à période. La surface de l'échantillon est alors maintenue sous flux d'arsenic et d'antimoine pendant t_2 = 50s (temps nécessaire à l'obtention d'un flux d'élément V stable) (figure 4.4). Dès le début de cette interruption, on observe une reconstruction de surface incommensurable similaire à celle obtenue pendant la croissance de l'AlAsSb.
3) Après cette stabilisation, la couche d'AlAsSb est épitaxiée.
4) Nous effectuons ensuite une interruption de croissance de t_1 = 20s sans flux d'éléments V incidents. Cette interruption est réalisée dans le but de diminuer l'antimoine résiduel et de stabiliser le flux d'As à la valeur requise pour la croissance de GaInAs. Lors de cet arrêt, le cache d'arsenic est fermé et la vanne réglée pour obtenir un rapport V/III de 3,5 pour la croissance du GaInAs.

Cette séquence de caches permet au flux de chaque élément V arrivant sur la surface d'être le plus stable et reproductible possible au départ de croissance de chaque couche d'AlAsSb.

4.2.1.2. Résultats expérimentaux pour les couches épaisses

a) Compétition entre l'incorporation de l'arsenic et de l'antimoine

Nous avons reporté sur la figure 4.5 les résultats de l'analyse des différents échantillons GaAsSb réalisés (épaisseur ~ 1 µm pour permettre une mesure de composition par EDX dans de bonnes conditions). La fraction molaire de GaSb dans la phase solide GaAsSb est portée en fonction des rapports (R) des flux BEP (Beam Equivalent Pressure) $Sb_2/(As_4+Sb_2)$ et (R') des flux effectifs Sb/(As+Sb) déterminés d'après les oscillations RHEED sous excès d'éléments III. La vitesse de Ga est fixée à 0,5 $MC.s^{-1}$. Ces échantillons ont tous été réalisés avec des éléments V essentiellement sous la forme de molécules As_4 et Sb_2, c'est-à-dire avec des températures de craquage respectivement de 600°C et 900°C. Différentes températures de croissance ont été utilisées : 450°C, 465°C et 480°C. On remarque que les données obtenues à 465°C (cercles pleins) et 450°C (carrés vides) sont déplacées vers les fortes compositions de Sb par rapport à celles obtenues à 480°C (triangles pleins). Ceci montre clairement que diminuer la température de croissance augmente l'incorporation de Sb, ce qui est en accord avec les données déjà publiées [1, 3-6, 8, 14]. Un tel comportement en température peut s'expliquer grâce aux propriétés thermodynamiques des éléments V [9]. L'énergie de désorption de l'antimoine physisorbé sur la surface est de 2,6 eV [27] contre 0,4 eV pour l'arsenic (sous forme As_4) [28] (cf. chapitre II, paragraphe 2.1.2), cette différence d'énergie implique un temps de résidence de l'antimoine sur la surface plus long que celui de l'arsenic[4]. Ce temps de résidence plus important pour l'antimoine favorise alors son incorporation.

Cependant, lorsque la température du substrat augmente, du fait que GaSb possède une énergie de liaison (environ 1,3 eV, température de sublimation congruente d'approximativement 480°C) plus faible que GaAs (environ 1,5 eV température de sublimation non congruente d'approximativement 640°C) [29], la ré-évaporation de l'antimoine à partir de la phase solide GaAsSb est favorisée. Ceci résulte finalement en une diminution de la fraction molaire de GaSb dans l'alliage GaAsSb.

[4] Mochizuki et al [9], suppose que l'antimoine est adsorbé à la surface sous forme de monomères alors que l'arsenic reste lui sous la forme de tétramères (cf. Chapitre II).

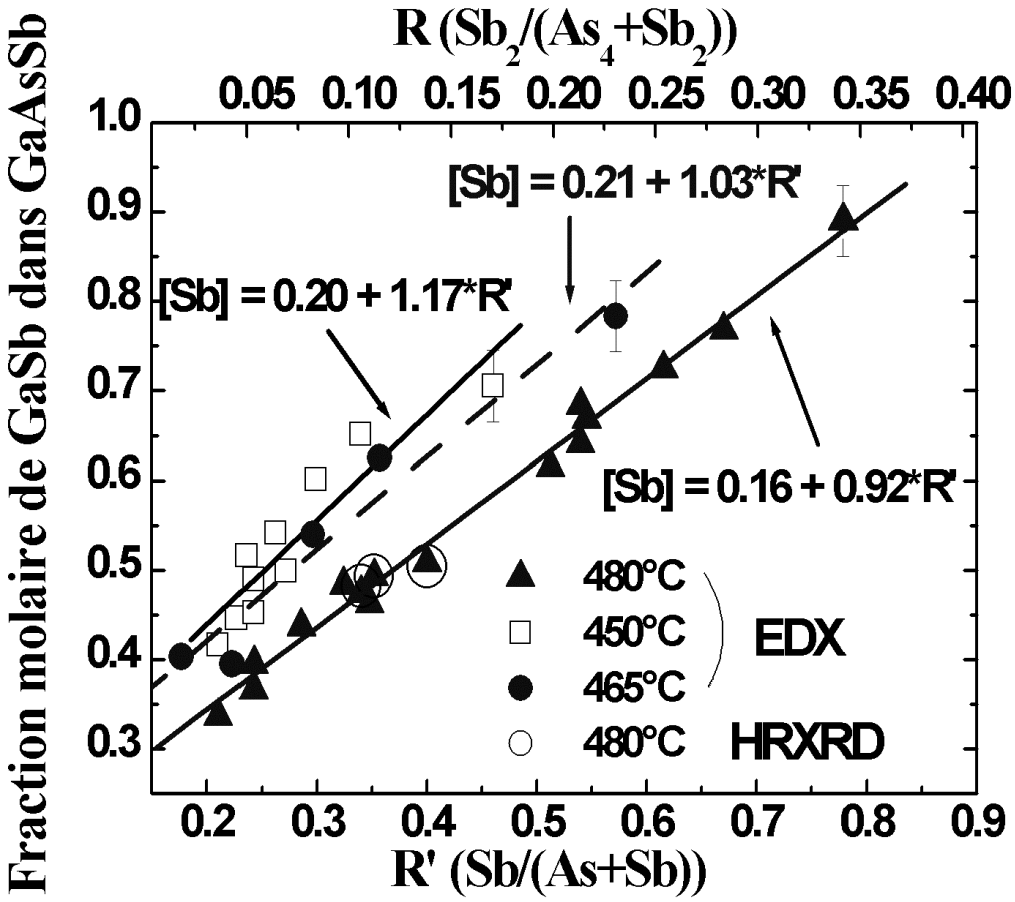


Figure 4.5 : Fraction molaire de GaSb dans GaAsSb en fonction du rapport (R) de pression des flux (BEP) $Sb_2/(As_4+Sb_2)$ et du rapport (R') des flux effectifs Sb/(As+Sb). Les données sont obtenues pour les températures de croissance de 450°C (carrés vides), 465°C (cercles pleins) et 480°C (triangles pleins mesures EDX et cercles vides mesures HRXRD). Les lignes continues correspondent à la régression linéaire correspondant aux données obtenues pour chaque température. La vitesse de gallium est fixée à 0,5 MC/s. Par souci de clarté, les barres d'erreur ne sont indiquées qu'une fois pour chaque température.

Une autre remarque concernant les données de la figure 4.5 est la correspondance quasi-linéaire observée entre la composition de Sb de la phase solide et celle de la phase vapeur, et ce pour un rapport des flux effectifs As/Ga variant de 0,8 à 4. Ainsi, dans la fenêtre de composition de la phase gazeuse étudiée et pour une température donnée, la fraction molaire de Sb dans la phase solide dépend uniquement du rapport des flux Sb/(As+Sb), du moins lorsque la croissance est réalisée avec As_4 et Sb_2. Les points expérimentaux concernant les échantillons réalisés à 480°C peuvent être décrits par l'approximation linéaire suivante : [Sb] = 0,16 + 0, 92R'. Evidemment, cette équation n'est plus valable pour les faibles valeurs de R'. Dans le cas où la croissance a été effectuée à 465°C et à 450°C, les résultats peuvent être décrits, respectivement par les équations [Sb] = 0,21 + 1,03R' et [Sb] = 0,20 + 1,17R'.

De plus, nous remarquons également sur la figure 4.5 que la différence de composition en Sb est moindre entre les échantillons réalisés à 450°C et 465°C, qu'entre ceux réalisés à 465°C et 480°C, ce qui est en bon accord avec les études précédemment publiées [7, 12].

A partir des résultats de la figure 4.5, nous avons déterminé l'efficacité d'incorporation de l'espèce Sb_2 en présence de l'espèce As_4. La figure 4.6 donne le coefficient d'incorporation de l'antimoine α_{Sb} en fonction des rapports R et R'(cf. ci-dessus).

α_{Sb} est défini comme étant le ratio de la fraction molaire de GaSb dans la phase solide X_{Sb} sur la fraction molaire de Sb de la phase gazeuse $X^{g}_{Sb} = \frac{\Phi Sb_{eff}}{\Phi Ga}$:

$$\alpha_{Sb} = \frac{X_{Sb}}{X^{g}_{Sb}} = X_{Sb}\frac{\Phi Ga}{\Phi Sb_{eff}}$$

Les températures de croissance correspondant aux résultats de la figure 4.6 sont de 450°C, 465°C et 480°C. Les triangles, les cercles et les carrés correspondent respectivement aux rapports de flux As/Ga suivants : 0,8 , 2,4 et 4. On remarque que tous les points expérimentaux se trouvent assez bien regroupés sur trois droites. La comparaison entre les carrés pleins et les cercles pleins et vides confirme que le coefficient d'incorporation α_{Sb} décroît quand la température augmente, la comparaison entre les carrés et cercles vides indique qu'augmenter le rapport As/Ga décroît α_{Sb}.

D'autre part, la comparaison des triangles et carrés pleins nous montre sans ambiguïté que la diminution du rapport As/Ga augmente α_{Sb}. Si l'on regarde plus en détail les données de la figure 4.6, on peut voir que quelques points expérimentaux sont situés sur une droite qui est définie par des points expérimentaux n'appartenant pas au même ensemble de conditions expérimentales. Ainsi, les trois carrés et le cercle pleins encerclés sur la figure 4.6, qui correspondent à des expériences effectuées à 480°C (carrés pleins) et 465°C (cercles pleins) sont sur la même droite que les données obtenues aussi pour un rapport As/Ga=2,4 mais réalisées à 450°C. En fait, ces trois carrés pleins correspondent à un rapport V/III important ((As+Sb)/Ga = 4,9 et 5,2) alors que pour les autres carrés pleins ce rapport est compris entre 3 et 4. Le cercle plein correspond lui à un rapport (As+Sb)/Ga de 5,6 contre 3 à 4 pour les autres cercles pleins. Ceci signifie que l'augmentation de la température de croissance de 450 à 480°C affecte l'incorporation de Sb (sous sa forme dimères) seulement pour des rapports de flux V/III en dessous d'une valeur critique (~ 4).

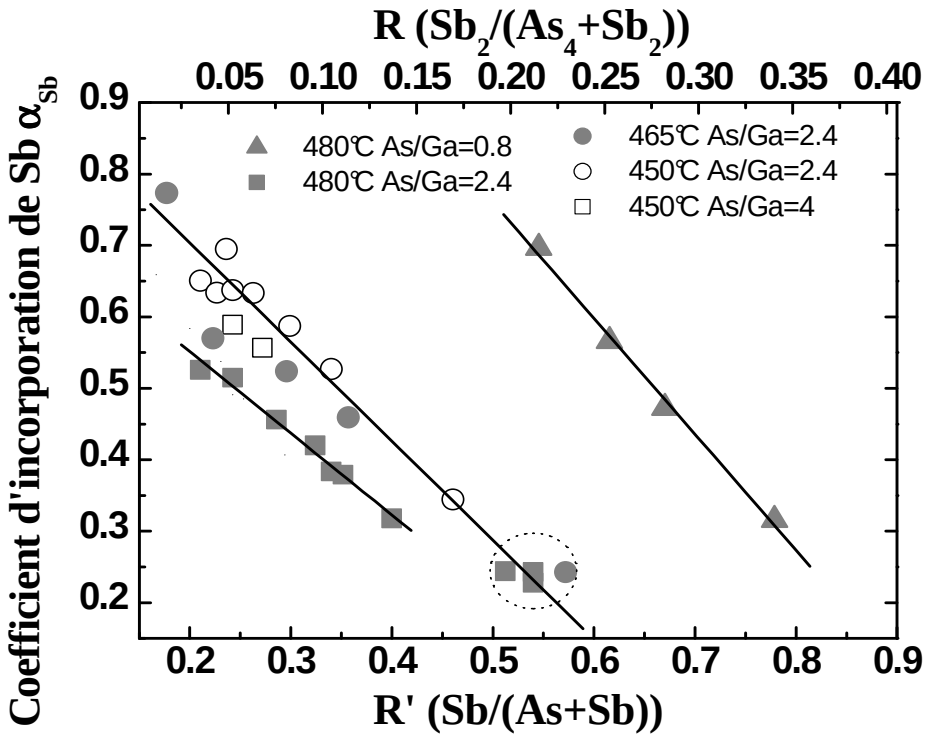


Figure 4.6: Coefficient d'incorporation de l'antimoine en fonction du rapport (R) de pression des flux (BEP) $Sb_2/(As_4+Sb_2)$ et du rapport (R') des flux effectifs Sb/(As+Sb). Les symboles vides correspondent à la température de croissance de 450°C, les cercles pleins à 465°C et les carrés et triangles pleins à 480°C. Les triangles, les carrés et les cercles correspondent à des rapports de flux As/Ga de 0,8 , 2,4 et 4 respectivement (les données sont extraites de la figure 4.4). Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

D'un autre côté, l'efficacité d'incorporation de Sb est fortement augmentée si les rapports (As+Sb)/Ga et Sb/As sont faibles : par exemple un coefficient d'incorporation de Sb de 0,7 est trouvé à 480°C pour le triangle plein correspondant à Sb/(As+Sb) = 0,55 ((As+Sb)/Ga = 3, Sb/As = 0,25) et à la température de 465°C, α_{Sb}=0,78 pour le cercle plein correspondant à Sb/(As+Sb) = 0,17 (et à (As+Sb)/Ga = 3 et Sb/As= 0,2). Ceci illustre bien la relation complexe qui existe entre les différents paramètres de croissance et l'incorporation de Sb, et ce même en utilisant la forme moléculaire Sb_2, pour laquelle les mécanismes d'incorporation sont plus simples que pour le tétramère Sb_4 (cf. chapitre II).

En conclusion, la figure 4.6 montre que des paramètres de croissance différents peuvent conduire à la même efficacité d'incorporation de l'antimoine, soulignant les nombreuses possibilités pour obtenir la composition souhaitée. A noter cependant que les différentes

conditions de croissance possibles ne sont probablement pas équivalentes en ce qui concerne les performances des composants réalisés.

Après les séries d'expériences correspondant aux figures 4.5 et 4.6 et suite à un problème de bouchage au niveau de la vanne de la cellule d'As, nous avons augmenté la température du craqueur d'As de 600°C à 700°C. C'est avec cette température de craquage que nous avons réalisé les autres séries d'échantillons. Comme nous l'avons vu au chapitre II, l'utilisation d'une telle température de craquage augmente la fraction d'As_2 dans le flux de ~25% à ~70% du flux total et, à la sortie de l'étage craqueur, nous nous retrouvons alors avec un mélange As_2-As_4 riche en As_2.

Sur la figure 4.7, nous observons une différence importante sur l'incorporation de l'antimoine (Sb_2) suivant qu'il est mis en compétition avec un flux majoritairement As_4 (craqueur à 600°C) ou As_2 (craqueur à 700°C). Ainsi, les échantillons réalisés avec la température de craquage de l'As fixée à 700°C, et pour le même rapport R'=(Sb/(As+Sb)), mettent en évidence une meilleure incorporation de l'As, même pour des faibles flux d'As (carrés vides, As/Ga=1). Nous observons également sur la figure 4.7 que, contrairement au cas de la compétition entre As_4 et Sb_2 (figure 4.5), lorsqu'on utilise le couple As_2/Sb_2 une variation du rapport As/Ga modifie l'incorporation de l'As. Ceci constitue une différence notable avec l'utilisation d'une température de craquage de l'arsenic de 600°C.

L'effet de l'espèce évaporée (dimères ou tétramères) sur le taux d'incorporation d'As et de Sb dans l'AlAsSb a été étudié par Harmand *et al*. [7]. La figure 4.8 issue de leurs travaux, correspond à deux séries d'expériences où i) As_4 est utilisé alors que la température du craqueur de Sb est progressivement augmentée (augmentation du rapport Sb_2/Sb_4) et où ii) Sb_4 est utilisé alors que la température du craqueur As est augmentée (augmentation du rapport As_2/As_4). Ceci se traduit par une augmentation importante de la fraction molaire de AlSb (respectivement de AlAs) dans la phase solide d'AlAsSb, lorsque l'étage craqueur est à une température correspondant à la formation de Sb_2 (respectivement As_2).

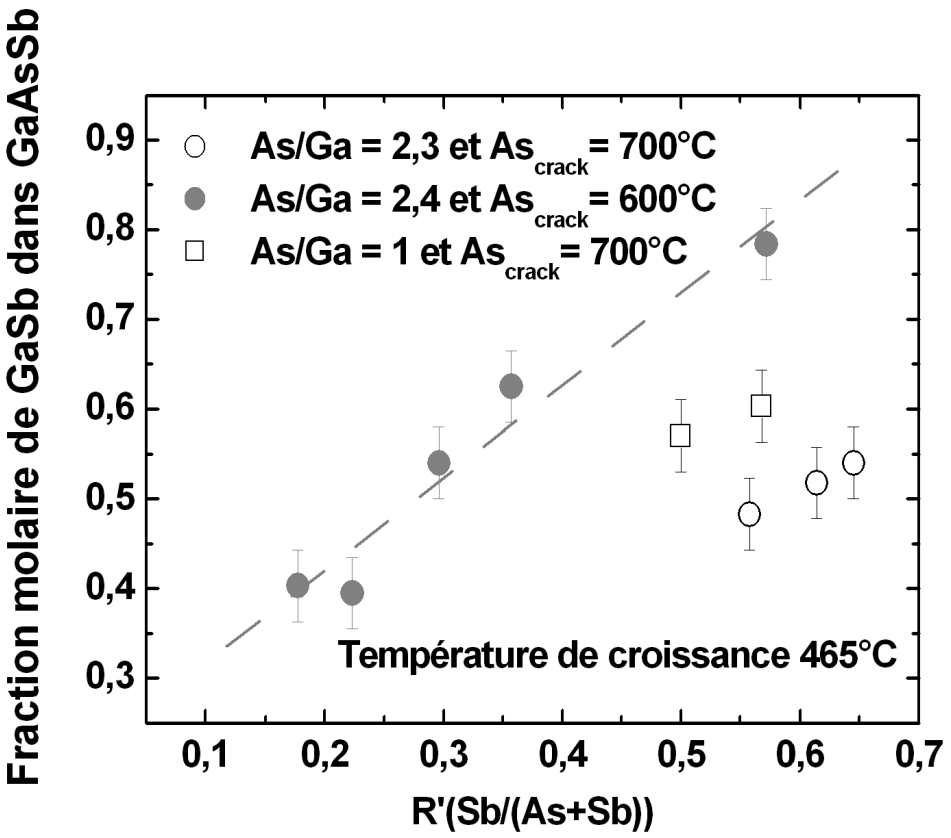


Figure 4.7 : Fraction molaire de GaSb dans GaAsSb en fonction du rapport (R') des flux effectifs Sb/(As+Sb), pour différentes températures de l'étage craqueur de la cellule d'As. La vitesse de GaAsSb est fixée à 0,5 MC/s, et la température de croissance est de 465°C.

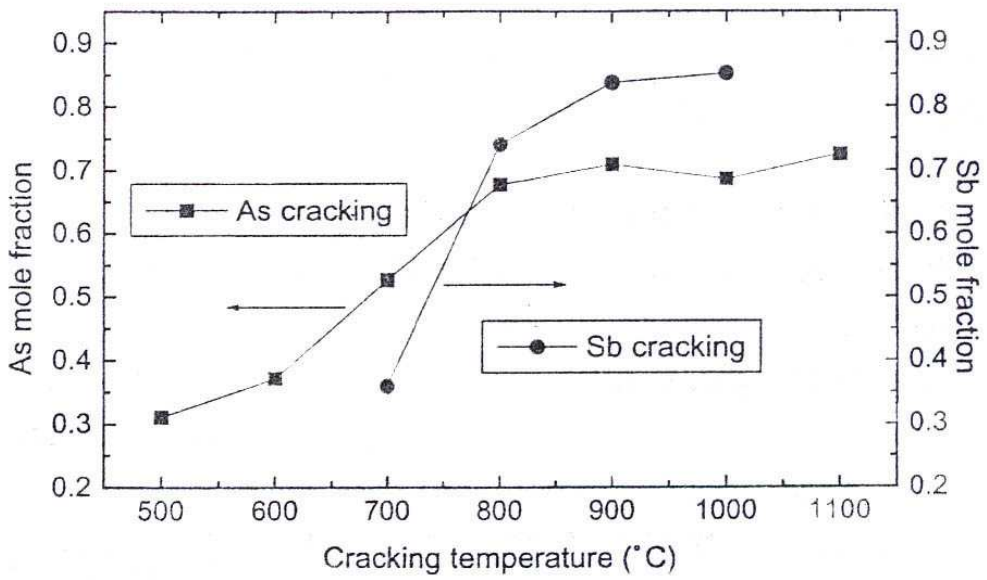


Figure 4.8 : Fraction molaire de AlAs et de AlSb dans la phase solide d'AlAsSb, suivant l'augmentation de la température de craquage séparément de As et de Sb [7].

Les espèces craquées sous la forme As_2, Sb_2 s'incorporent donc mieux que les tétramères non craqués d'As_4, Sb_4. Ceci indique que le coefficient d'incorporation est plus important quand les espèces arrivant sur la surface sont de types dimères plutôt que tétramères, ce qui est en accord avec le modèle de Foxon [30] (cf. chapitre II) où le coefficient de collage de l'As_4 sur GaAs vaut au maximum 0,5 contre 1 pour l'As_2. Ainsi, on s'attend à ce que la fraction molaire d'AlAs ou d'AlSb de la phase solide soit doublée par le craquage des tétramères respectifs, ce que montrent effectivement les résultats de la figure 4.8.

b) Effet de l'élément III

Dans le paragraphe précédent, nous avons observé que la composition de l'alliage GaAsSb était liée à la température de croissance, au rapport Sb/(As+Sb), mais aussi à l'espèce des éléments V (dimère ou tétramère) envoyée. Nous allons voir que la composition en Sb de la phase solide est aussi influencée par la nature de l'élément III utilisé (gallium ou aluminium) [4, 5, 7, 8].

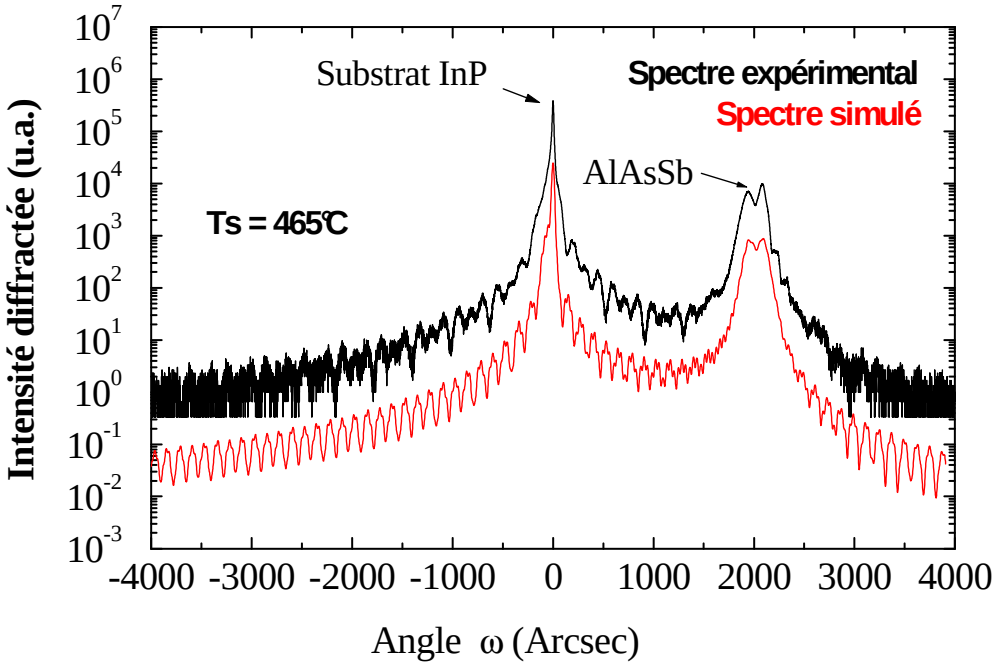


Figure 4.9 : Diffractogrammes expérimental (en haut) et simulé (en bas) d'une couche épaisse AlAsSb (0,5µm) réalisée à 465°C. Le spectre est simulé avec un gradient de concentration de Sb dans la couche d'AlAsSb variant de 0,33 à 0,345 (échantillon 81847).

Tout d'abord il faut noter que l'alliage AlAsSb en couche épaisse (~1 µm) présente toujours un aspect démixé, c'est-à-dire que les spectres de diffraction X des échantillons AlAsSb n'indiquent pas une seule composition, mais plutôt une variation de la concentration de Sb dans la couche (figure 4.9). Cet étalement de la composition en Sb lié à la démixion de l'AlAsSb est représenté sur la figure 4.10 par les barres d'erreur. Cet effet n'a pas été observé sur les couches épaisses de GaAsSb.

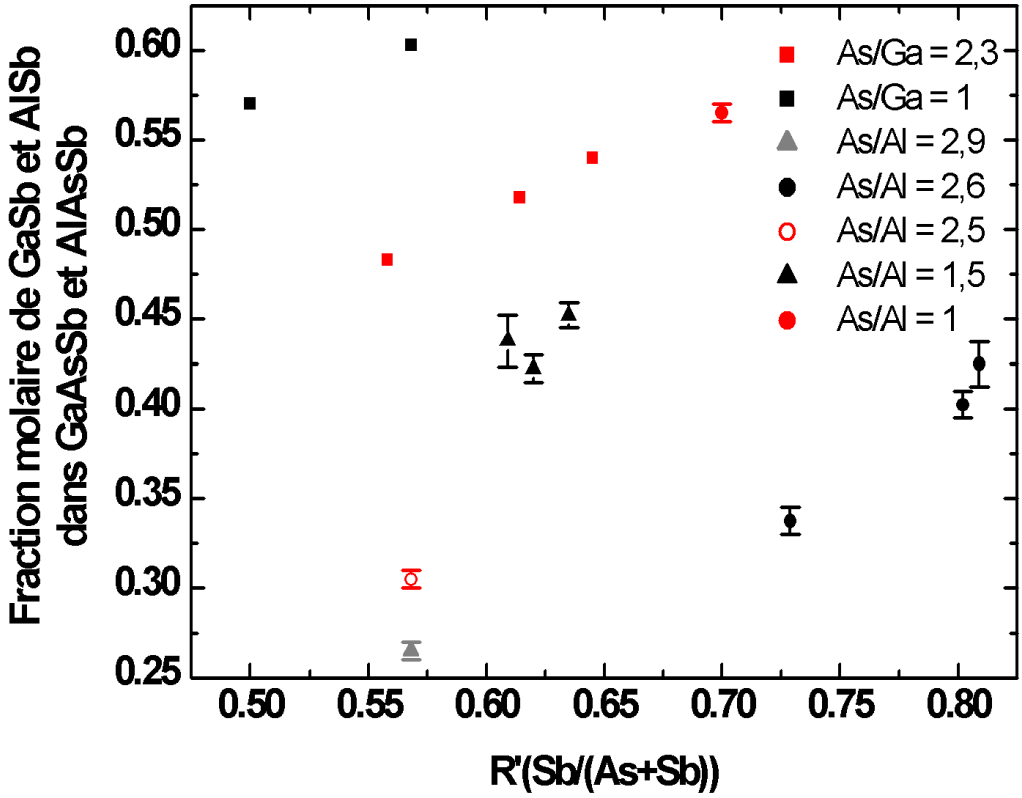


Figure 4.10 : Fraction molaire de GaSb et d'AlSb dans la phase solide de l'AlAsSb et de GaAsSb, pour une température de craquage de l'As de 700°C et une croissance à 465°C. Les barres d'erreur indiquent l'étalement de la composition en Sb liée à la démixion de l'AlAsSb déduite par HRXRD. La vitesse de croissance de l'élément III (Ga et Al) est fixée à 0,5 MC.s^{-1}.

Sur la figure 4.10, nous avons comparé la composition des alliages GaAsSb et AlAsSb (mesurée par EDX et HRXRD respectivement) réalisés avec la même vitesse de croissance (0,5 MC.s^{-1}) pour différents rapports V/III et une température de croissance de 465°C. Nous observons une moins bonne incorporation de l'Sb lorsque l'élément III est de l'aluminium.

Cette influence de la nature de l'élément III sur la composition en As de la phase solide a été mise en évidence par Harmand *et al* [7]. Tout en gardant les flux d'arsenic et d'antimoine

(As_2 et Sb_2) ainsi que la vitesse de croissance constants, ils ont fait varier le rapport Al/Ga au sein du flux des éléments III et ont comparé les compositions des matériaux épitaxiés. La composition en As de la phase solide augmente de 0,53 pour le GaAsSb à 0,73 pour l'AlAsSb (figure 4.11).

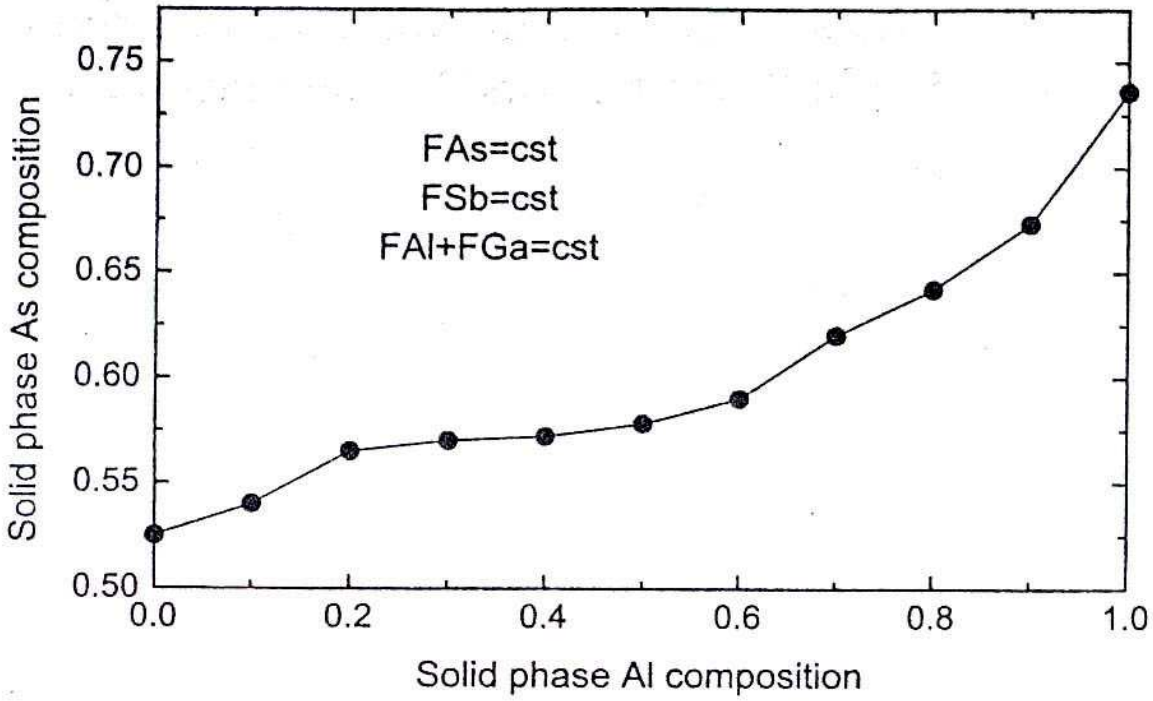


Figure 4.11 : Fraction molaire d'AlGaAs de l'alliage AlGaAsSb, en fonction de la composition d'Al de la phase solide, à vitesse de croissance et flux d'élément V constants [7].

Harmand *et al* attribuent ce comportement aux propriétés thermodynamiques des composés susceptibles de se former lors de la croissance. Les énergies libres de Gibbs ΔG impliquées dans la croissance de l'alliage AlGaAsSb sont résumées dans le tableau 4.1. C'est le binaire AlAs qui est le plus stable. De plus la différence de ΔG de formation entre AlAs et AlSb est beaucoup plus forte qu'entre GaAs et GaSb. Ceci explique l'incorporation privilégiée de l'arsenic lorsque la teneur en aluminium augmente dans le matériau épitaxié.

Notons toutefois que certaines équipes n'observent pas d'augmentation de l'incorporation d'As avec l'Al. C'est le cas de Selvig *et al* [13] qui utilisent des fortes températures de craquage pour As (1050°C) et Sb (1025°C) et favorisent ainsi une production de monomères dans l'étage craqueur, ce qui correspond à des conditions de croissance différentes des nôtres. Cette influence de l'aluminium n'est également pas observée par Almuneau [1] et Genty [6],

qui utilisent les dimères Sb_2 et As_2, mais dans des conditions de croissance également différentes des nôtres. Ils envoient juste la quantité désirée de Sb_2 puis complètent avec As_2 pour obtenir un rapport V/III légèrement supérieur à 1 (entre 1 et 1,2). Cette méthode leur permet d'ajuster rapidement et de façon reproductible la quantité de Sb incorporée dans l'alliage (Al,Ga)AsSb. Une telle approche impose cependant des conditions de croissance avec un rapport V/III très proche de 1. Ces conditions sont difficiles à maintenir uniformément sur un substrat entier (2" à 3") ou sur un plateau. Nous avons donc préféré conserver un rapport V/III de 3 à 5 qui, de plus, correspond à l'optimum établi par rapport aux propriétés électriques et optiques des matériaux binaires GaAs, GaSb ou ternaires tels que GaInAs ou AlGaAs.

Réaction pendant la croissance	ΔG (J/mol)
$Ga(g) + ½ As_2(g) = GaAs(s)$	-282
$Ga(g) + ½ Sb_2(g) = GaSb(s)$	-263
$Al(g) + ½ As_2(g) = AlAs(s)$	-369
$Al(g) + ½ Sb_2(g) = AlSb(s)$	-325

Tableau 4.1 : Energies libres de Gibbs ΔG des composés GaAs, GaSb, AlAs et AlSb impliqués dans la croissance de l'alliage AlGaAsSb. Le g correspond à la phase gazeuse et le s à la phase solide [7].

4.2.1.3. Résultats expérimentaux pour les SR GaInAs/AlAsSb

Dans cette partie, nous décrivons les résultats concernant la croissance de superréseaux InGaAs/AlAsSb, brique de base pour la réalisation des structures lasers à cascade quantique que nous souhaitons réaliser sur substrat InP. La séquence de cache de ces superréseaux a été détaillée au paragraphe 4.2.2.1. Nous avons tout d'abord déterminé les conditions de croissance (vitesse de croissance, rapport (Sb/(As+Sb) et température de croissance) permettant d'obtenir l'accord de maille de l'alliage AlAsSb sur InP. L'ensemble des superréseaux a été réalisé avec les températures de craquage suivantes : 900°C pour Sb et 700°C pour As, c'est-à-dire que le flux d'éléments V est constitué de Sb_2 et d'un mélange As_4-As_2 riche en As_2. Nous venons de voir au paragraphe précédent que l'incorporation de Sb dépendait fortement de la nature de l'élément III utilisé (dans notre cas Ga et Al). L'étude précédente a été menée à vitesse de croissance constante. Nous allons voir dans ce paragraphe que l'incorporation de Sb est aussi liée à la vitesse de croissance.

a) Effet de la vitesse de croissance

Du fait de l'observation d'effets de démixion pour des couches AlAsSb autour de l'accord de maille sur InP à 465°C, les superréseaux ont été initialement réalisés à 450°C dans le but de prévenir la décomposition spinodale.

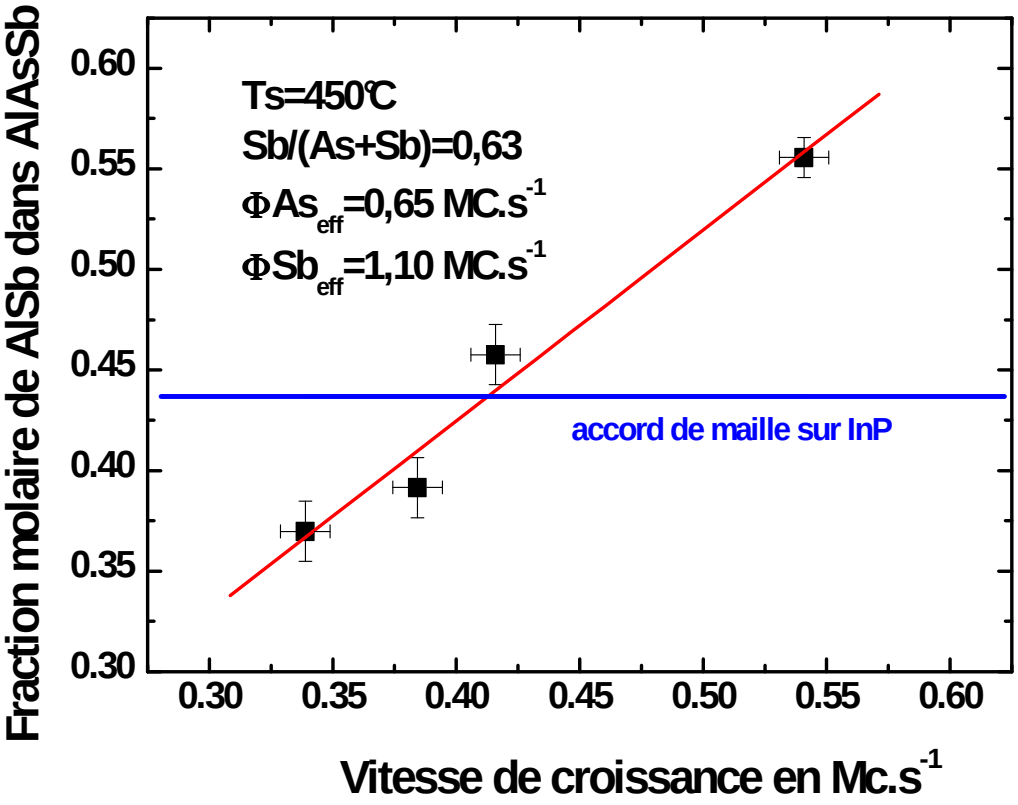


Figure 4.12: Influence de la vitesse de croissance (flux incident d'Al) sur la fraction molaire de AlSb dans la phase solide de l'AlAsSb, à la température de croissance de 450°C. Les barres d'erreur (identiques pour les différentes vitesses) indiquent l'incertitude sur la composition en antimoine et la vitesse de croissance déduite par HRXRD des superréseaux AlAsSb/GaInAs.

L'étude de l'influence de la vitesse de croissance (flux incident d'Al) a été effectuée avec les conditions de croissance suivantes : le rapport (Sb/(As+Sb)) est fixé à 0,63, les flux effectifs[5] d'As (ΦAs_{eff}) et de Sb (ΦSb_{eff}) sont respectivement de 0,65 et 1,10 MC.s^{-1} et la vitesse d'Al est comprise entre 0,37 et 0,54 MC.s^{-1}. La composition en antimoine de la phase solide a été

[5] La précision sur la mesure des flux effectifs As et Sb est d'environ ± 5%.

déduite des mesures HRXRD des doubles superréseaux décrits au paragraphe 2.2.3 du Chapitre II.

Il faut souligner que les spectres HRXRD des doubles superréseaux AlAsSb/GaInAs indiquent que, contrairement au cas des couches épaisses, l'alliage AlAsSb est parfaitement contraint et non démixé (cf. figures 4.19 et 4.20).

On remarque sur la figure 4.12 que l'incorporation de Sb_2 est favorisée quand le flux incident d'Al augmente. Un tel effet cinétique sur l'incorporation de Sb_2 a également été reporté par Harmand *et al* [7] dans le cas de la croissance de AlAsSb mais aussi de GaAsSb (figure 4.13).

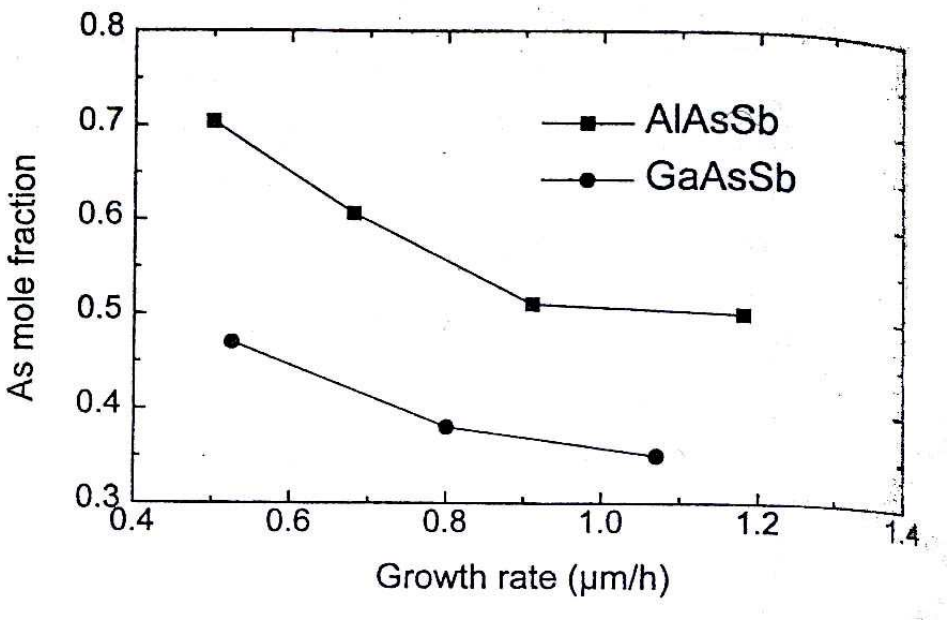


Figure 4.13 : Influence de la vitesse de croissance de GaAsSb et AlAsSb sur la fraction molaire de GaAs ou de AlAs de la phase solide. Les flux d'As et de Sb sont fixés pour chaque expérience (mais différents pour la croissance de GaAsSb et AlAsSb) [7].

Ce comportement peut encore être expliqué en considérant les énergies libres de Gibbs ΔG impliquées dans la croissance de l'alliage AlAsSb. En effet, quand on diminue la vitesse de croissance, on se rapproche de l'équilibre thermodynamique, ce qui favorise la formation de liaisons de type AlAs, ce qui est bien en accord avec l'observation d'une meilleure incorporation de l'As pour les faibles vitesses de croissance.

b) Effet du rapport Sb/(As+Sb)

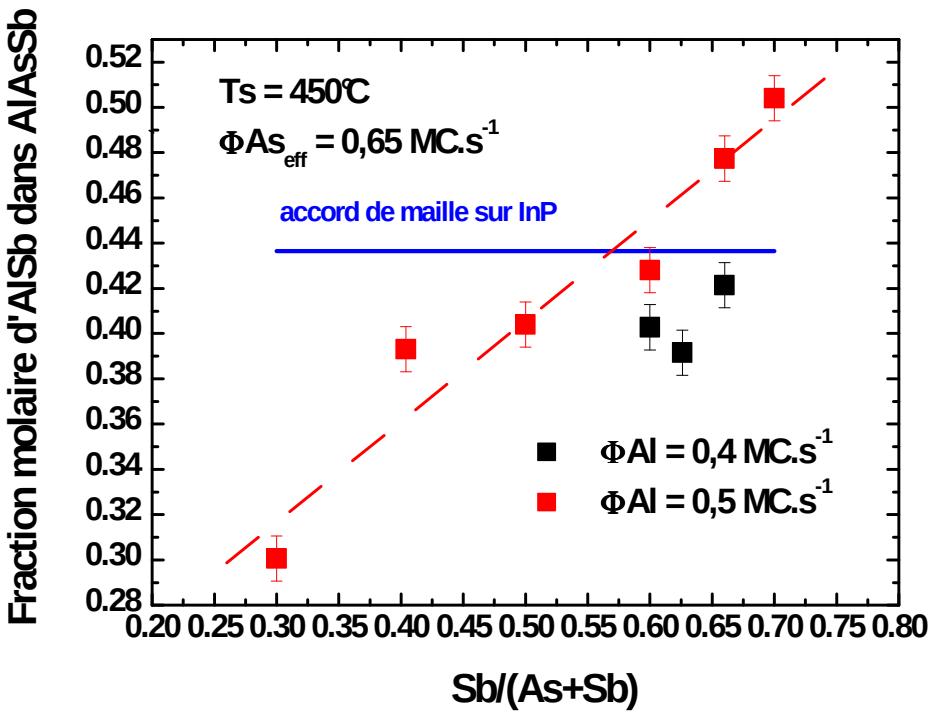


Figure 4.14 : Influence du rapport R'(Sb/(As+Sb)) sur la fraction molaire d'AlSb dans la phase solide de l'AlAsSb, à la température de croissance de 450°C, et selon 2 vitesses de croissance (0,4 et 0,5 MC.s^{-1}). La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

Sur la figure 4.14, nous avons représenté la composition en Sb de la phase solide de l'AlAsSb, épitaxié à la température de 450°C, en fonction du rapport R'(Sb/(As+Sb)). Le flux effectif d'As (ΦAs_{eff}) est fixé à 0,65 MC.s^{-1}, et les vitesses de croissance (flux incidents d'Al utilisés) sont 0,4 et 0,5 MC.s^{-1}. On observe bien, comme dans le cas du GaAsSb, une évolution de l'incorporation de Sb avec le rapport R'.

c) Effet de la température de croissance

L'influence de la température de croissance sur l'incorporation de Sb est reportée sur la figure 4.15. On note le même comportement que celui observé pour le GaAsSb, c'est-à-dire une diminution de l'incorporation de Sb quand la température de croissance augmente. En revanche, contrairement au cas des alliages AlAsSb épitaxiés en couches "épaisses" (~1µm),

les superréseaux AlAsSb/GaInAs ne présentent pas de phénomène de démixion. Ceci est vrai pour les trois températures étudiées (450°C, 465°C et 480°C).

Le point important à souligner ici est que le contrôle sur la température de croissance doit être mieux que ± 5°C si l'on veut pouvoir contrôler la composition à ± 1%.

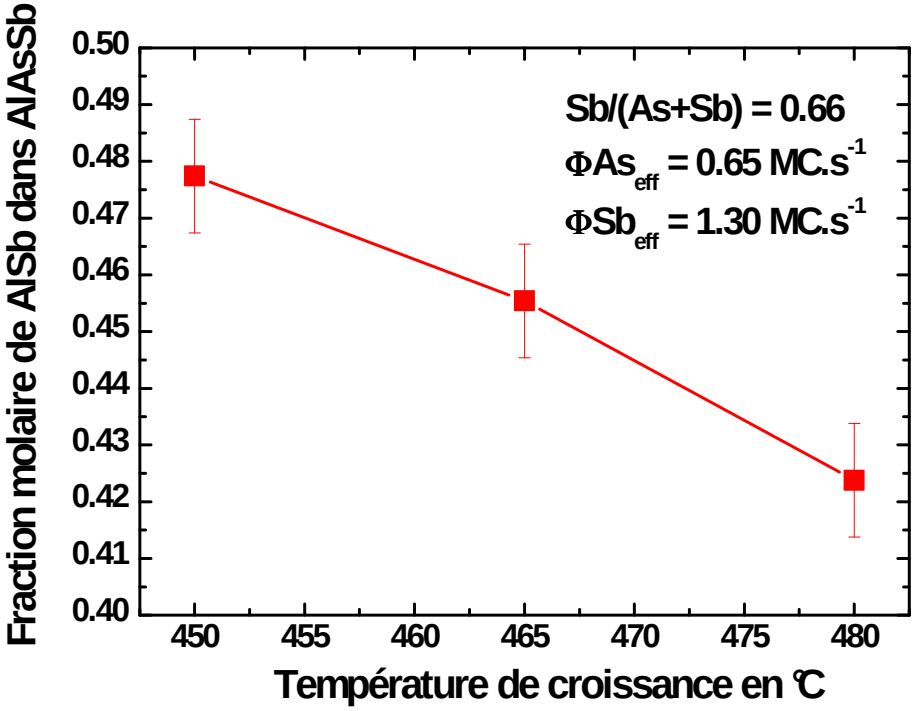


Figure 4.15 : Influence de la température de croissance sur la fraction molaire de Sb dans la phase solide de l'AlAsSb.

d) Nature des interfaces

Les résultats de l'analyse par HRXRD des doubles superréseaux GaInAs/AlAsSb en fonction de la température de croissance semblent indiquer que le rapport de la vitesse d'InAs sur le flux d'In évolue avec la température (figure 4.16). Ce rapport vitesse/flux ne doit pas être sensible à la température de croissance, le coefficient de collage des éléments III étant de 1 dans les conditions de croissance standard utilisées ici. Il semble donc que la détermination de la vitesse de croissance de l'InAs obtenue par la méthode de dépouillement des doubles superréseaux GaInAs/AlAsSb présentée au chapitre II paragraphe 2.2.3 donne des résultats erronés lorsque la température de croissance augmente.

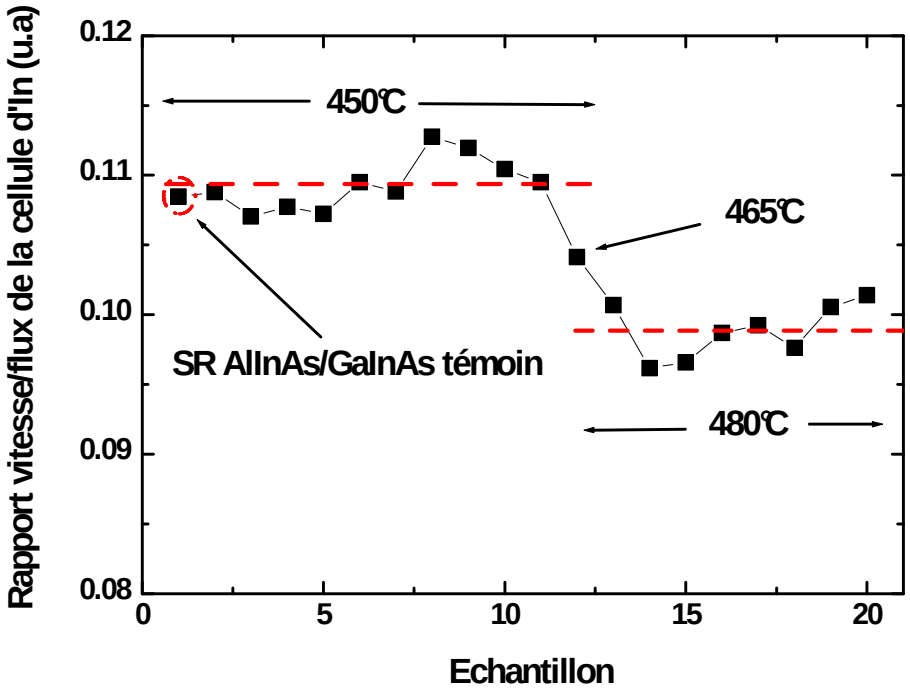


Figure 4.16 : Evolution du rapport entre la vitesse de croissance de l'InAs et le flux émis par la cellule d'In en fonction de la température sur différents échantillons. La vitesse d'In est obtenue par dépouillement du double superréseau GaInAs/AlAsSb de calibrage avec l'hypothèse interface abrupte.

La vitesse de croissance correspondant à l'InAs est initialement calibrée par un double superréseau témoin AlInAs/GaInAs réalisé sur InP. Rappelons que dans ces superréseaux, du fait que l'élément V soit le même, il n'y a pas d'influence de l'interface dans le dépouillement (chapitre II paragraphe 2.2.1). En revanche, dans le cas des hétérostructures GaInAs/AlAsSb, la position de l'ordre zéro est sensible aux phénomènes d'échange susceptibles de se produire entre les éléments V As et Sb. L'empilement de matériaux avec des éléments V différents peut alors favoriser la formation d'interfaces de compositions chimiques différentes des matériaux puits et barrière du superréseau (chapitre II paragraphe 2.2.2).

Sur la figure 4.16 nous observons que, pour une température de croissance de 450°C, le rapport flux/vitesse correspondant à la cellule d'In est le même que celui déterminé pour le double superréseau témoin AlInAs/GaInAs. En revanche, lorsque la température de croissance augmente, le rapport flux/vitesse diminue. Ce dernier n'ayant pas lieu d'évoluer avec la température, cette mésestimation doit être due à la formation d'interfaces dépendante de la température (l'effet observé étant moindre pour 465°C que pour 480°C). En effet, la formation d'une interface entraînant une contrainte interfaciale n'est pas prise en compte dans

la détermination de la vitesse de croissance suivant la méthode exposée au chapitre II paragraphe 2.2.3. Une telle interface pourrait conduire à la mauvaise détermination de cette dernière. Le rapport flux/vitesse de la cellule d'Al quant à lui ne varie pas avec la température de croissance. Ceci signifie que la concentration en Sb de l'AlAsSb déduite du dépouillement du double superréseau est juste dans la gamme de température de croissance utilisée. L'erreur ne se répercute alors que sur la détermination de l'In et du Ga.

La figure 4.17 représente une image de microscopie électronique en transmission de quelques périodes d'un superréseau GaInAs/AlAsSb réalisé à 465°C. Les épaisseurs du puits et de la barrière sont respectivement de 10 et 6 nm. Sur cette image nous observons la bonne qualité structurale du superréseau épitaxié. Le profil des interfaces est abrupt et témoigne de la pertinence de la procédure de croissance effectuée aux interfaces. De plus, contrairement à ce que nous verrons au chapitre V dans le cas des interfaces AlSb/InAs, il n'y a pas de signes évidents d'une ségrégation de l'In dans l'AlAsSb. A noter que même dans le cas d'une ségrégation de l'In, on attend peu d'effet sur la contrainte aux interfaces. Ceci est dû au fait que la ségrégation d'In dans l'AlAsSb entraîne une contrainte compressive qui est à peu près compensée par la contrainte extensive dans le GaInAs résultant du départ de l'In.

Intéressons-nous maintenant aux interfaces susceptibles de se former lors de la croissance des hétérostructures GaInAs/AlAsSb. Après la croissance de l'AlAsSb, nous effectuons une interruption de croissance de 20 secondes sans flux d'éléments V incidents. Cette interruption est réalisée dans le but de diminuer l'antimoine résiduel et de stabiliser le flux d'As à la valeur requise pour la croissance de GaInAs. Yano *et al* [29] ont montré que lorsque la surface est laissée sans flux d'éléments V directs incidents, l'AlSb se décompose préférentiellement à l'AlAs (sublimation congruente autour de ~500°C pour l'AlSb contre ~800°C pour l'AlAs) (figure 4.18). Suivant nos conditions de croissance, l'augmentation de la température favoriserait la décomposition de l'AlSb, laissant une surface majoritairement AlAs.

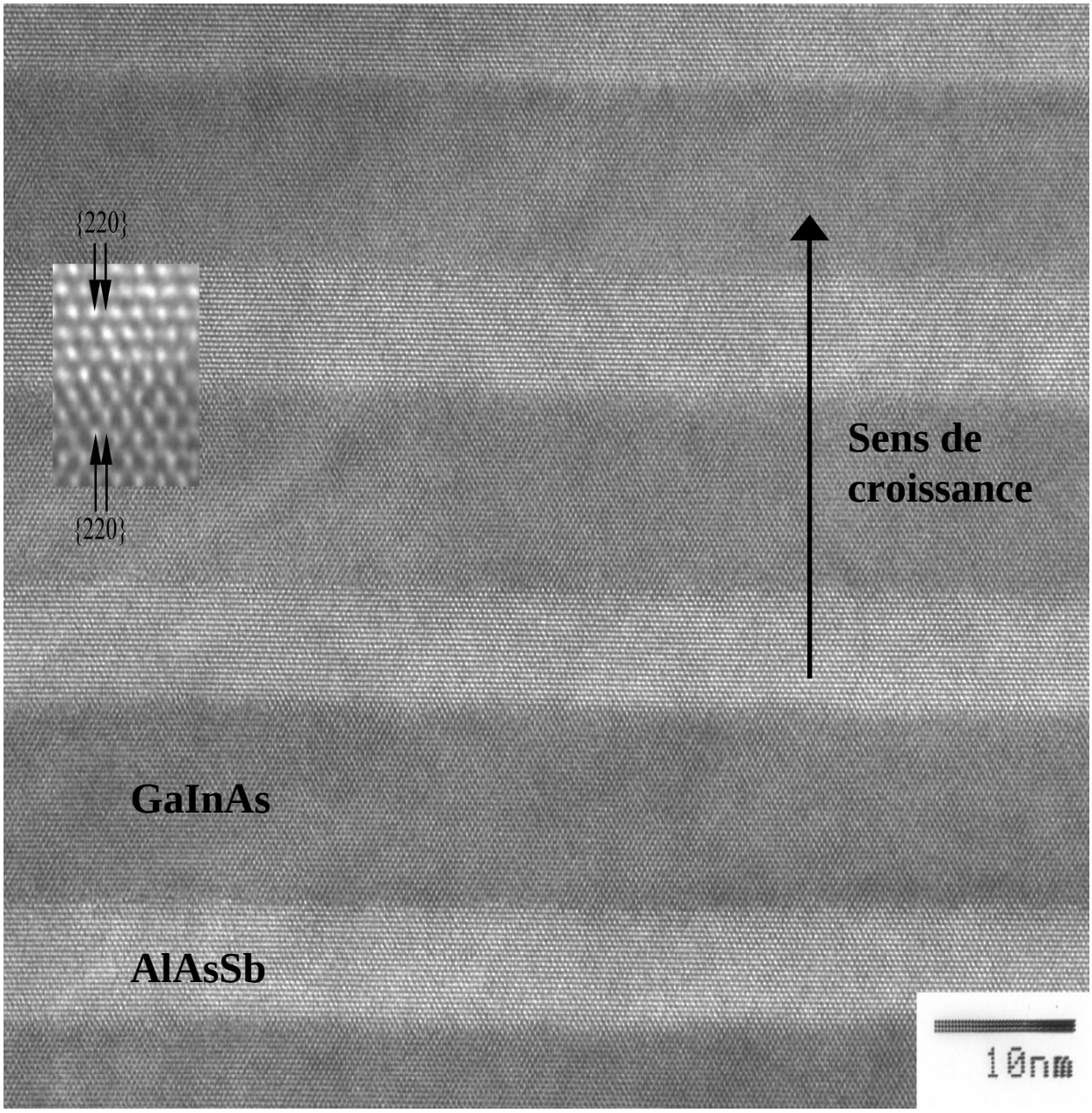


Figure 4.17 : Image TEM haute résolution d'un superréseau GaInAs (10 nm) /AlAsSb (6 nm) réalisé à 465°C. (B. Veisz et B. Pécz @ Research Institute for Technical Physics and Materials Science, Budapest, Hongrie).

Strictement, la décomposition d'AlSb par désorption préférentielle de Sb_2 doit donner lieu à un enrichissement en Al de la surface (et pas en AlAs). La formation d'AlAs à partir d'un tel mécanisme est cependant hautement probable si l'on considère que :

1) lorsque les vannes des cellules As et Sb sont fermées après croissance de l'AlAsSb (pendant 20 s), la pression résiduelle d'As chute beaucoup moins vite que celle de Sb. De fait, la surface reste donc sous un flux résiduel essentiellement constitué d'As. Une réaction d'échange partielle AlSb → AlAs est alors favorisée lorsqu'on

augmente la température. Ce type de réaction va dans le sens de la désorption de Sb_2 invoquée plus haut.

2) au départ de la croissance de GaInAs, un flux *excédentaire* d'As (rapport V/III = 3,5) est envoyé sur la surface d'AlAsSb.

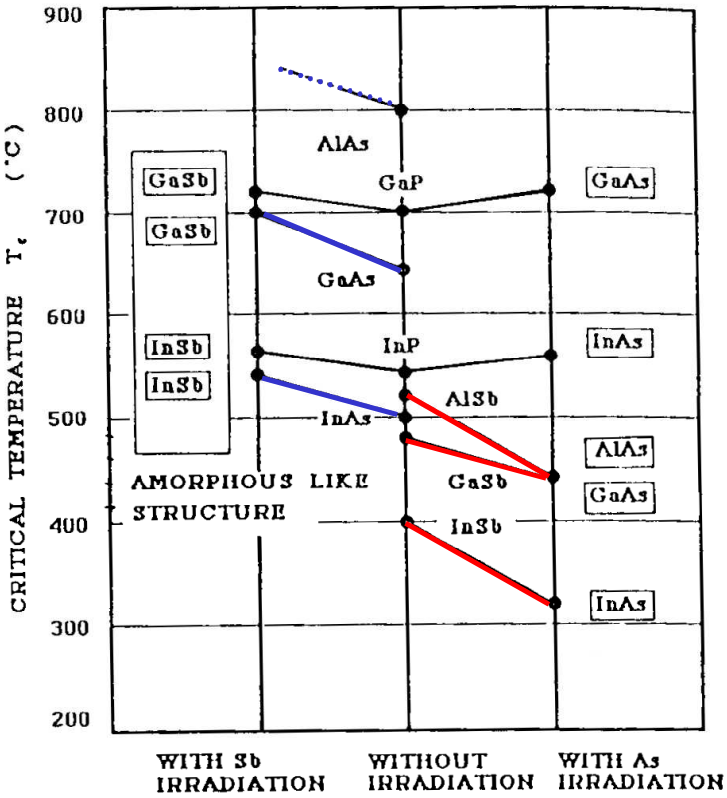


Figure 4.18 : Température de sublimation de différents matériaux III-V : au centre sans flux d'éléments V arrivant sur la surface, à gauche avec un flux d'antimoine, à droite avec un flux d'arsenic. Le matériau sur lequel est réalisé l'expérience est inscrit dans la colonne du milieu, et les matériaux encadrés dans les colonnes de gauche et de droite sont ceux détectés à la surface de l'échantillon par spectroscopie Raman [29].

Si l'on combine ces différents points (désorption préférentielle de Sb, pression résiduelle d'As pendant l'interruption de croissance et flux d'As excédentaire en croissance de GaInAs), il est clair que la surface d'AlAsSb doit être enrichie en As à la reprise de croissance de GaInAs. Si ce processus global d'échange est complet, tout en étant limité à la monocouche de surface, on remplace ainsi 1MC d'$AlAs_{0,5}Sb_{0,5}$ (=0,5 MC AlAs + 0,5 MC AlSb) par une 1MC d'AlAs, ce qui revient à avoir 0,5 MC d'AlAs en excès par période du superréseau par rapport au cas d'interfaces idéales.

Reprenons le système d'équation de la partie 2.2.3 du chapitre II. Les paramètres à déterminer pour les superréseaux de période P_1 et P_2 (structure indiquée dans le tableau 4.2) sont alors le nombre de monocouches moléculaires n^1_{GaInAs}, n^2_{GaInAs} et n^1_{AlAsSb}, n^2_{AlAsSb} et la concentration en Ga (x) et en Sb (y) des couches de $Ga_xIn_{1-x}As$ et d'$AlAs_{1-y}Sb_y$ respectivement. Nous supposerons de plus ici qu'il existe une interface identique pour les deux superréseaux où le nombre de monocouches est donné par $n_{interface}$ et le paramètre de maille contraint sur le substrat suivant la direction perpendiculaire est $a^{\perp}_{interface}$. Le système à résoudre est alors le suivant :

$$P_1 = n^1_{GaInAs}\frac{a^{\perp}_{GaInAs}}{2} + n^1_{AlAsSb}\frac{a^{\perp}_{AlAsSb}}{2} + n_{interface}\frac{a^{\perp}_{nterface}}{2}$$
$$P_2 = n^2_{GaInAs}\frac{a^{\perp}_{GaInAs}}{2} + n^2_{AlAsSb}\frac{a^{\perp}_{AlAsSb}}{2} + n_{interface}\frac{a^{\perp}_{nterface}}{2} \qquad \text{eq. 4.1}$$

$$\frac{P_1}{a^{1\perp}_{moyen}} = \frac{n^1_{GaInAs} + n^1_{AlAsSb} + n_{interface}}{2}$$
$$\frac{P_2}{a^{2\perp}_{moyen}} = \frac{n^2_{GaInAs} + n^2_{AlAsSb} + n_{interface}}{2} \qquad \text{eq. 4.2}$$

La connaissance des temps de croissance t^1_{GaInAs}, t^1_{AlAsSb} et t^2_{GaInAs}, t^2_{AlAsSb} des matériaux $Ga_xIn_{1-x}As$ et $AlAs_{1-y}Sb_y$, respectivement des superréseaux P_1 et P_2, nous permet de remonter au nombre de monocouches n^1_{GaInAs}, n^1_{AlAsSb}, n^2_{GaInAs}, n^2_{AlAsSb} et $n_{interface}$. Les vitesses de croissance des matériaux puits et barrières V_{GaInAs} et V_{AlAsSb} sont identiques pour les deux superréseaux. Suivant notre hypothèse, l'interface correspond à un changement d'élément V à la surface et la quantité d'Al envoyée reste la même que pour le cas sans interface, le système à résoudre est alors le suivant :

$$n^1_{GaInAs} = V_{GaInAs} \times t^1_{GaInAs}, \quad n^2_{GaInAs} = V_{GaInAs} \times t^2_{GaInAs}$$
$$n^1_{AlAsSb} + n_{interface} = V_{AlAsSb} \times t^1_{AlAsSb}, \quad n^2_{AlAsSb} + n_{interface} = V_{AlAsSb} \times t^2_{AlAsSb} \qquad \text{eq. 4 .3}$$

Dans le cas où les interfaces sont abruptes (c'est-à-dire sans contrainte additionnelle), on se retrouve bien avec le même système d'équation que celui étudié au chapitre II.

Suivant l'hypothèse des interfaces abruptes, la détermination du système dans le cas du double superréseau 81917 réalisé à 480°C nous donne les épaisseurs et la concentration

indiquées dans le tableau 4.2. Sur la figure 4.19 la simulation correspondante est comparée au spectre expérimental. Sur cette figure nous observons que les intensités des pics satellites des superréseaux 1 et 2 ne sont pas bien vérifiées pour les pics situés à gauche du pic substrat.

Matériaux		Epaisseurs de référence	Epaisseurs et concentrations déterminées avec les interfaces abruptes	Epaisseurs et concentrations déterminées avec une interface AlAs
GaInAs	SR 2 X 30	2,0 nm	2,01 nm (%In=49,1)	2,01 nm (%In=51,5)
Interface		-	-	AlAs 0,15 nm
AlAsSb		6,0 nm	5.30 nm (%Sb=46,9)	5.15 nm (%Sb=46,9)
GaInAs	SR 1 X 80	2,9 nm	2,91 nm (%In=49,1)	2,91 nm (%In=51,5)
Interface		-	-	AlAs 0,15 nm
AlAsSb		1,4 nm	1,23 nm (%Sb=46,9)	1,08 nm (%Sb=46,9)

Tableau 4.2 : Comparaison des épaisseurs et des compositions des matériaux GaInAs et AlAsSb, déterminées d'après le double superréseau sans et avec une interface de type AlAs (échantillon 81917).

Ces résultats, plus le fait que la vitesse d'In qu'on en déduit n'est pas celle escomptée, confirment qu'il existe bien dans ce cas un désaccord de fond entre l'expérience et la simulation. L'introduction d'une interface AlAs dans la simulation semble donc bien justifiée. Il est maintenant important de vérifier si l'on peut déterminer l'interface qui permet d'ajuster le mieux le spectre expérimental. Il faut de plus que le rapport flux/vitesse de la cellule d'In reste le même que celui déterminé pour le double superréseau témoin AlInAs/GaInAs.

L'interface qui vérifie le mieux ces conditions correspond à une demi monocouche d'AlAs (1,5 Å) à l'interface GaInAs sur AlAsSb. Ceci correspond en fait au remplacement de 0,5 MC d'$AlAs_{0,5}Sb_{0,5}$ à l'interface par 0,5 MC d'AlAs, ce qui équivaut à remplacer 1 MC d'$AlAs_{0,5}Sb_{0,5}$ par 1 MC d'$AlAs_{0,75}Sb_{0,25}$. Une telle interface est compatible avec l'hypothèse émise précédemment sur l'évolution de la surface AlAsSb en fonction de la température sans flux incidents. Nous avons vu en effet qu'on s'attend à la formation d'une monocouche d'AlAs au maximum si l'échange Sb-As est complet pour la monocouche de surface d'AlAsSb. Les épaisseurs des différentes couches ainsi que leurs compositions sont indiquées dans le tableau 4.2. La simulation correspondante est comparée au spectre expérimental sur la figure 4.20. Sur cette figure nous observons que les intensités des différents pics satellites sont bien vérifiées, ce qui va dans le sens de l'enrichissement en AlAs de l'interface GaInAs/AlAsSb.

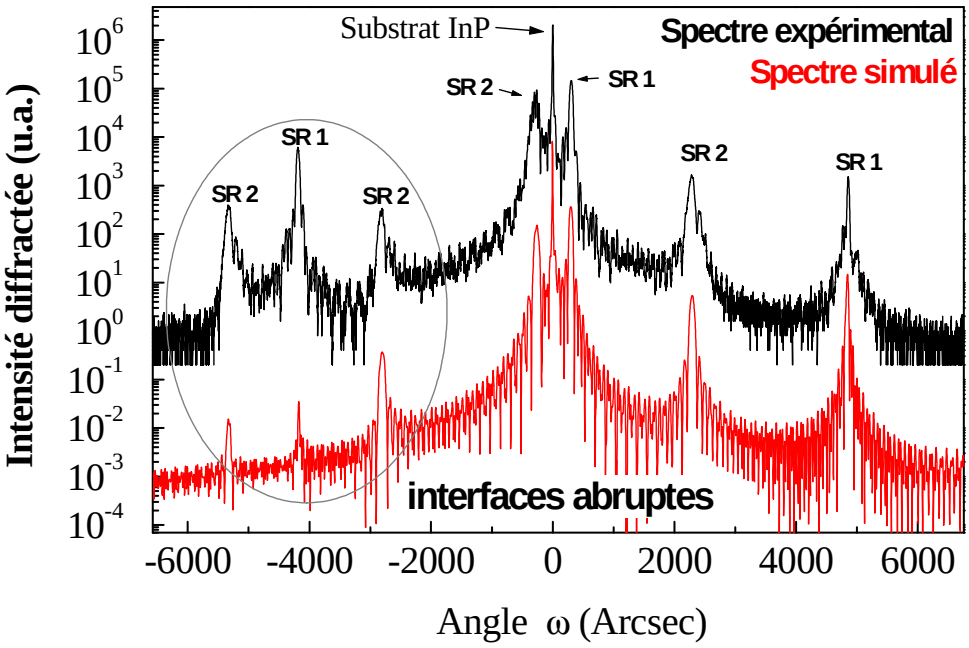


Figure 4.19 : Diffractogrammes expérimental (en haut) et simulé (en bas) d'un double superréseau GaInAs/AlAsSb réalisé à 480°C. Le spectre est simulé avec les valeurs obtenues lors du dépouillement du double superréseau avec les interfaces abruptes (cf. tableau 4.2) (échantillon # 81917).

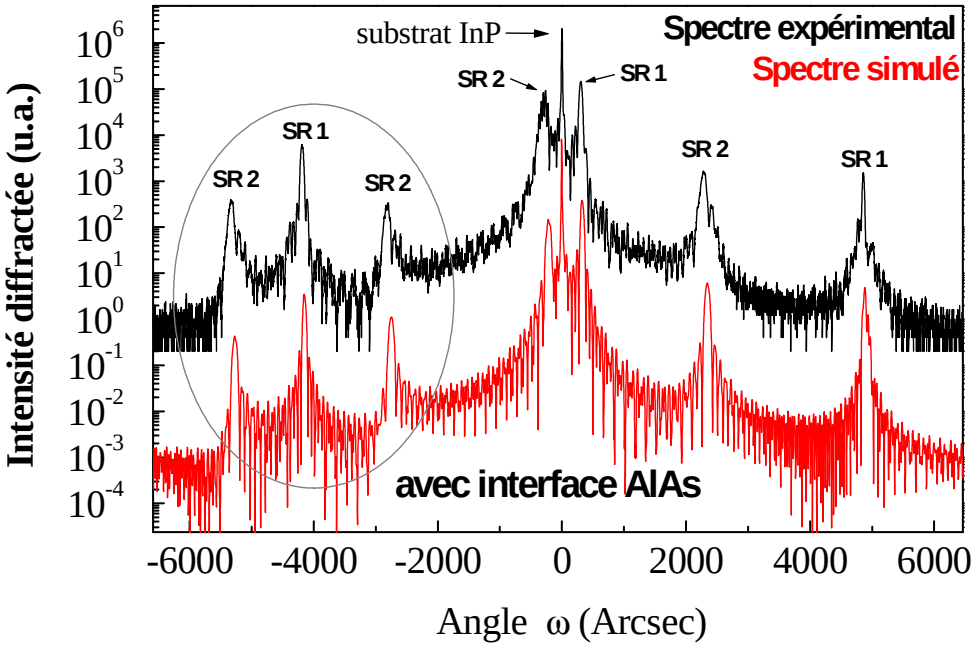


Figure 4.20 : Diffractogrammes expérimental (en haut) et simulé (en bas) d'un double superréseau GaInAs/AlAsSb réalisé à 480°C. Le spectre est simulé avec les valeurs obtenues lors du dépouillement du double superréseau avec une interface d'AlAs de 1,5 Å (=0,5 MC) (cf. tableau 4.2) (échantillon #81917).

4.2.1.4. Incorporation des éléments V : modèle thermodynamique et discussion

Comme nous venons de le voir, le contrôle de la composition des alliages possédant 2 éléments V (ici As et Sb) est délicat. On peut alors se demander si une modélisation simple mais suffisamment réaliste de ce type de croissance est possible et dans quelle mesure elle pourrait être utilisée de façon prédictive. En fait, un modèle thermodynamique simple a été proposé et utilisé dans le cas de la croissance des alliages mixtes arséniure/phosphure [31, 32] et arséniure/antimoniure [33]. Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes. L'EJM est considéré comme un processus irréversible, c'est-à-dire que les potentiels chimiques des gaz et des solides sont différents. La température du substrat est considérée comme la température du système. Les alliages ternaires et quaternaires sont supposés être des mélanges homogènes de composés binaires avec des coefficients d'activité déduits du modèle des solutions régulières. Les éléments V peuvent être sous forme de dimères ou de tétramères, les éléments III sont quant à eux sous forme de monomères (cf. chapitre II, paragraphe 2.1.1.1).

Prenons comme exemple la croissance du composé GaAsSb pour expliquer le modèle sur un composé ternaire possédant 2 éléments V. Les résultats peuvent ensuite être facilement transposés au cas de l'AlAsSb. Commençons par étudier le cas où les éléments V sont sous la forme de dimères (As_2 et Sb_2). Les réactions de formation des constituants binaires AlAs et AlSb s'effectuent en parallèle :

$$\mathrm{Ga}(g) + \tfrac{1}{2}\mathrm{As}_2(g) \Rightarrow \mathrm{GaAs}(\mathbf{s}) \qquad \text{eq. 4.4.a}$$

$$\mathrm{Ga}(g) + \tfrac{1}{2}\mathrm{Sb}_2(g) \Rightarrow \mathrm{GaSb}(\mathbf{s}) \qquad \text{eq. 4.4.b}$$

où *g* et *s* indiquent respectivement la phase gazeuse et la phase solide. Les variations des potentiels chimiques associés à ces réactions sont les suivants :

$$\Delta\mu_{\mathrm{GaAs}} = \mu_{\mathrm{Ga}} + \frac{1}{2}\mu_{As_2} - \mu\mathrm{GaAs}$$
$$\Delta\mu_{\mathrm{GaAs}} = k_B T \ln(N_{\mathrm{Ga}} / N_{\mathrm{Ga}}^{eq}) + \frac{1}{2} k_B T \ln(N_{\mathrm{As}_2} / N_{\mathrm{As}_2}^{eq}) - k_B T \ln a_{\mathrm{GaAs}} \qquad \text{eq. 4.5.a}$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{GaSb}} = \mu_{\mathrm{Ga}} + \frac{1}{2}\mu_{Sb_2} - \mu\mathrm{GaSb}$$
$$\Delta\mu_{\mathrm{GaSb}} = k_B T \ln(N_{\mathrm{Ga}} / N_{\mathrm{Ga}}^{eq}) + \frac{1}{2} k_B T \ln(N_{\mathrm{Sb}_2} / N_{\mathrm{Sb}_2}^{eq}) - k_B T \ln a_{\mathrm{GaSb}} \qquad \text{eq. 4.5.b}$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'élément i, k_B et T la constante de Boltzmann et la température de croissance, N et N^{eq} les nombres de molécules ou d'atomes du flux effectif incident et du flux correspondant à l'équilibre respectivement. k_{GaAs} et k_{GaSb} sont les coefficients d'activité de GaAs et de GaSb dans $GaAs_ySb_{1-y}$ et s'expriment de la façon suivante :

$$k_{GaAs} = y \exp\left[\frac{(1-y)^2\Omega}{k_B}\right] \quad \text{eq. 4.6.a}$$

$$k_{GaSb} = (1-y) \exp\left[\frac{y^2\Omega}{k_B}\right] \quad \text{eq. 4.6.b}$$

Ω est le paramètre d'interaction entre les deux alliages binaires dans le ternaire correspondant. Ce coefficient d'interaction est généralement obtenu en utilisant le modèle DLP (en anglais, Delta Lattice Parameter) [25].

Pendant la croissance, $\Delta\mu_{GaAs}$ et $\Delta\mu_{GaSb}$ détermineront la composition de l'alliage. Dans l'état stationnaire de la formation du GaAsSb, $\Delta\mu_{GaAs}$ et $\Delta\mu_{GaSb}$ sont égaux. On considère que $N_i / N_i^{eq} = \Phi_i / \Phi_i^{eq}$, où Φ_i et Φ_i^{eq} sont respectivement le flux incident de l'élément i et le flux correspondant à l'équilibre. Si l'on combine les équations (4.5.a), (4.5.b), (4.6.a), (4.6.b), on obtient une équation reliant la composition de l'alliage $GaAs_xSb_{1-x}$ avec le rapport des flux entre As_2 et Sb_2 :

$$\frac{\Phi_{As_2}}{\Phi_{Sb_2}} = \frac{\Phi_{As_2}^{eq}}{\Phi_{Sb_2}^{eq}} \exp\left[\frac{y}{1-y} \exp\frac{(1-2y)\Omega}{k_B}\right]^2 \quad \text{eq. 4.7}$$

Intéressons-nous maintenant au cas où As_2 est remplacé par As_4. Suivant le modèle de Foxon [30] étudié au chapitre II, nous avons vu que lorsque les molécules incidentes sont sous la forme d'As_4, l'interaction avec la surface d'une paire d'As_4 produit 2 molécules actives d'As_2 et une molécule d'As_4 qui désorbe. Les 2 molécules actives As_2 peuvent soit désorber à leur tour, soit s'incorporer dans l'alliage. Suivant ce modèle, le coefficient d'incorporation de l'As_4 est au maximum de 0,5. Dans la suite nous faisons l'hypothèse, qu'une molécule d'As_4 produit 1 molécule active d'As_2 qui prendra part à l'incorporation. Pendant la croissance du $GaAs_ySb_{1-y}$, avec As_4 et Sb_2, la réaction de formation du GaAs est la même que celle de

l'équation 4.4.a, à l'exception du fait que l'As_2 provient de l'As_4. Il faut donc ajouter un terme à l'équation 4.5.a pour prendre en compte le processus de dissociation de l'As_4 dans l'incorporation.

$$\Delta\mu_{\mathrm{GaAs}} = \mu_{\mathrm{Ga}} + \frac{1}{2}\mu_{As_2} - \mu\mathrm{GaAs} - \mathrm{y}\varepsilon_d \qquad \text{eq. 4.8}$$

ε_d représente l'énergie de dissociation d'As_4 par atome d'arsenic. Pour plus de simplicité, remplaçons le terme ε_d par $k_B T_d$, et l'équation 4.5.a est alors transformée en :

$$\Delta\mu_{\mathrm{GaAs}} = k_B T \ln(N_{\mathrm{Ga}} / N_{\mathrm{Ga}}^{eq}) + \frac{1}{2} k_B T \ln(N_{\mathrm{As}_2} / N_{\mathrm{As}_2}^{eq}) - k_B T \ln a_{\mathrm{GaAs}} + k_B T \ln e^{y(T_d/T)} \qquad \text{eq. 4.9}$$

Avec l'hypothèse qu'une molécule d'As_4 produit une molécule active d'As_2, on peut écrire que :

$$N_{\mathrm{As}2} / N_{\mathrm{As}2}^{eq} = N_{\mathrm{As}4} / N_{\mathrm{As}2}^{eq} = \Phi_{\mathrm{As}4} / \Phi_{\mathrm{As}2}^{eq} \qquad \text{eq. 4.10}$$

On obtient alors l'équation reliant la composition $GaAs_ySb_{1-y}$ suivant le rapport des flux d'As_4 et Sb_2 :

$$\frac{\Phi_{As4}}{\Phi_{Sb2}} = \frac{\Phi_{As2}^{eq}}{\Phi_{Sb2}^{eq}} \exp\left[\frac{y}{1-y} \exp\frac{(1-2y)\Omega + y k_B T_d}{k_B}\right]^2 \qquad \text{eq. 4.11}$$

Dans notre réacteur EJM, le flux incident d'arsenic sortant de la cellule craqueur est composé des espèces As_2 et As_4. Nous faisons alors l'hypothèse que l'incorporation d'As_2 et As_4 suivant les équations 4.7 et 4.11 se produit en parallèle. Il faudra alors considérer le rapport As_2/As_4 dans le flux incident total sous la forme :

$$\frac{\Phi_{As}}{\Phi_{Sb}} = \alpha_{As2} \frac{\Phi_{As2}}{\Phi_{Sb2}} + \alpha_{As4} \frac{\Phi_{As4}}{\Phi_{Sb2}} \qquad \text{eq. 4.12}$$

avec α_{As_2} et α_{As_4} les proportions en As_2 et As_4 du flux incident.

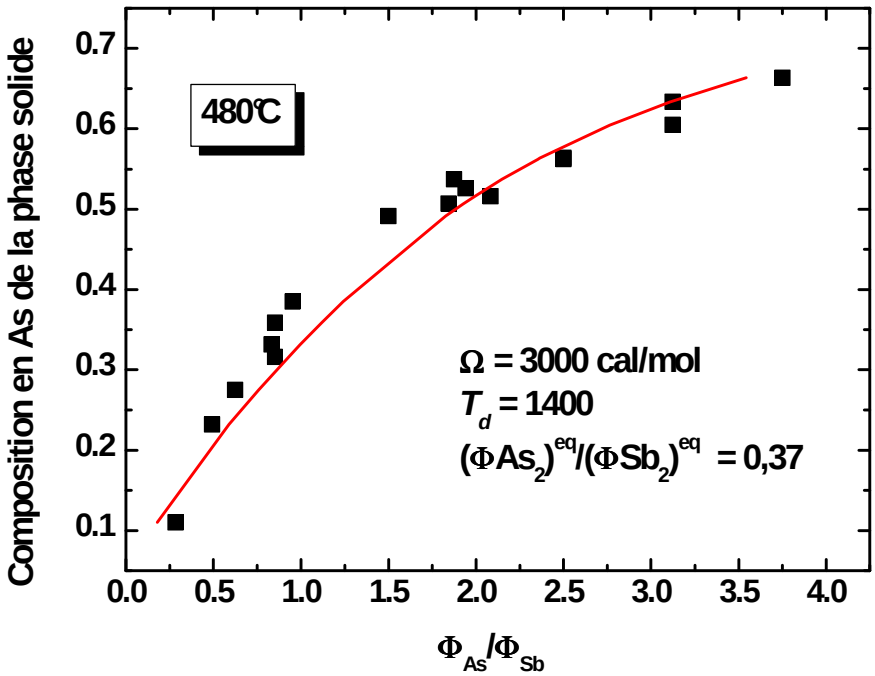


Figure 4.21 : Fraction molaire de GaAs dans la phase solide GaAsSb en fonction du rapport des flux As/Sb (données de la figure 4.5). Les carrés noirs correspondent aux points expérimentaux, la courbe est calculée par le modèle décrit dans le texte avec un coefficient d'interaction Ω de 3000 cal/mol et une énergie de dissociation de As_4 de 0,12 eV par atome d'As. La température de croissance est de 480°C.

Nous pouvons maintenant comparer nos mesures expérimentales avec ce modèle. Pour ce faire nous utilisons le rapport Φ_{As}/Φ_{Sb} issu de l'eq. 4.12 qui peut se réécrire suivant les données expérimentales de la figure 4.5 :

$$\frac{\Phi_{As}}{\Phi_{Sb}} = \frac{1}{\frac{\Phi_{Sb}}{\Phi_{Sb} + \Phi_{As}}} - 1 \qquad \text{eq. 4.13}$$

où $\frac{\Phi_{Sb}}{\Phi_{Sb} + \Phi_{As}}$ correspond au rapport R' de la figure 4.5.

Nous avons tout d'abord étudié la série réalisée à 480°C, obtenue avec la cellule de craquage d'As à 600°C, et celle de Sb à 900°C. Dans ce cas les éléments V sont évaporés sous la forme

de Sb_2, et d'un mélange As_4-As_2 riche As_4. Prenons alors pour le calcul des fractions d'As_4 de 75% et d'As_2 de 25% obtenues d'après les données étudiées au Chapitre II.

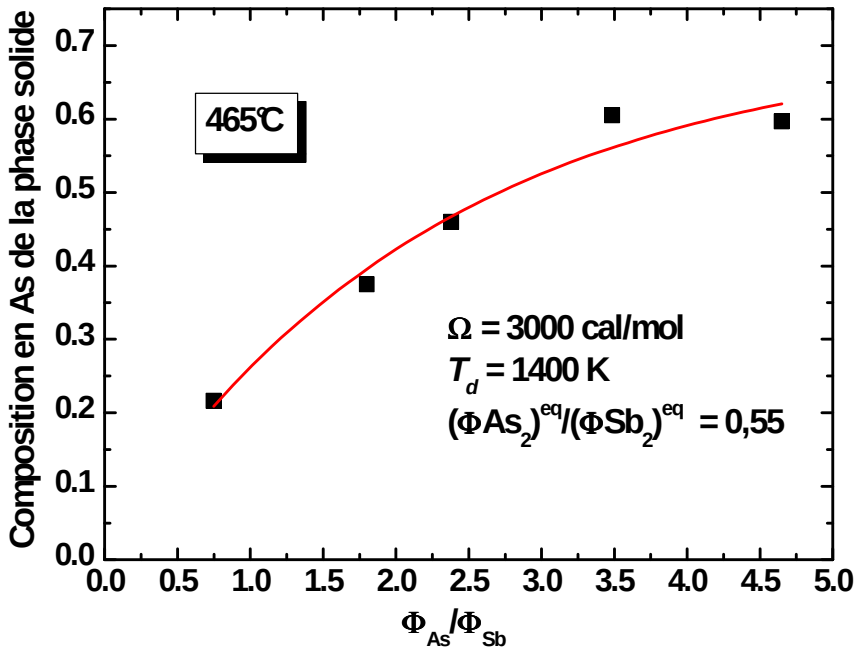


Figure 4.22 : Fraction molaire de GaAs dans la phase solide GaAsSb en fonction du rapport des flux As/Sb (données de la figure 4.5). Les carrés noirs correspondent aux points expérimentaux, la courbe est calculée par le modèle exposé ci-dessus avec un coefficient d'interaction Ω de 3000 cal/mol et une énergie de dissociation de 0,12 eV par atome d'As La température de croissance est de 465°C.

L'énergie d'interaction $\Omega_{Ga\text{-}As\text{-}Sb}$ qui ajuste le mieux les valeurs expérimentales correspond à 3000 cal/mol, ce qui est en accord avec la valeur de 3400 cal/mol calculée dans la référence [34] d'après le modèle DLP proposé par Stringfellow [35]. La température T_d correspondant à la courbe calculée de la figure 4.21 est de 1400 K ce qui correspond à une énergie de dissociation de 0,48 eV pour une molécule d'As_4 (soit 0,12 eV par atome d'As). Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Hao *et al* (0,5 eV voir référence [32]), ainsi qu'avec l'énergie de dissociation de 0,4 eV mesurée pour As_4 par Foxon et Joyce [28]. Pour une température de croissance donnée, le modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 4.21).

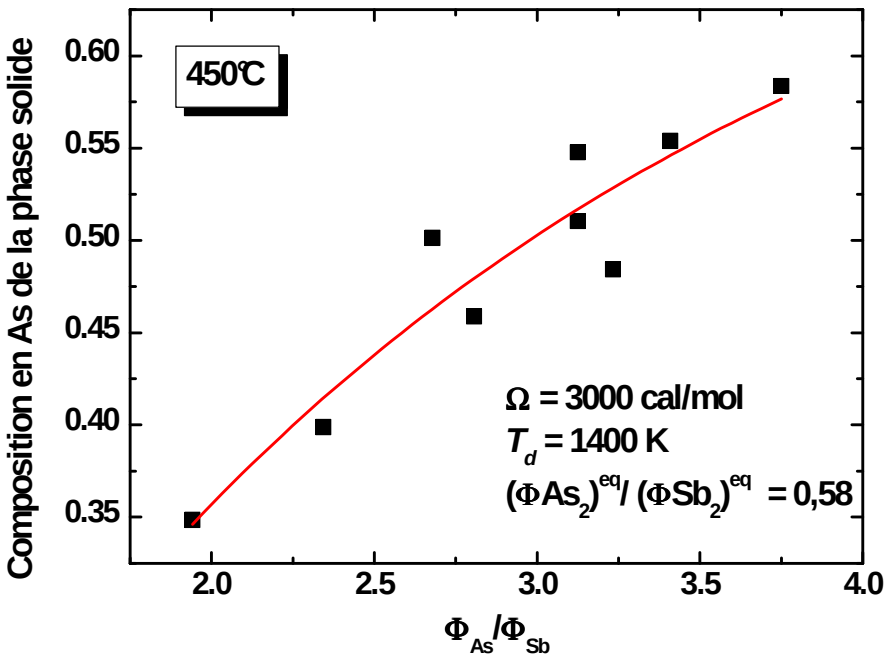


Figure 4.23 : Fraction molaire de GaAs dans la phase solide GaAsSb en fonction du rapport des flux As/Sb (figure 4.5). Les carrés noirs correspondent aux points expérimentaux, la courbe est calculée par le modèle exposé ci-dessus avec un coefficient d'interaction Ω de 3000 cal/mol et une énergie de dissociation de 0,12 eV par atome d'As. La température de croissance est de 450°C.

La comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux obtenus à différentes températures de croissance confirme le bon accord (figures 4.21, 4.22 et 4.23). En effet, lorsque l'énergie d'interaction ($\Omega_{Ga\text{-}As\text{-}Sb}$ = 3000 cal/mol) et la température caractéristique de dissociation (T_d = 1400 K) sont fixées, les résultats expérimentaux peuvent être relativement bien décrits en ajustant le seul terme dépendant de la température de croissance : $\frac{\Phi^{eq}_{As_2}}{\Phi^{eq}_{Sb_2}}$.

Sur la figure 4.24 nous avons représenté l'évolution de $\frac{\Phi^{eq}_{As_2}}{\Phi^{eq}_{Sb_2}}$ en fonction de la température.

Les points obtenus figure 4.24 (avec quelques valeurs supplémentaires) devraient nous permettre de prédire, dans la plage de température de 450°C à 500°C, la composition attendue de la phase solide.

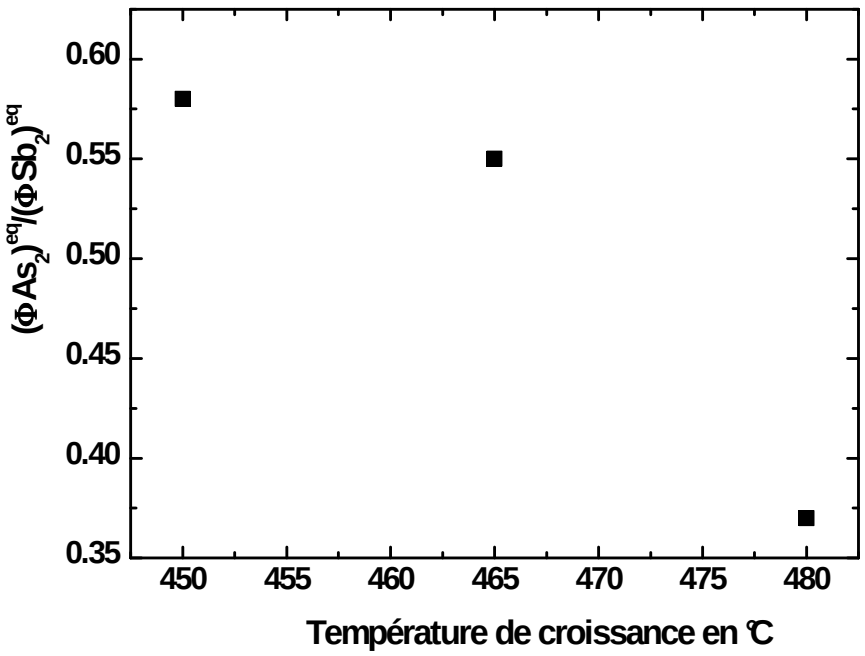


Figure 4.24 : Influence de la température sur le rapport $\frac{\Phi_{As_2}^{eq}}{\Phi_{Sb_2}^{eq}}$ tiré des courbes d'ajustement des figures 4.14, 4.15 et 4.16.

A noter cependant que les points que nous avons obtenus sur la figure 4.24 ne sont valables que dans les conditions de croissance que nous avons utilisées: molécule Sb_2, rapport des flux As_2/As_4 = 3, vitesse de croissance de 0,5 MC.s^{-1}. Ceci limite la portée du modèle. En particulier il ne prend pas en compte les effets cinétiques. Il ne permet donc pas de prédire par exemple l'effet d'un paramètre aussi important que la vitesse de croissance.

4.2.2. Structures électroluminescentes à cascade quantique GaInAs/AlAsSb: résultats

Le schéma typique d'une structure électroluminescente à cascade quantique (SECQ) est présenté sur la figure 4.25. Sur ce schéma on distingue plusieurs types de couches. Premièrement, la zone active de la SECQ. C'est le cœur même du composant, les couches responsables de l'émission de la lumière. Cette zone est composée d'un injecteur et d'une région active (l'ensemble est répété dix fois). De part et d'autre de cette zone active sont réalisées des couches de contact.

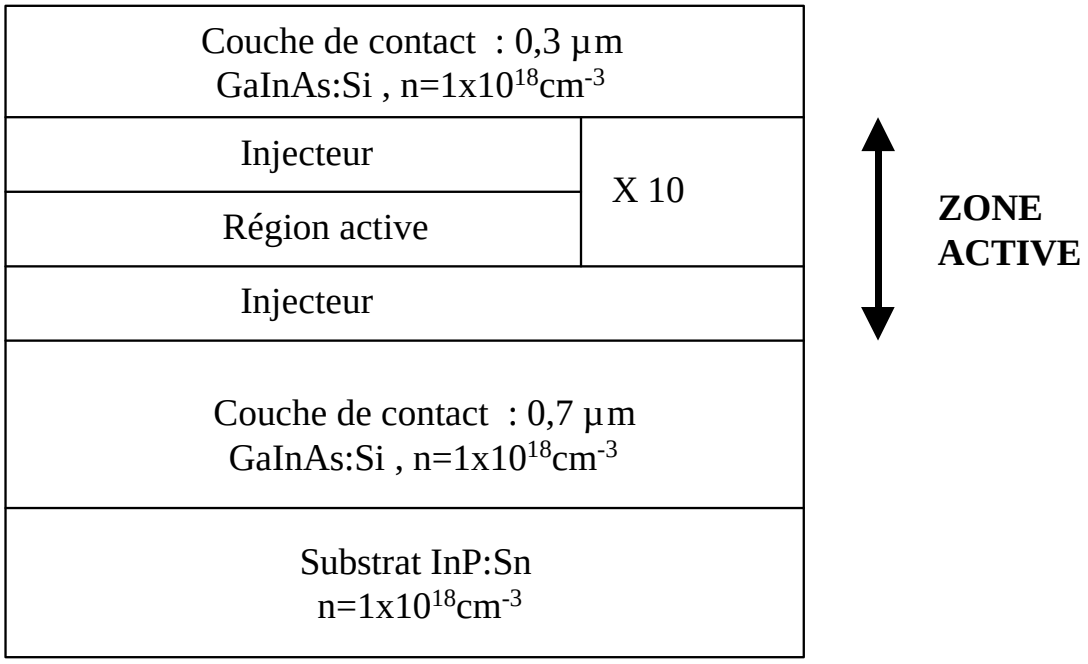


Figure 4.25: Représentation schématique des différentes couches épitaxiées d'une structure électroluminescente à cascade quantique GaInAs/AlAsSb sur InP. Le détail de la région active et de l'injecteur est donné dans la légende de la figure 4. 26.

Les conditions de croissance utilisées durant l'épitaxie des SECQ sont celles étudiées dans ce chapitre et sont résumées dans le tableau 4.3. La séquence de caches utilisée aux interfaces entre les matériaux GaInAs et AlAsSb est celle présentée à la figure 4.4 de ce chapitre. Aucune modification n'a été apportée à la croissance des SECQ par rapport à ce qui est discuté dans le chapitre IV sur les superréseaux constitués de GaInAs/AlAsSb.

Nature des couches	Température de croissance (°C)	Vitesse de croissance ($MC.s^{-1}$)	
		Eléments III	Eléments V
GaInAs (Contact)	480	Ga (0,47), In (0,53)	3,0
AlAsSb (Zone Active)	450	0,4	As(0,65), Sb(1,1)
GaInAs (Zone Active)	450	Ga (0,47), In (0,53)	3,0

Tableau 4.3 : Conditions de croissance des SECQ GaInAs/AlAsSb sur InP (Sb/(As+Sb) = 0,63).

Le diagramme de bande de conduction d'une partie de la zone active d'une SECQ GaInAs/AlAsSb est présenté sur la figure 4.26. Cette figure montre le profil de bande de conduction lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du dispositif. Cette tension se traduit par une chute de potentiel le long de l'axe de croissance.

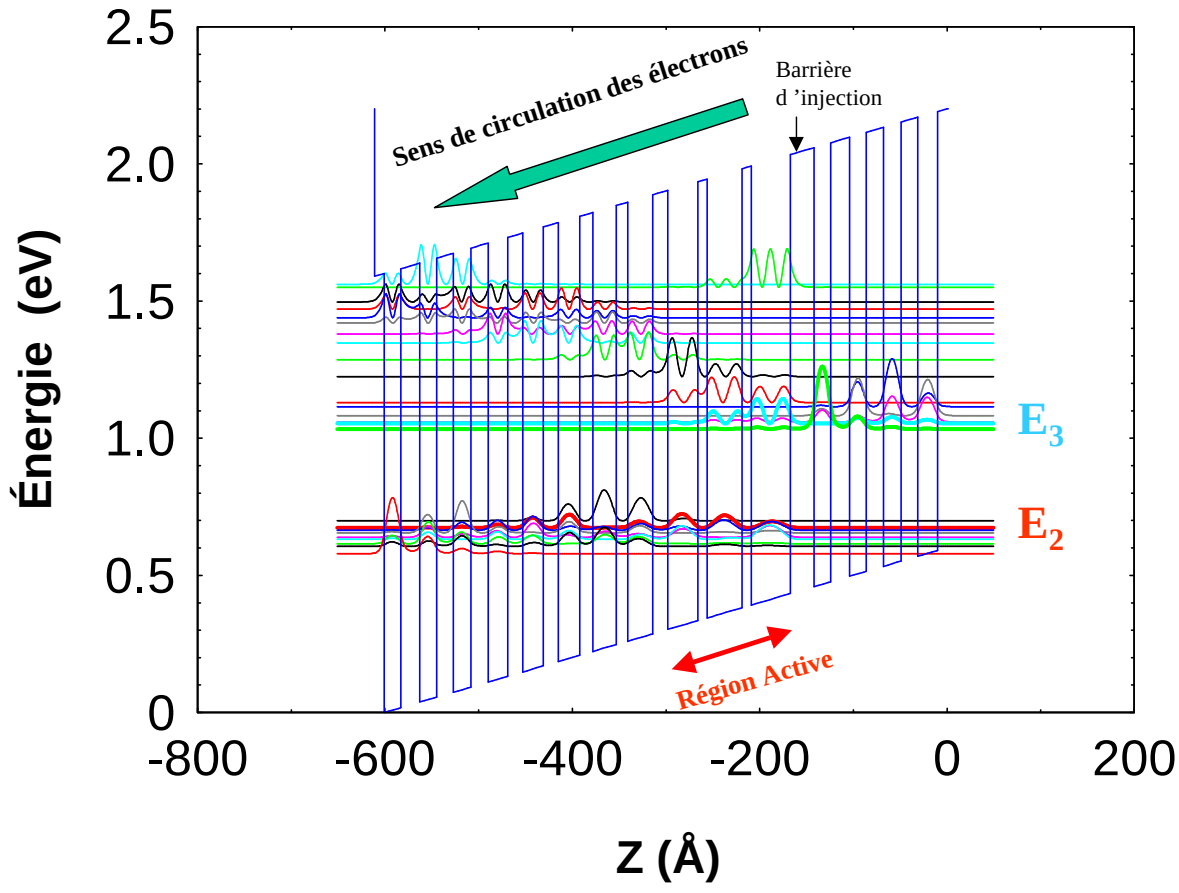


Figure 4.26 : Diagramme de bande de conduction d'une structure électroluminescente à cascade quantique GaInAs/AlAsSb, soumise à un champ électrique de 85 KV/cm. L'émission de lumière provient de la transition $E_3 \rightarrow E_2$ de la région active. Cette émission est calculée ici pour 3,8 µm. Les épaisseurs en Å des couches de GaInAs et d'AlAsSb (indiquées en gras) sont, dans le sens de circulation des électrons dans la structure, à partir de la barrière d'injection : 23/47/8/42/8/36/16/30/12/28/12/26/12/24/14/22/14/22/16/ 21/18/21. Les épaisseurs d'InAs soulignées correspondent aux puits dopés n (n=3.10^{17} cm^{-3}) des injecteurs.

Un exemple de diffractogramme HRXRD d'une structure électroluminescente complète est présenté sur la figure 4.27. La finesse des pics satellites du diffractogramme expérimental sur l'étendue angulaire de 3 degrés témoigne de la bonne qualité structurale de cet échantillon. L'analyse des diffractogrammes des structures électroluminescentes permet de remonter à la période de l'empilement [injecteur + zone active] répété dix fois. L'échantillon que nous présentons ici est une tentative préliminaire de SECQ qui a été effectuée en parallèle de l'étude sur l'incorporation des éléments V. Les conditions de croissance n'étaient pas encore optimisées à ce moment là. La concentration d'In déterminée à partir du double superréseau correspondant est très proche de celle visée (52,8%). En revanche, la concentration de Sb que nous obtenons est plus faible que celle désirée [Sb] = 38 % au lieu de 43,7%.

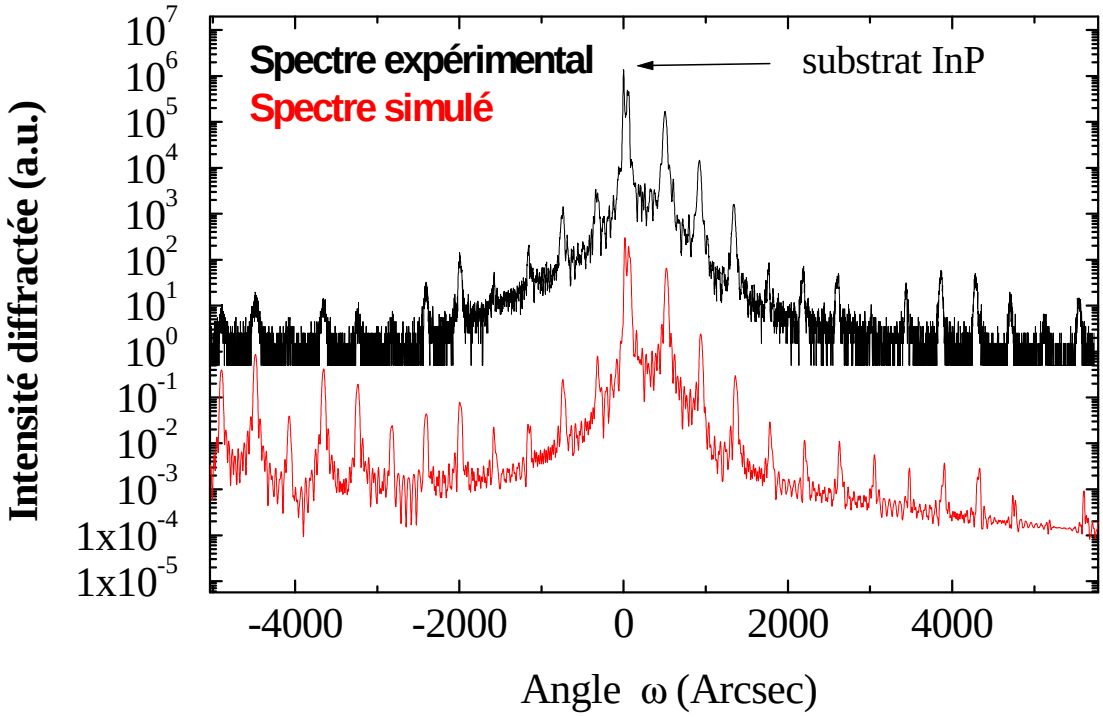


Figure 4.27 : Diffractogrammes expérimental (haut) et simulé (bas) d'une structure électroluminescente à cascade quantique complète (échantillon 81873).

Dans ces conditions, nous avons réalisé deux structures électroluminescentes à cascade quantique (SECQ) GaInAs/AlAsSb épitaxiées sur substrat InP. Les spectres d'électroluminescence de ces deux SECQ sont présentés à la figure 4.28 (le spectre de diffraction d'une des SECQ est présenté figure 4.27), leurs structures ont été dessinées pour

émettre respectivement à 3,8 µm et 4,4 µm. La longueur d'onde d'émission mesurée pour ces deux échantillons est respectivement de 4,1 µm et 4,6 µm. Notons ici que l'alliage AlAsSb réalisé dans les deux SECQ n'est pas accordé sur le substrat d'InP ([Sb] = 38% au lieu des 43,7% visés). Mais la bande de conduction de l'alliage AlAsSb est en fait peu dépendante de la concentration en antimoine (figure 1.3 du chapitre I). Ainsi, le ΔE_C reste lui pratiquement constant et n'a que peu d'influence sur la longueur d'émission.

L'accord entre les valeurs expérimentales et simulées de la transition $E_3 \rightarrow E_2$ est bon, et témoigne de la maîtrise du dessin des structures à cascade quantique basées sur les matériaux GaInAs/AlAsSb. Ces résultats indiquent que le système de matériaux mixte antimoniure/arséniure épitaxié sur InP est un candidat sérieux pour la réalisation de lasers émettant entre 3 et 5 µm.

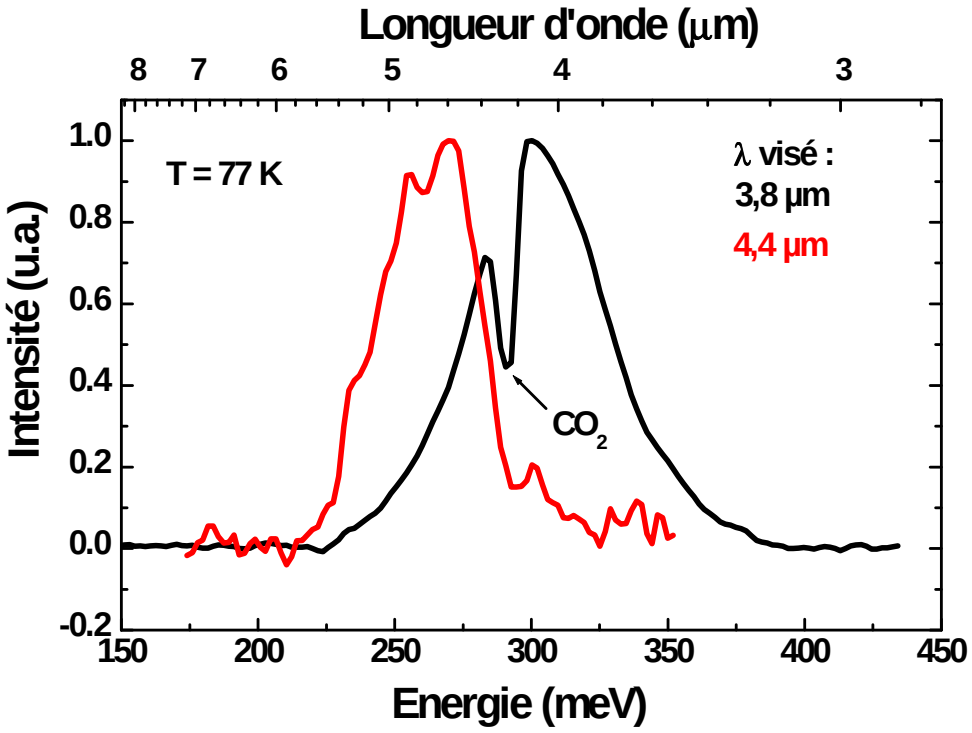


Figure 4.28 : Spectres d'électroluminescence à 77K des échantillons 81873 et 81875 correspondant aux dessins à 3,8 µm et 4,4 µm respectivement.

L'étape suivante, dans la réalisation de lasers à cascade quantique GaInAs/AlAsSb, est la maîtrise du guide d'onde. L'avantage de travailler sur les substrats d'InP est de pouvoir bénéficier de la maturité des guides d'onde disponibles dans la bande 3-5 µm sur ce matériau.

De tels guides d'onde sont obtenus en InP, et ont déjà fait preuve de leur efficacité sur les lasers GaInAs/AlInAs. Ce type de guide d'onde InP n'est pas réalisable avec notre bâti d'épitaxie par jets moléculaires, mais pourrait l'être si nous possédions une cellule de phosphore. Les guides d'onde InP sont actuellement réalisés en épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM) à Thales.

Dans cette partie nous avons décrit nos premiers résultats sur les structures électroluminescentes à cascade quantique. L'étude que nous avons effectuée précédemment sur les paramètres qui influent sur l'incorporation concurrentielle des deux éléments V ainsi que notre capacité à obtenir des guides d'onde InP de bonne qualité devraient nous permettre de converger très rapidement vers un laser à cascade quantique GaInAs/AlAsSb fonctionnant entre 3 et 5 µm.

4.3. Croissance de couches épaisses InAsSb sur substrat GaSb pour la détection IR

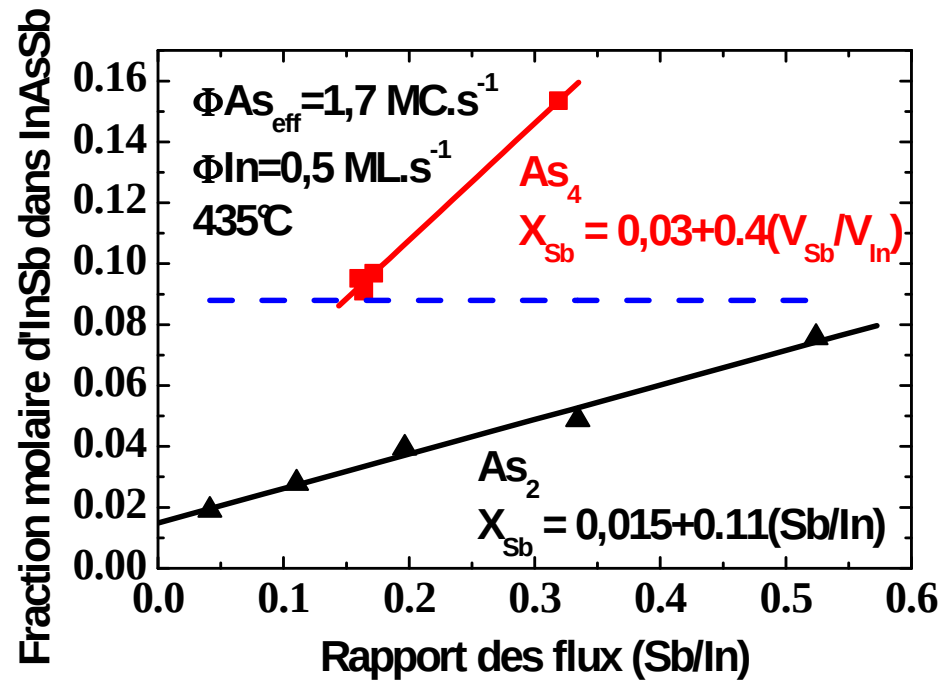
4.3.1. Incorporation de Sb dans InAsSb : résultats et discussion

Comme nous l'avons vu précédemment, la composition en As et Sb dans les couches IIIAsSb dépend de la température de croissance, du rapport Sb/As, de la nature et du flux de l'élément III. Dans le but d'éviter les effets liés à la vitesse de croissance, celle-ci a été maintenue à 0,5 $MC.s^{-1}$ dans cette étude sur le matériau InAsSb épitaxié sur substrat GaSb. Les rapports des flux As/In et Sb/In étudiés varient respectivement de 2 à 4, et de 0,05 à 0,5. Ceci signifie que l'InAsSb a été épitaxié sous des conditions du type riche As, avec une reconstruction de surface RHEED (2x4) caractéristique de telles conditions.

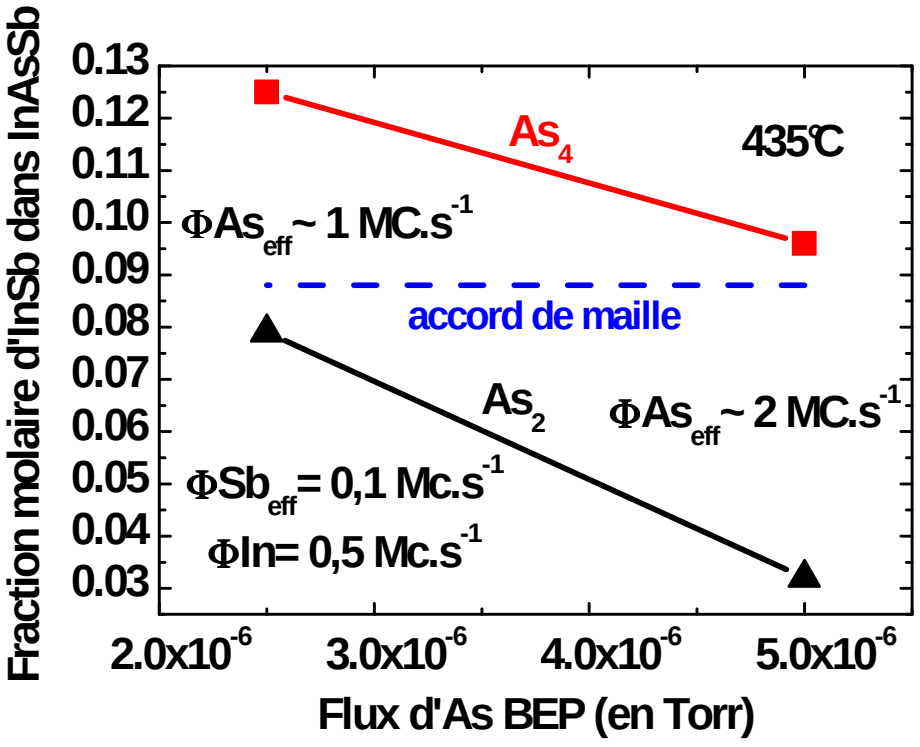
La détermination de la composition de Sb dans l'InAsSb a été effectuée par HRXRD sur des couches d'InAsSb de 400 nm d'épaisseur ou sur des superréseaux InAsSb/InAs proches de la compensation de contrainte. Ces superréseaux nous ont permis d'étudier une large gamme de composition en Sb par HRXRD, tout en étant en dessous de l'épaisseur critique de relaxation plastique (cf. Chapitre III, paragraphe 3.3.2). Nous avons aussi réalisé des échantillons spécifiques, constitués d'empilements de couches d'$InAs_{1-x}Sb_x$ avec différentes valeurs de x, ces derniers ayant été caractérisés par SIMS, pré-calibrés par HRXRD. Dans ce type d'échantillons, nous avons vérifié que la couche réalisée avec le même flux de Sb incident donnait la même concentration quelle que soit sa position dans l'empilement (pas d'effet notable de l'incorporation de Sb dans un matériau fortement relaxé).

La variation de composition en antimoine de l'InAsSb, en fonction du rapport des flux Sb/In et en utilisant un flux As_2 ou As_4, est indiquée sur la figure 4.29. La température de croissance ainsi que le flux effectif d'As ont été maintenus constants pour tous les échantillons, et fixés respectivement à 435°C[6] et 1,7 $MC.s^{-1}$. Nous remarquons que l'incorporation de Sb dans la couche augmente de façon linéaire dans le domaine expérimental étudié, comme cela a déjà été observé par Yen et al [19] en utilisant des molécules As_4 et dans des conditions de croissance similaires.

[6] Cette température de croissance de 435°C est situé au dessus de la lacune de miscibilité de l'InAsSb dans le domaine de composition étudié (voir paragraphe 4.1.1).



a)



b)

Figure 4.29 : Sur la figure (a) est représentée la composition en antimoine de l'InAsSb suivant le rapport des flux effectif Sb/In, et l'espèce As_2 ou As_4 utilisée (le flux effectif d'arsenic étant fixé à 1,7 MC.s^{-1}). La figure (b) montre à l'inverse l'effet de la variation des flux d'As_2 et d'As_4 pour un rapport Sb/In constant.

A noter que la pente est plus faible lorsqu'on utilise les dimères As_2 (X_{Sb}= 0,0015 +0,11(Sb/In)), que lors de l'utilisation des tétramères As_4 (X_{Sb}= 0,03 +0,4(Sb/In)). Ce résultat est important car il indique que l'utilisation de l'As_2 peut faciliter le contrôle de la composition moyenne de l'alliage. De plus, sur la figure 4.29(a), nous observons, comme pour les alliages (Al,Ga)AsSb, une efficacité d'incorporation supérieure de Sb en utilisant l'espèce As_4 au lieu de As_2. Cet effet est aussi visible sur la figure 4.29(b).

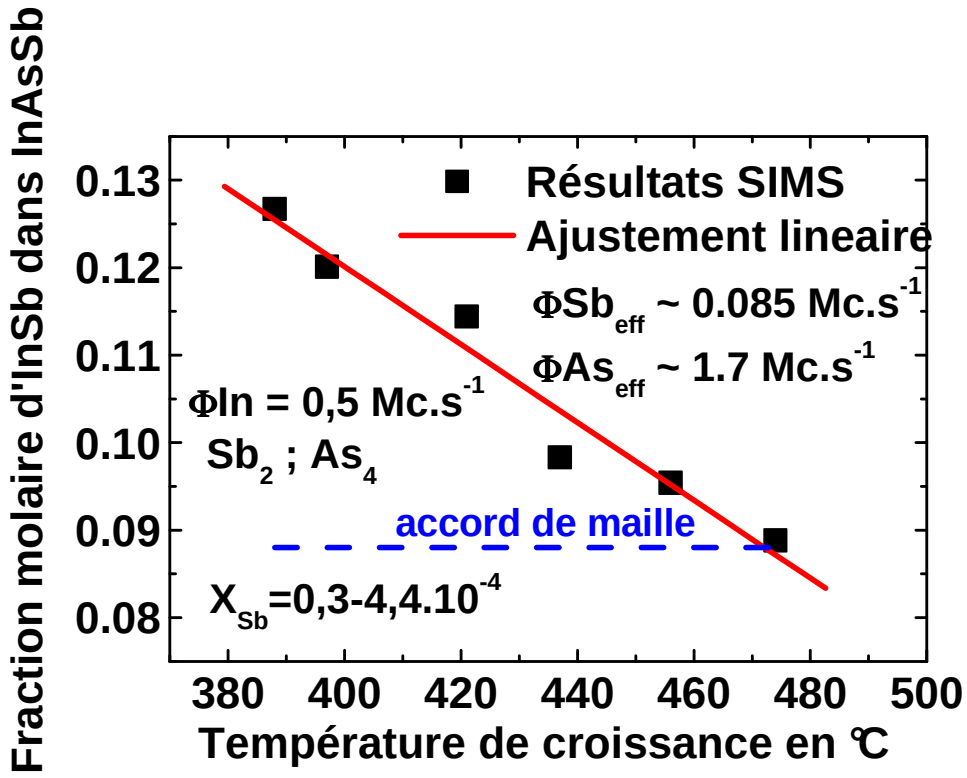


Figure 4.30 : Influence de la température de croissance sur l'incorporation d'antimoine dans les couches d'InAsSb.

L'effet de la température sur l'incorporation de Sb dans l'InAsSb en utilisant les espèces Sb_2 et As_4 est indiqué sur la figure 4.30. Les flux effectifs de Sb et d'As sont respectivement fixés à 0,085 et 1,7MC.s^{-1}. Lorsque la température de croissance augmente de 380°C à 480°C, la fraction molaire de Sb incorporée dans la phase solide décroît de façon linéaire. Les données expérimentales sont ajustées par l'équation : X_{Sb}= 0,3 - 4,4x10^{-4}T. La pente de cette droite indique que la maîtrise de la température de croissance à ± 10°C[7] permet un contrôle de ±

[7] On considère que la précision sur la température de croissance avec notre méthodologie de calibrage est d'environ ± 5°C

0,005 de la fraction molaire d'InSb dans InAsSb, ce qui correspond à une différence de 0,1 µm sur la longueur d'onde de coupure.

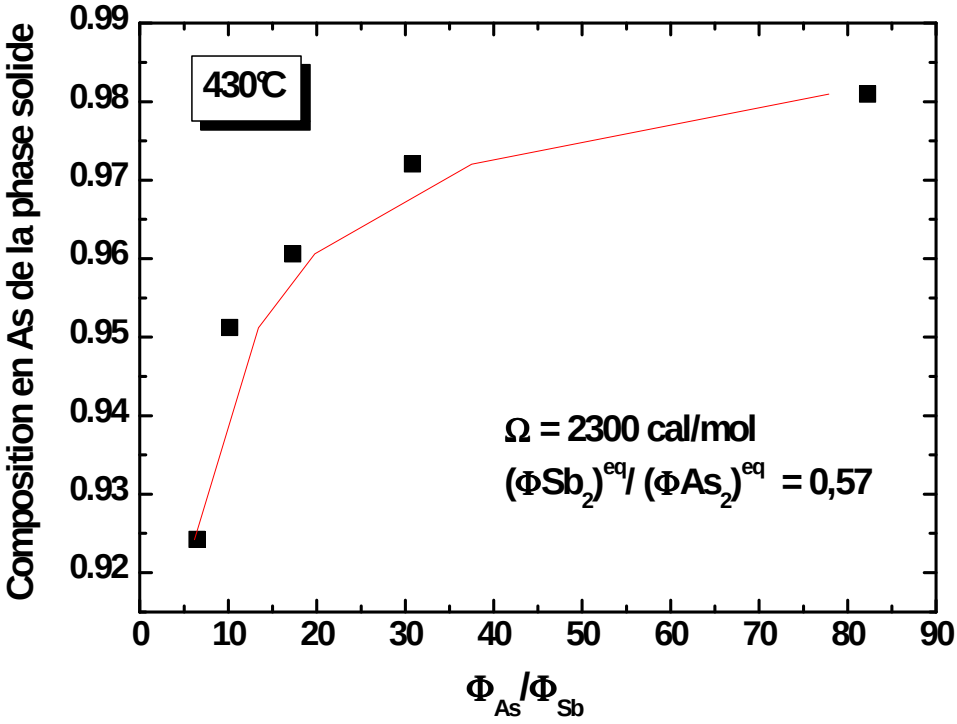


Figure 4.31 : Fraction molaire de InAs dans la phase solide InAsSb en fonction du rapport des flux As/Sb (données expérimentales correspondant à la figure 4.29). Les carrés noirs correspondent aux points expérimentaux, la courbe est calculée par le modèle exposé au paragraphe 4.2.1.4 avec un coefficient d'interaction Ω de 2300 cal/mol (correspondant au calcul selon modèle DLP). La température de croissance est de 435°C.

Regardons maintenant si le modèle thermodynamique étudié au paragraphe 4.2.1.4 permet d'ajuster les résultats obtenus pour la croissance de l'InAsSb. Nous étudions ici la série réalisée à 435°C (correspondant à la figure 4.29), avec les éléments V sous forme de Sb_2 et d'As_2 (la température de craquage est de 900°C pour As et Sb). C'est en effet la série possédant le plus de points expérimentaux.

Nous prenons pour le calcul l'équation 4.7 déterminée au paragraphe 4.1.2.4 qui correspond aux flux incidents Sb_2 et As_2 :

$$\frac{\Phi_{As_2}}{\Phi_{Sb_2}} = \frac{\Phi_{As_2}^{eq}}{\Phi_{Sb_2}^{eq}} \exp\left[\frac{y}{1-y}\exp\frac{(1-2y)\Omega}{k_B}\right]^2 \quad \text{eq. 4.7}$$

Dans le cas étudié ici et contrairement à celui du paragraphe 4.2.1.4, le flux d'As étant composé uniquement de dimères (As_2) il n'y a pas besoin du paramètre déterminant l'énergie de dissociation de As_4 vers As_2. L'énergie d'interaction $\Omega_{In\text{-}As\text{-}Sb}$ calculée dans la référence [34] est de 2300 cal/mol d'après le modèle DLP proposé par Stringfellow [35]. La courbe simulée obtenue avec cette énergie d'interaction $\Omega_{In\text{-}As\text{-}Sb}$ et le paramètre ajustable $\frac{\Phi_{As_2}^{eq}}{\Phi_{Sb_2}^{eq}}$ est en très bon accord avec les valeurs expérimentales (figure 4.31). La valeur obtenue pour $\frac{\Phi_{As_2}^{eq}}{\Phi_{Sb_2}^{eq}}$ est de 0,57 et est à comparer à celle obtenue dans le cas du GaAsSb (0,58 pour 450°C paragraphe 4.2.1.4.).

4.3.2. Détecteur photovoltaïque InAsSb à température non-cryogéniques : résultats et discussion

Dans les photodétecteurs, un des paramètres clef est le R_0A[8], qui est directement lié au bruit du détecteur [36]. Dans tous les matériaux possédant un petit gap, les recombinaisons de type Auger ou Shockley-Read-Hall (SRH) limitent le R_0A [37]. La croissance d'un alliage $InAs_{0,91}Sb_{0,09}$, accordé en maille sur GaSb et dans des conditions optimales permet de limiter la densité de défauts et les recombinaisons de type Shockley-Read-Hall [38] augmentant ainsi le temps de vie des porteurs. Des mesures de photoconductivité ont montré que dans les conditions de croissance optimisées au laboratoire le temps de vie des porteurs était de 200 ns mais semblait encore être limité par les mécanismes de Shockley-Read-Hall [39]. Cependant, dans les premiers dispositifs réalisés les performances des détecteurs n'étaient pas limitées par la qualité du matériau InAsSb mais par la diffusion des porteurs minoritaires [36, 38].

[8] Le R_0A est la résistance d'une photodiode en V=0 multipliée par sa surface (en $W.cm^{-2}$), c'est-à-dire la valeur de la pente de la courbe I(V) multipliée par la surface du mésa.

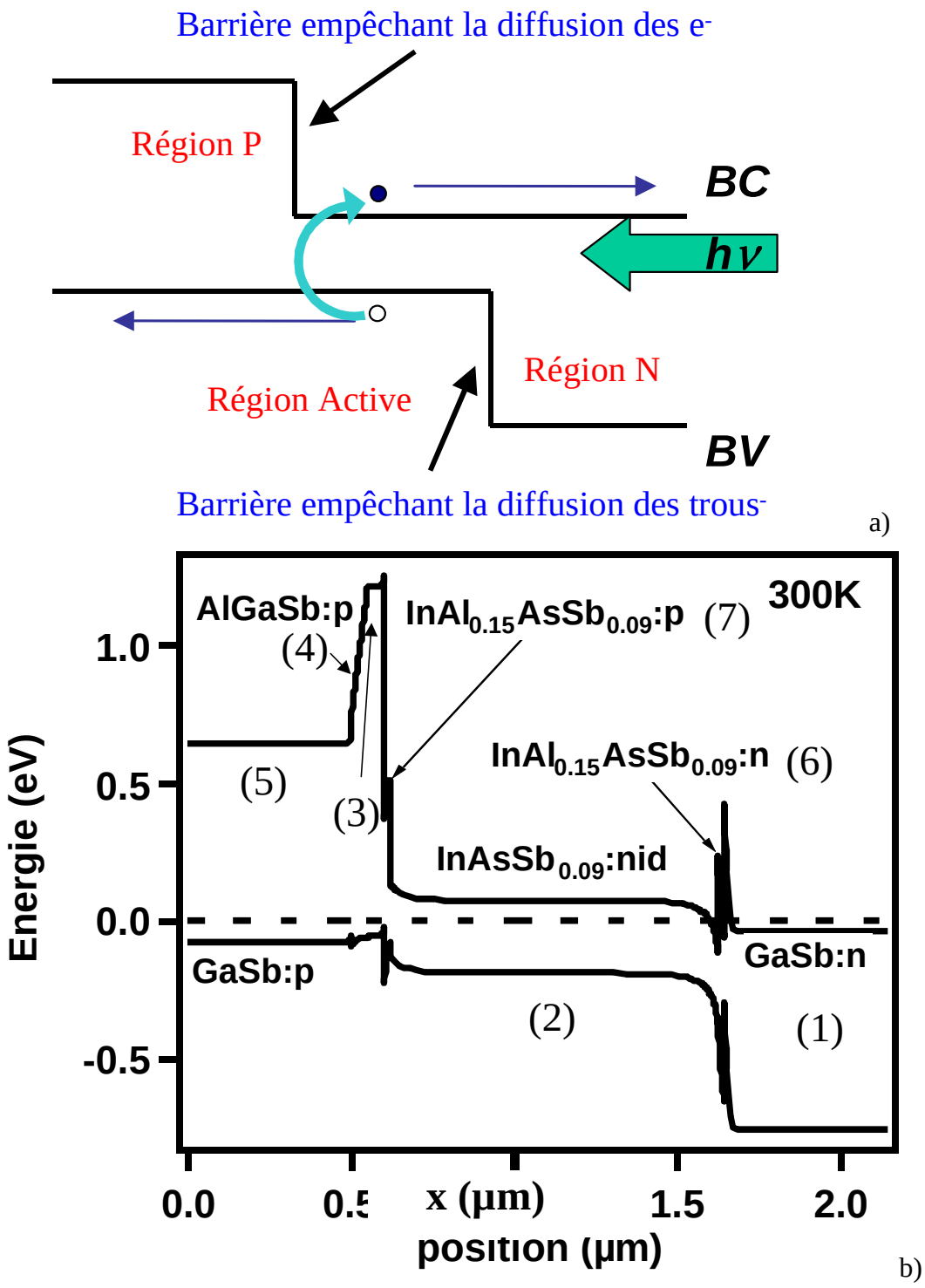


Figure 4.32 : Schéma de la structure de bande de l'hétérostructure p-i-n a) idéal, b) réalisation pratique

Pour éviter la diffusion des porteurs minoritaires, la couche active doit être réalisée entre deux barrières. Le système de matériaux "6,1 Å" grâce au choix important d'alignements de bandes possibles permet de réaliser de telles barrières et ainsi de se rapprocher de la structure idéale (figure 4.32).

La structure réalisée est la suivante (cf. figure 4.32.b):

(1) barrière de GaSb dopé n de 1 µm épitaxié sur le substrat de GaSb pour bloquer la diffusion des porteurs [36]

(2) couche active d'$InAs_{0.91}Sb_{0.09}$ de 1 µm non intentionnellement dopée

Enfin, la région P divisée en trois parties :

(3) tout d'abord un alliage d'$Al_{0,42}Ga_{0,58}Sb$ dopé p de 50 nm pour renforcer l'efficacité de la barrière (4) et réduire les accumulations de charge du coté P [36]

(4) ensuite décroissance graduelle de l'Al (sur 50 nm) vers la couche de GaSb dopé p

(5) couche de GaSb dopé p de 500 nm d'épaisseur

De part et d'autre de la couche InAsSb on réalise des barrières quaternaires $Al_{0,16}In_{0,84}As_{0.91}Sb_{0.09}$ (6) et (7). Ces couches quaternaires sont indispensables pour éviter aux deux interfaces présentant un alignement de type III, des processus irréversibles de génération-recombinaison [40].

Le diffractogramme d'un détecteur InAsSb est présenté sur la figure 4.33. Le désaccord de maille entre le pic substrat et l'InAsSb est $|\varepsilon| = 6{,}4.10^{-3}$. Ceci correspond à une concentration de Sb de 9,2 % dans l'InAsSb.

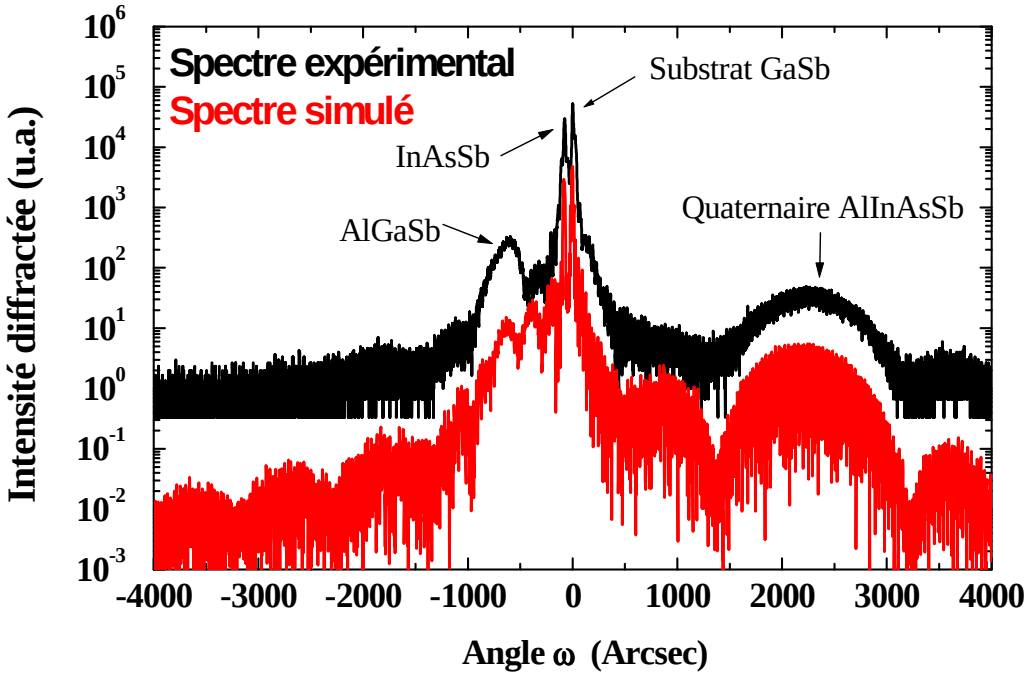


Figure 4.33 : diffractogramme expérimental (haut) et simulé (bas) d'un détecteur InAsSb (échantillon 81553), la structure est donné en détail à la figure 4.32.b.

L'optimisation des étapes technologiques a aussi été déterminante dans l'optimisation des performances des détecteurs notamment en éliminant les courants de fuite le long des bords du mésa (données en détail à la référence [40]). Ceci a permis d'augmenter les performances des derniers détecteurs réalisés. Les résultats obtenus sont les suivants (figure 4.34) :

- R_0A=0,64 Ω.cm^{-2} à 290K en 2004 (#81716 et #81717) contre 0,5 Ω.cm^{-2} en 2003 (#81553)
- R_0A=8 Ω.cm^{-2} à 250K en 2004 (#81716 et #81717) contre 3 Ω.cm^{-2} en 2003 (#81553)

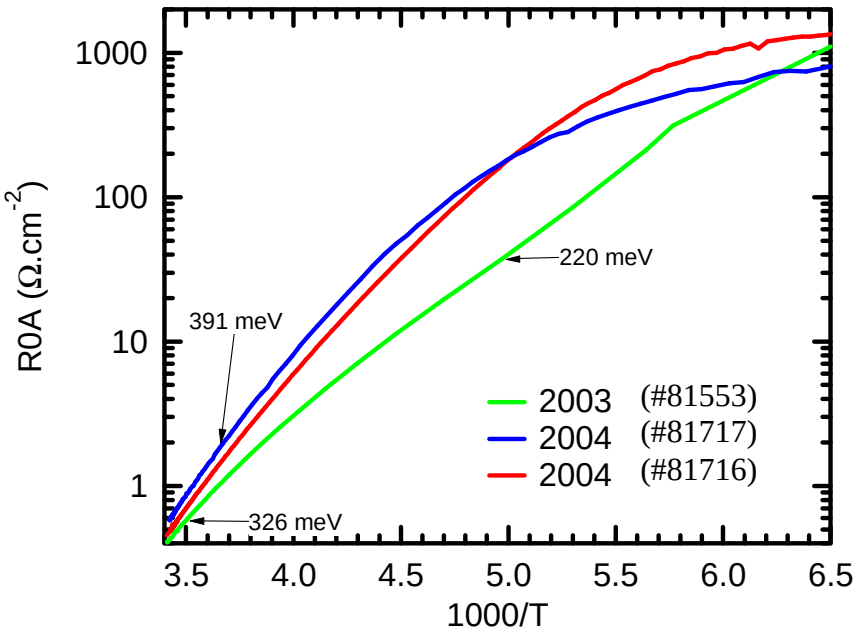


Figure 4.34 : R_0A en fonction de 1000/T pour trois détecteurs réalisés.

Ces résultats sont très satisfaisants pour la détection à température ambiante dans la fenêtre 3-5 µm. De plus l'augmentation du R_0A (bruit plus faible) sur les structures de 2004, alors que la réponse du détecteur n'a pas varié (figure 4.35) indique que la détectivité des derniers détecteurs a été améliorée.

Il semble qu'a température ambiante les performances des détecteurs actuels soient limitées par un mécanisme de génération recombinaison Auger. En revanche à 250 K, les performances semblent limitées par les mécanismes SRH. Il peut donc être intéressant de reprendre l'optimisation du matériau InAsSb pour minimiser ce paramètre [41].

La principale difficulté pour la réalisation de ces détecteurs est plutôt liée à la technologie actuelle des cellules Sb. En effet, la croissance d'une hétérostructure détectrice complète nécessite deux flux de Sb différents : un flux faible pour la croissance de l'InAsSb et un plus

important pour l'épitaxie de l'(Al,Ga)Sb. La composition de l'InAsSb est difficile à contrôler car le flux de Sb est faible (stabilité du flux avec vanne cellule presque fermée, reproductibilité, …), et au cour de la même épitaxie, il faut maintenir un flux important pour limiter les défauts dans l'(Al,Ga)Sb. Nous sommes en fait limités par la dynamique du flux d'antimoine disponible.

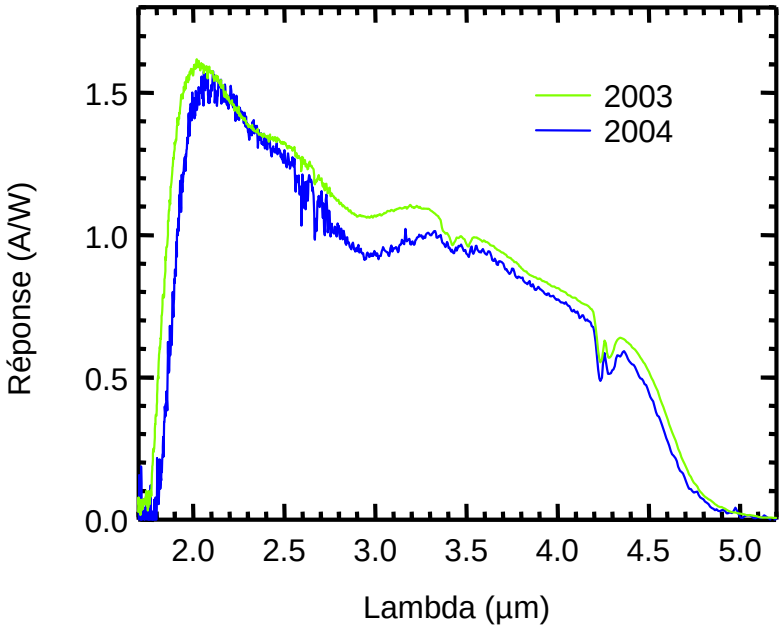


Figure 4.35 : Réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde.

Sur ces détecteurs il nous reste encore à optimiser le quaternaire AlInAsSb servant de matériau barrière. Dans un premier temps nous avons fait le choix d'envoyer le même flux de Sb pour la croissance du quaternaire que pour celle de InAsSb. L'objectif étant d'éviter des variations abruptes du flux de Sb et ainsi assurer la stabilité du flux pendant la couche d'InAsSb. Avec 20% d'Al le matériau AlInAsSb est désaccordé et l'épaisseur de la barrière est limitée à 20 nm pour rester en dessous de l'épaisseur critique. On pourrait envisager de modifier la composition de Sb pour avoir un matériau accordé en maille et un degré de liberté supplémentaire sur le dessin (épaisseur barrière).

Un autre point qu'il faudrait vérifier est lié à la démixion possible de ce quaternaire dans les conditions de croissance utilisées [24].

En résumé, les derniers résultats que nous avons obtenu sont satisfaisants dans le cadre de l'objectif de détection non cryogénique bas coût et moyenne performance. On peut

considérer que l'hétérostructure semiconductrice est à peu près optimisée, mis à part la composition et l'épaisseur des quaternaires InAlAsSb encadrant la zone active.

Il reste cependant possible d'améliorer encore les performances de ces détecteurs. Même si le dessin de la structure que nous avons effectué permet de réduire la diffusion des porteurs, il faut maintenant optimiser la qualité cristalline du matériau InAsSb pour encore diminuer le taux de génération–recombinaison SRH.

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié et déterminé les conditions de croissance permettant la réalisation de structures électroluminescentes à cascade quantique basées sur le système de matériaux AlAsSb/GaInAs épitaxié sur InP et de détecteurs photovoltaïques InAsSb sur GaSb. L'étude réalisée sur ces systèmes de matériaux nous a permis de mieux appréhender les phénomènes qui influent sur l'incorporation concurrentielle des deux éléments V, et ainsi de définir des conditions de croissance *ad hoc* et reproductibles. Nos résultats indiquent bien que l'incorporation de l'antimoine est favorisée lorsque la température de croissance diminue ou lorsqu'il est mis en compétition avec un flux d'As_4 à la place d'un flux d'As_2. L'influence de l'élément III sur l'incorporation de Sb, est telle que la croissance de GaAsSb est du point de vue de l'incorporation de Sb plus favorable que celle d'AlAsSb. Nous avons également étudié l'effet de la vitesse de croissance sur l'incorporation de l'antimoine, cette dernière étant encore améliorée lorsque la vitesse de croissance augmente. D'autre part nous avons montré que lors d'interruptions de croissance aux interfaces GaInAs sur AlAsSb, un enrichissement en As se produit du à la ré-évaporation préférentielle de Sb. Ainsi, dans le cas de la pratique d'interruptions de croissance aux interfaces de SR GaInAs/AlAsSb, des interfaces de type AlAs peuvent se former.

Nous avons ensuite présenté un modèle thermodynamique simple qui rend assez bien compte des différentes évolutions présentées ci-dessus.

A la fin du chapitre nous présentons des premiers résultats prometteurs concernant les diodes électroluminescentes AlAsSb/GaInAs à cascade quantique réalisées sur InP et des détecteurs photovoltaïques InAsSb.

Ainsi, les structures électroluminescentes à cascade quantique que nous avons réalisées ont des longueurs d'onde d'émissions de 4,1 et 4,6 µm et sont donc bien adaptées pour l'émission dans la fenêtre 3-5 µm. En ce qui concerne les détecteurs photovoltaïques InAsSb, les derniers résultats obtenus (R_0A de 0,64 $\Omega.cm^{-2}$ à 290K) démontrent bien la pertinence de ce type de détecteurs pour les applications à la détection non cryogénique bas coût et moyenne performance.

Références :

1. G. Almuneau, E. Hall, S. Mathis and L. A. Coldren, *Accurate control of Sb composition in AlGaAsSb alloys on InP substrates by Molecular Beam Epitaxy*. J. Cryst. Growth. **208**, p.113 (2000).
2. C. A. Chang, R. Ludeke, L. L. Chang and L. Esaki, *Molecular Beam Epitaxy (MBE) of* $In_xGa_{1-x}As$ *and* $GaSb_{1-y}As_y$. Appl. Phys. Lett. **31**, p.759 (1977).
3. H. C. Chen, A. B. Rane, D. X. Zhang, S. J. Murry, S. S. Pei, Y. K. Tao, P. J. Pearah and K. Y. Cheng, *Molecular beam epitaxy growth and characterization of high quality GaAsSb*. J. Vac. Sci. Technol. B. **13**, p.706 (1995).
4. K. R. Evans, C. E. Stutz, P. W. Yu and C. R. Wie, *Mass-spectrometric determination of antimony incorporation during III-V molecular beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. B. **8**, p.271 (1990).
5. F. Genty, G. Almuneau, N. Bertru, L. Chusseau, P. Grech, D. Cot and J. Jacquet, *Molecular beam epitaxy growth and characterizations of AlGaAsSb/AlAsSb Bragg reflectors on InP*. J. Cryst. Growth. **183**, p.15 (1998).
6. F. Genty, G. Almuneau, L. Chusseau, A. Wilk, S. Gaillard, G. Boissier, P. Grech and J. Jacquet, *Growth and characterization of vertical cavity structure on InP with GaAsSb/AlAsSb Bragg mirrors for 1.55 µm emission.* J. Cryst. Growth. **201/202**, p.1024 (1999).
7. J. C. Harmand, A. Kohl, M. Juhel and G. L. Roux, *Molecular beam epitaxy of AlGaAsSb system for 1.55 µm Bragg mirrors.* J. Cryst. Growth. **175-176**, p.372 (1997).
8. J. Klem, D. Huang, H. Morkoç, Y. E. Ihm and N. Otsuka, *Molecular beam epitaxial growth and low temperature optical characterization of* $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$ *on InP*. Appl. Phys. Lett. **50**, p.1364 (1987).
9. K. Mochizuki and T. Nishinaga, *MBE growth of* $GaAs_{1-x}Sb_x$ *and* $In_yGa_{1-y}As$ *and application of the BCF theory to study the alloy composition.* Jpn. J. Appl. Phys. **27**, p.1585 (1988).
10. Y. Nakata, T. Fujii, A. Sandhu, Y. Sugiyama and E. Miyauchi, *Growth and characterization of* $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$ *lattice-matched to InP by molecular beam epitaxy*. J. Cryst. Growth. **91**, p.655 (1988).
11. S. Nemeth, B. Grietens, H. Bender and G. Borghs, *Molecular beam epitaxial growth of bulk* $AlAs_{0.16}Sb_{0.84}$ *and* $AlAs_{0.16}Sb_{0.84}$*/InAs superlattices on lattice-matched InAs substrates.* Jpn. J. Appl. Phys. **36**, p.3426 (1997).
12. S. Nemeth, B. Grietens and G. Borghs, *Compositional dependence of* $AlAs_ySb_{1-y}$ *ternaries on the ratio of Sb/As fluxes and on the substrate temperature*. J. Appl. Phys. **77**, p.3552 (*1995*).
13. E. Selvig, B. O. Fimland, T. Skauli and R. Haakenaasen, *Calibration of the arsenic mole fraction in MBE grown* $GaAs_yS_{b1-y}$ *and* $AlxGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ *(y<0.2).* J. Cryst. Growth. **227/228**, p.562 (2001).

14. S. Simanowski, J. M. Walther, J. Schmitz, R. Kiefer, N. Herres, F. Fuchs, M. Maier, C. Mermelstein, J. Wagner and G. Weimann, *Arsenic incorporation in molecular beam epitaxy (MBE) grown (AlGaIn)(AsSb)layers for 2.0-2.5 µm laser structures on GaSb substrates.* J. Cryst. Growth. **201/201**, p.849 (1999).
15. M. Yano, M. Ashida, A. Kawaguchi, Y. Iwai and M. Inoue, *Molecular beam epitaxial growth and interface characteristics of GaAsSb on GaAs substrates.* J. Vac. Sci. Technol. B. **7**, p.199 (1989).
16. J. H. Zhao, A. Z. Li, J.Jeong, D. Wong, J. C. Lee, M. L. Milliman, T. E. Schlesinger and A. G. Milnes, *Study of molecular beam epitaxy $Ga_{1-x}AsSb_x$ (x<0.76) grown on GaAs.* J. Vac. Sci. Technol. B. **6**, p.627 (1988).
17. L. R. Dawson, *Molecular Beam epitaxial growth of InAsSb alloys and Superlattices.* J. Vac. Sci. Technol. B. **4**(2), p.598 (1986).
18. W. Dobbelaere, J. D. Boeck and G. Borghs, *Growth and optical characterization of $InAs_{1-x}Sb_x$ (0≤x≤1) on GaAs and GaAs-coated Si by molecular beam epitaxy.* Appl. Phys. Lett. **55**(18), p.1856 (1989).
19. M. Y. Yen, B. F. Levine, C. G. Bethea, K. K. Choi and A. Y. Cho, *Molecular beam epitaxial growth and optical properties of InAsSb in 8-12 µm wavelength range.* Appl. Phys. Lett. **50**(14), p.927 (1987).
20. T. H. Chiu, W. T. Tsang, S. N. G. Chu, J. Sah and J. A. Ditzenberger, *Molecular beam epitaxy of $GaSb_{0.5}As_{0.5}$ and $Al_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ lattice matched to InP.* Appl. Phys. Lett. **46**, p.408 (1985).
21. J. R. Pessetto and G. B. Stringfellow, *$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ phase diagram.* J. Cryst. Growth. **62**, p.1 (*1983*).
22. M. Quillec, H. Launois and M. C. Joncour, *Liquid phase epitaxy of unstable alloys: Substrate-induced stabilization and connected effects.* J. Vac. Sci. Technol. B. **1**(2), p.238 (1983).
23. G. B. Stringfellow, *The importance of lattice mismatch in the growth of $Ga_xIn_{1-x}P$ epitaxial crystals.* J. Appl. Phys. **43**, p.3455 (1972).
24. A. N. Semenov, V. A. Solov'ev, B. Y. Meltser, Y. V. Terent'ev, L. G. Prokopova and S. V. Ivanov., *Molecular beam epitaxy of AlInAsSb alloys near the miscibility gap boundary.* J. Cryst. Growth. **278**(1-4), p.203 (2005).
25. G. B. Stringfellow, *Calculation of ternary quaternary III-V phase diagrams.* J. Cryst. Growth. **27**(1), p.21 (1974).
26. H. Miyoshi and Y. Horikoshi, *Substrate lattice constant effect on the miscibility gap of MBE grown InAsSb.* J. Cryst. Growth. **227-228**, p.571 (2001).
27. M. Naganuma, S. Miyazama and H. Iwasaki, *Desorption properties of Sb on a GaAs (100) surface.* J. Vac. Sci. Technol. **17**(2), p.606 (1980).
28. C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Interaction kinetics of As_4 and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated beam technique.* Surf. Sci. **50**(2), p.434 (1975).

29. M. Yano, H. Yokose, Y. Iwai and M. Inoue, *Surface reaction of III-V compound semiconductors irradiated by As and Sb molecular beams.* J. Cryst. Growth. **111**(1-4), p.609 (1991).
30. C. T. Foxon, *Molecular Beam Epitaxy.* Acta. Electron. **21**, p.139 (1978).
31. A. Y. Egorov, A. R. Kovsh, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev and C. W. Tu, *A thermodynamic analysis of the growth of III-V compounds with two volatile group V elements V by molecular-beam epitaxy.* J. Cryst. Growth. **188**, p.69 (1998).
32. Z.-H. Hao, Z.-Y. Ren, W.-P. Guo and Y. Luo, *Studies on incorporation of As_2 and As_4 in III-V compound semiconductors with two group V elements grown by molecular beam epitaxy.* J. Cryst. Growth. **224**, p.224 (2001).
33. S. D. Wu, L. W. Guo, W. X. Wang, Z. H. Li, X. Z. Shang, H. Y. Hu, Q. Huang and J. M. Zhou, *The incorporation behavior of arsenic and antimony in GaAsSb/GaAs grown by solid source molecular beam epitaxy.* J. Cryst. Growth. **270**, p.359 (2004).
34. Y. Q. Wang, Z. L. Wang, T. Brown, A. Brown and G. May, *Thermodynamic analysis of anion exchange during hétéroepitaxy.* J. Cryst. Growth. **242**, p.5 (2002).
35. G. B. Stringfellow, *Miscibility gap in quaternary III/V alloys.* J. Cryst. Growth. **58**(1), p.194 (1982).
36. A. Rakovska, V. Berger, X. Marcadet, B. Vinter, G. Glastre, T. Oksenhendler and D. Kaplan, *Room temperature InAsSb photovoltaic midinfrared detector.* Appl. Phys. Lett. **77**(3), p.397 (2000).
37. A. Rogalski, *Infrared Detectors*. 2000, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.
38. X. Marcadet, A. Rakovska, I. Prévot, G. Glastre, B. Vinter and V. Berger, *MBE growth of room-temperature InAsSb mid-infrared detectors.* J. Cryst. Growth. **227-228**, p.609 (2001).
39. A. Rakovska, V. Berger, X. Marcadet, B. Vinter, K. Bouzehouane and D. Kaplan, *Optical characterization and temperature lifetime measurements of high quality MBE-grown InAsSb on GaSb.* Semicond. Sci. Technol. **15**, p.34 (2000).
40. J. L. Reverchon, M. Carras, G. Marre, C. Renard, V. Berger, B. Vinter and X. Marcadet, *Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched InAs0,91Sb0,09 on GaSb.* Physica E. **20**(3-4), p.519 (2004).
41. G. Marre, *Hétérostructures à base d'InAsSb pour la détection infrarouge à température non-cryogénique*. 2003, Université Paris XI: Orsay.

5. CHAPITRE V : Hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la croissance des hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs, dans le but de réaliser des lasers à cascade quantique sur les substrats du système "6,1 Å", des détecteurs interbandes à cascade GaSb/InAs/AlSb et des détecteurs basés sur les superréseaux GaSb/InAs sur GaSb. Nous commencerons par expliquer la procédure de croissance que nous avons mise au point pour minimiser le mélange des éléments V aux interfaces. Nous reportons ensuite l'étude que nous avons menée par différentes techniques expérimentales de la ségrégation de surface de l'indium dans ces hétérostructures. Ceci nous a permis de mettre en évidence une contrainte engendrée par cette ségrégation équivalente à l'introduction d'une monocouche d'InSb à chaque interface (Al,Ga)Sb/InAs. Cette contrainte est alors prise en compte pour la réalisation de nos différentes hétérostructures.

La fin du chapitre est consacrée aux résultats composants que nous avons obtenus concernant les lasers à cascade quantique dans la fenêtre 3-5 µm et les structures détectrices interbandes à cascade et à superréseaux GaSb/InAs.

5.1. Ségrégation de l'indium aux interfaces AlSb et GaSb sur InAs

Durant la dernière décennie, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la ségrégation de l'indium dans les hétérostructures de type (Ga,In)As/(Al,Ga)As [1-7] en raison du très fort développement des dispositifs de basse dimensionnalité basés sur ce système de matériaux semiconducteurs III-V. Il est maintenant bien établi que cette ségrégation de l'Indium empêche la formation d'interfaces abruptes dans ces hétérostructures. Pourtant, en dépit de cet effet intrinsèque sur les profils de potentiel aux interfaces des puits quantiques, seuls quelques résultats sont disponibles pour les autres hétérostructures III-V contenant de l'In comme (Ga,In)As/InP [8], (Ga,In)P/GaAs [9] et In(As,Sb)/(Al,Ga)Sb [10, 11], bien qu'elles soient couramment utilisées pour l'élaboration de dispositifs quantiques. Dans le cas des hétérostructures mixtes antimoniures/arséniures, l'effort a en fait été porté sur la détermination de l'influence de l'interface (de type InSb ou (Al,Ga)As) sur les propriétés électroniques et optiques [12-14]. En revanche, très peu d'études ont été consacrées aux effets de la ségrégation de surface de l'indium aux interfaces (Al,Ga)Sb sur In(As,Sb) [10, 15]. Le système de matériaux In(As,Sb)/(Al,Ga)Sb a cependant un intérêt technologique important, en particulier parce qu'il est bien adapté à la réalisation de lasers à cascade quantique fonctionnant dans la fenêtre 3-5 µm du domaine spectral [16-18] ainsi que de photodiodes dans l'infrarouge lointain [19].

Le but de la présente partie est d'étudier la ségrégation de surface de l'indium dans l'AlSb et le GaSb en utilisant différentes techniques telles que le RHEED, la HRTEM, et l'HRXRD. Comme nous allons le voir, une grande partie de la contrainte des hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs est en fait liée au phénomène de ségrégation de l'indium. Commençons tout d'abord par expliquer notre procédure de croissance optimisée sur les substrats de GaSb.

5.1.1. Croissance des interfaces AlSb/InAs et GaSb/InAs

Des lasers à cascade quantique émettant dans la fenêtre 3-5 µm peuvent être réalisés en quasi–accord de maille sur les substrats de GaSb en utilisant le couple d'alliages InAs/AlSb. Nous décrivons ici la procédure que nous utilisons pour la croissance des alliages (Al,Ga)Sb/In(As,Sb) sur GaSb. Une couche tampon de 300 nm de GaSb est tout d'abord épitaxiée à 510°C, température optimisée pour obtenir les meilleures propriétés structurales et pour la morphologie de surface de GaSb [15, 20]. La croissance des hétérostructures est réalisée sur cette couche tampon en utilisant une faible vitesse d'AlSb, de GaSb et d'InAs

($r_{AlSb,GaSb}$≈0.5 MC/s) et r_{InAs} ≈0.25 MC/s), ce qui permet d'obtenir un meilleur contrôle des épaisseurs individuelles [16]. De plus un faible flux d'indium permet de limiter le flux d'arsenic utilisé pour épitaxier le matériau InAs et limiter ainsi le résiduel arsenic dans les couches antimoniures. Les éléments V sont utilisés ici sous forme de tétramères dans le cas de l'As (As_4, température de craquage de 600°C) et de dimères pour Sb (Sb_2, température de craquage de 900°C). Le rapport V/III effectif correspondant est de ≈ 3 pour AlSb et GaSb, et ≈ 2 pour InAs. La température de croissance de nos hétérostructures est de 430°C. Nous avons choisi d'épitaxier les échantillons à basse température pour empêcher l'interdiffusion en volume et limiter les phénomènes d'échange entre éléments V aux interfaces entre arséniures et antimoniures.

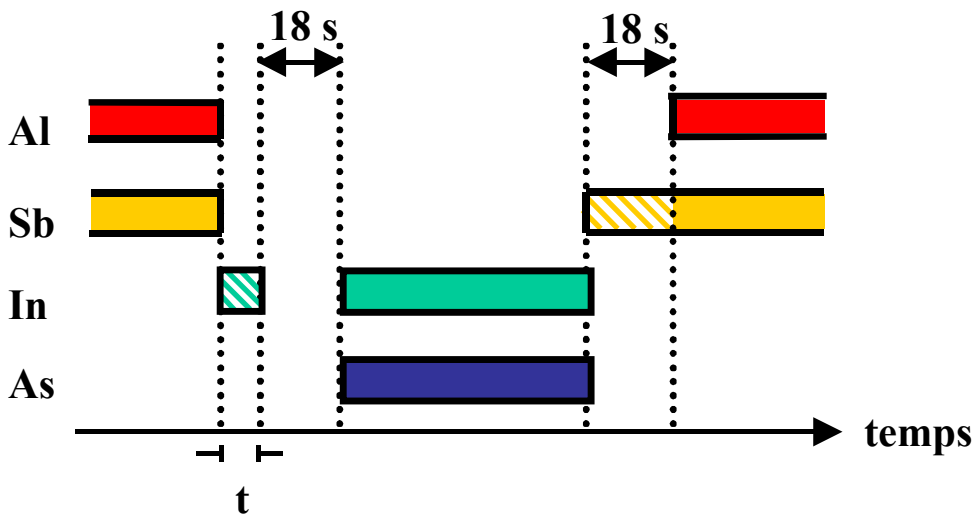


Figure 5.1 : Séquence de caches utilisée aux interfaces arséniure sur antimoniure (à gauche) et antimoniure sur arséniure (à droite). La durée t (t=2s) correspond au temps d'ouverture du cache de la cellule d'indium nécessaire pour fournir l'équivalent d'un demi-plan atomique d'indium. Les zones hachurées correspondent aux flux utilisés spécifiquement aux interfaces, alors que les zones pleines correspondent aux flux d'éléments III et V utilisés durant la croissance des matériaux binaires InAs et AlSb. Le sens de croissance des échantillons correspond au temps t croissant.

Minimiser le mélange des éléments V aux interfaces est en fait l'un des objectifs principaux de l'ingénierie de la croissance de structures alternées antimoniures/arséniures. La séquence de caches utilisée aux interfaces a donc été optimisée pour réduire le mélange As-Sb et pour contrôler les contraintes créées aux interfaces (figure 5.1).

Dans le but d'empêcher une forte incorporation de Sb dans les couches d'InAs, une demi monocouche (0,5 MC) d'In est déposée à l'interface InAs/AlSb. Par conséquent, une partie importante de l'antimoine en excès à la surface est consommée pour la formation d'InSb et le taux de couverture est maintenu dans des conditions de léger excès en élément V, comme le

confirment les observations RHEED. Après le dépôt de l'In sur AlSb une reconstruction (1x3) est encore observée, reconstruction caractéristique d'une surface d'InSb stabilisée sous élément V. Durant l'arrêt de croissance qui suit, cette reconstruction devient floue, ce qui est probablement dû à l'évaporation partielle de Sb à la surface. La reconstruction de surface observée en début de croissance d'InAs passe de (1x3) à (2x4) en 2-3 secondes. Etant donné la vitesse de croissance du matériau InAs, ce temps correspond au dépôt de moins d'un plan atomique d'indium et indique une interface InAs sur AlSb relativement abrupte. La reconstruction de surface obtenue pendant la croissance du matériau InAs est "(2x4) floue", reconstruction observée lorsque le matériau InAs est épitaxié avec un faible flux d'arsenic.
La surface d'InAs est ensuite exposée à un flux d'antimoine. La reconstruction de surface observée durant cet arrêt de croissance est (1x3), reconstruction caractéristique d'une surface d'In(As)Sb ou d'InSb. La reconstruction de surface reste (1x3) pendant la croissance d'AlSb.

5.1.2. Evidence expérimentale de la ségrégation de l'indium

5.1.2.1. Analyse RHEED in situ en temps réel

Les enregistrements de la variation de l'intensité de la tache spéculaire en RHEED effectués durant les procédures de croissance typiques des matériaux AlSb sur InAs, InAs sur AlSb, InAs/InAs et AlSb/AlSb sont donnés sur les figures 5.2 et 5.3. Le comportement associé aux figures 5.2.a,b et 5.3.a est celui classiquement observé dans les conditions de croissance correspondant au mode de nucléation 2-D, c'est-à-dire que le maximum de l'intensité de la tache spéculaire, après chaque nouvelle monocouche déposée, décroît avec le temps de croissance. Au contraire, quand la croissance d'AlSb est effectuée sur une surface d'InAs, un régime transitoire est observé pendant lequel l'intensité de la tache spéculaire augmente pour chaque nouvelle monocouche déposée (figure 5.3.b). Le temps de croissance associé à ce gradient correspond au dépôt de plusieurs monocouches (environ 5.5 MCs). Après le régime transitoire, le comportement habituel des oscillations RHEED est retrouvé. L'origine d'un tel régime observé en RHEED est évidemment liée à la nature spécifique des hétérointerfaces AlSb sur InAs. Ceci est clairement mis en évidence sur les enregistrements RHEED reporté sur la figure 5.4 qui correspondent aux oscillations de l'intensité de la tache spéculaire pendant la croissance d'AlSb à 430°C sur une surface d'AlSb (figure 5.4.a), et sur une surface d'AlSb sur laquelle une petite quantité d'InSb a été pré-déposée (figures. 5.4.b et 5.4.c). Les taux de couverture d'InSb associés sont θ_{InSb}= 0 MC, θ_{InSb}= 0.5 MC et θ_{InSb}= 1.5 MC, respectivement.

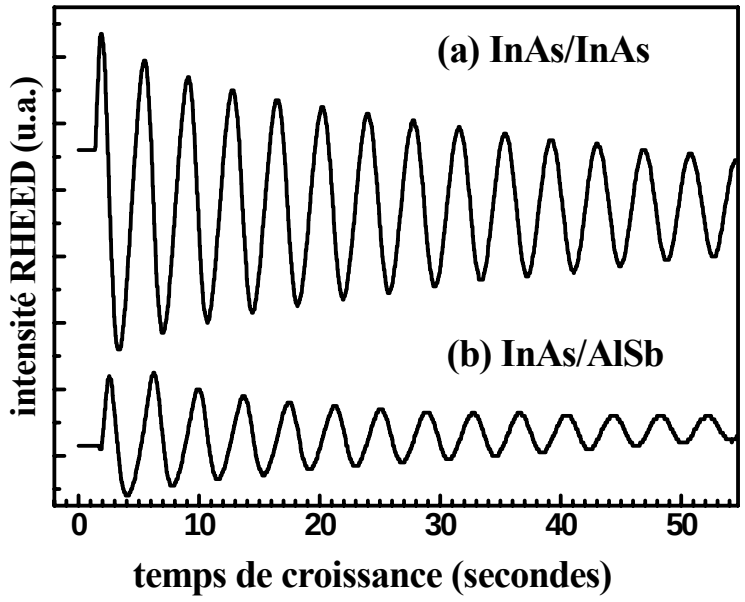


Figure 5.2 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée pendant la croissance d'InAs sur InAs (a) et d'InAs sur AlSb (b). La température de croissance est de 430°C.

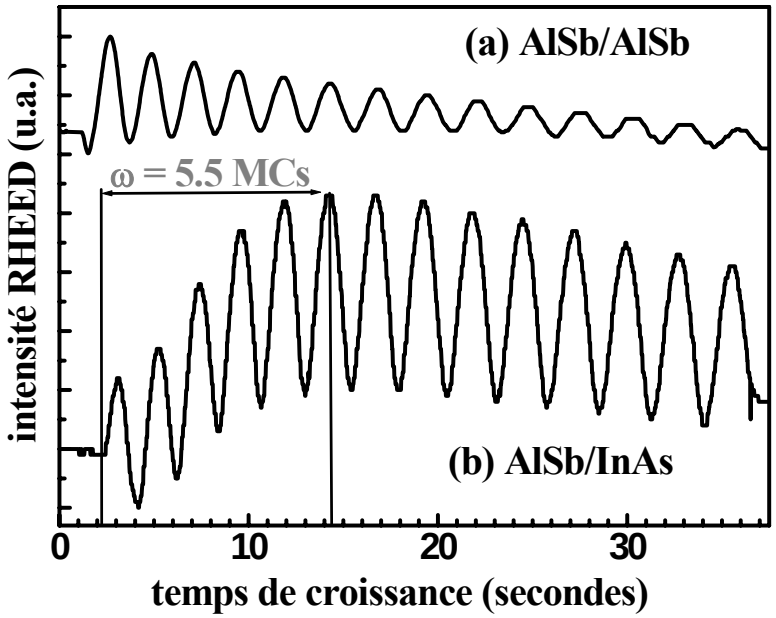


Figure 5.3 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée pendant la croissance d'AlSb sur AlSb (a) et d'AlSb sur InAs (b) avec la séquence de croissance suivante : i) croissance d'InAs sur AlSb, ii) exposition de la surface d'InAs à un flux d'As_4 pendant 10 s, puis à un flux d'Sb_2 pendant 18 s et iii) croissance d'AlSb. La température de croissance est de 430°C, ω correspond à la durée du transitoire (cf. texte).

Quand l'AlSb est épitaxié directement sur AlSb (θ_{InSb}= 0 MC, figure 5.4.a), le régime transitoire n'est pas observé au début de la croissance (la décroissance de l'intensité moyenne de la tache spéculaire avec le temps de croissance est due à l'augmentation progressive de la rugosité de surface de l'AlSb pour cette basse température de croissance).

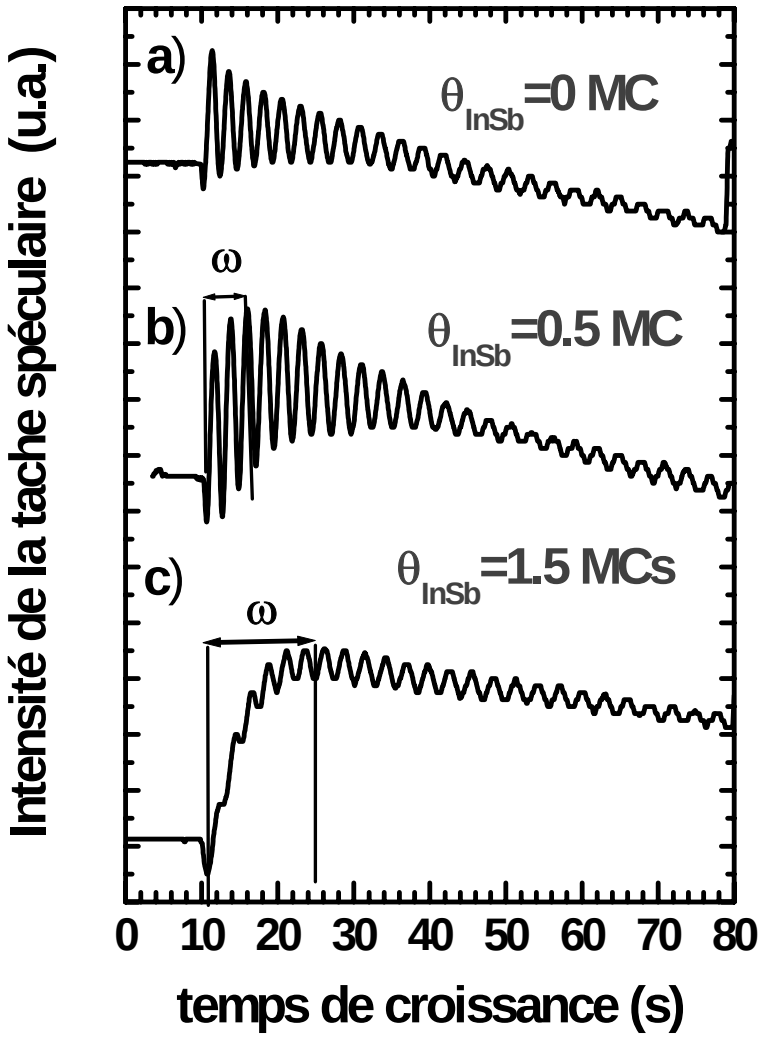


Figure 5.4 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée au début de la croissance d'AlSb sur (a) une surface d'AlSb (θ_{InSb}= 0 MC), (b) 0,5 MC d'InSb pré-déposé sur AlSb (θ_{InSb}= 0,5 MC), (c) 1,5 MC d'InSb pré-déposé sur AlSb (θ_{InSb}= 1,5 MC).

En revanche, quand l'InSb est pré-déposé avant la croissance d'AlSb (figures 5.4b et 5.4c), le régime transitoire apparaît. Il s'étend sur quelques monocouches (de 3 à 6 MCs pour un taux de couverture θ_{InSb} augmentant de 0,5 à 1,5 MCs), comme dans le cas de la croissance sur InAs (figure 5.3b). Un tel transitoire est donc associé à la redistribution des atomes In dans le

matériau AlSb. Il est en fait la signature du phénomène de ségrégation de l'indium, phénomène qui a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans le cas classique de la croissance du couple GaAs/GaInAs [1-7]. La durée de ce transitoire (ω) peut donc être associée à la "l'extension de la ségrégation" [10, 21, 22].

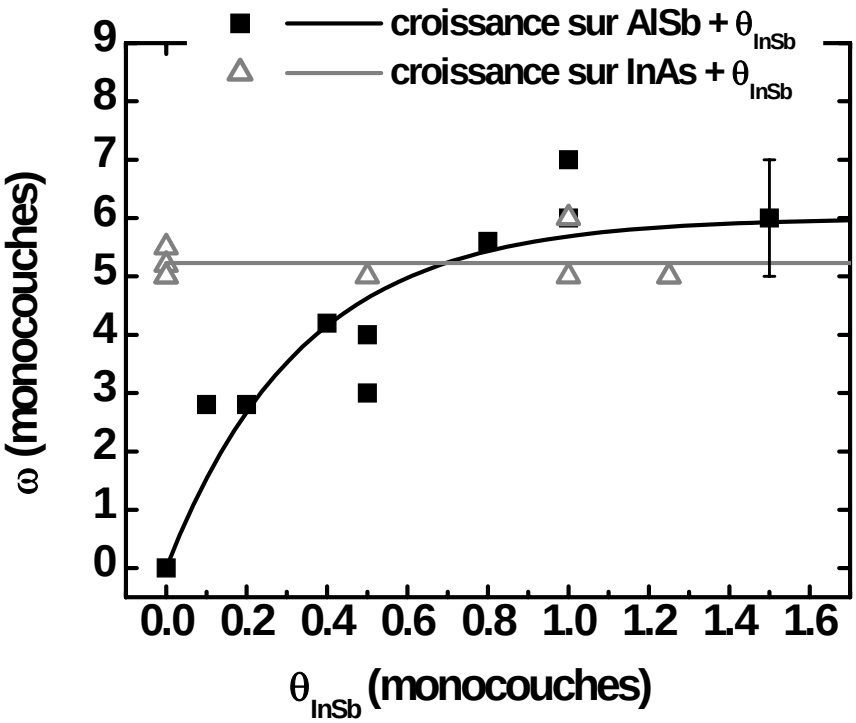


Figure 5.5 : Evolution de la longueur de ségrégation (ω) de l'In dans l'AlSb suivant la quantité d'InSb pré-déposée(θ_{InSb}) sur AlSb (carrés pleins) ou sur InAs (triangles vides). Les lignes sont des guides pour les yeux. La barre d'erreur dans la détermination d'ω est indiquée pour θ_{InSb} = 1,5 MCs.

Des données plus complètes concernant l'évolution de la durée du régime transitoire (ω), et donc de l'extension de la ségrégation, en fonction de la quantité d'InSb pré-déposée sont reportées sur la figure 5.5 (carrés pleins). On remarque que pour des taux de couvertures θ_{InSb} compris entre 0 et 1 MC l'étalement du régime transitoire augmente avec θ_{InSb}, alors que pour θ_{InSb} >1 MC, l'extension de la ségrégation ω reste constante (ω=5,5 ±1 MCs). Le même type d'expérience a été effectué sur une surface d'InAs (c'est-à-dire croissance d'AlSb sur une quantité croissante d'InSb pré-déposée sur InAs). Dans ces conditions l'extension de la ségrégation ω ne varie pas avec le taux de couverture en InSb (triangles vides sur la figure 5.5). La valeur ω obtenue est, à l'incertitude expérimentale près, la même que celle obtenue à

saturation pour la procédure AlSb/InSb/AlSb (carrés pleins de la figure 5.5). C'est aussi la même que celle correspondant à la croissance d'AlSb sur InAs sans le pré-dépôt d'InSb (figure 5.3.b).

Le fait que ω atteint la valeur de saturation lors de la croissance d'Al(Ga)Sb sur seulement une monocouche d'InSb ou d'InAs, signifie que la quantité maximum d'atomes d'In qui ségrège quand l'Al(Ga)Sb est épitaxié sur de l'InAs(Sb) n'excède pas une monocouche dans les conditions de croissance utilisées. En d'autres termes, le régime transitoire observé en RHEED est lié à la fraction d'In occupant les sites de surface avant la croissance d'AlSb. A noter que le régime transitoire observé en RHEED au début de la croissance d'AlSb l'est aussi pour la croissance de GaSb sur des surfaces d'InAs et d'InSb (figure 5.6).

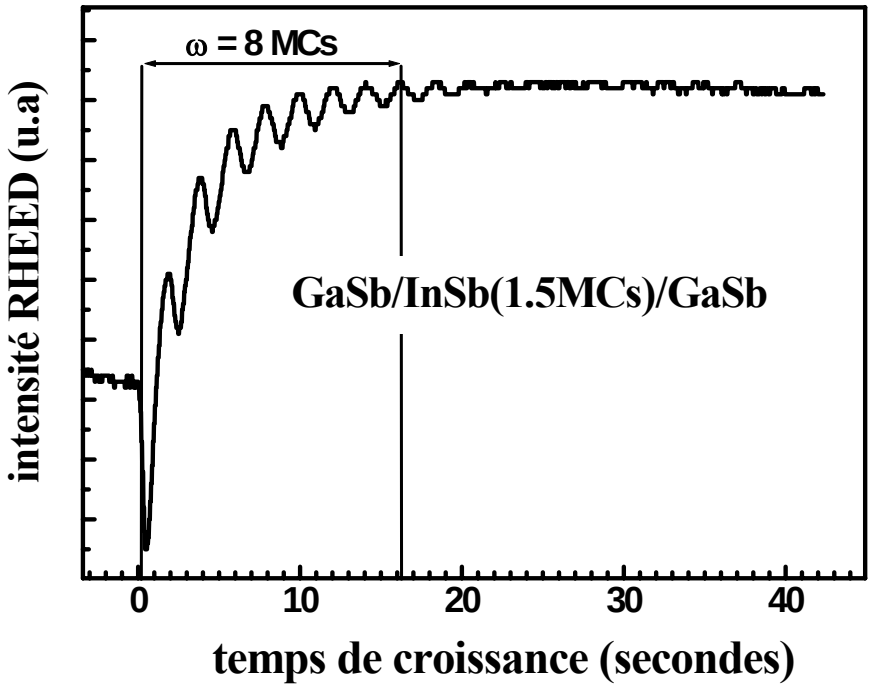


Figure 5.6 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée pendant la croissance de GaSb avec la séquence suivante : i) épitaxie d'1,5 MCs d'InSb sur GaSb, ii) exposition 18 s sous Sb_2 et iii) épitaxie du matériau GaSb. La température de croissance est de 400°C. ω correspond à l'extension de la ségrégation.

Un autre aspect important de la ségrégation de l'In qui peut être étudié en temps réel par RHEED est l'effet de la température de croissance sur l'extension de la ségrégation. Pour éviter les possibles effets additionnels dus à l'augmentation de l'efficacité des échanges As/Sb

en fonction de la température [23, 24], le comportement de l'intensité RHEED a été étudié durant la croissance d'Al(Ga)Sb non directement sur InAs mais sur une monocouche d'InSb déposée auparavant sur Al(Ga)Sb. Les variations de l'extension de la ségrégation ω avec la température de croissance (de 400°C à 550°C) sont indiquées sur la figure 5.7 pour le cas du GaSb. En fait dès 400° C, le mode de croissance par avancée de marche est dominant et l'oscillation de l'intensité de la tache spéculaire en RHEED n'est plus observée. ω est alors déduit du temps que met l'intensité de la tache spéculaire pour atteindre le maximum (figure 5.8). Comme le montre les données de la figure 5.7, ω augmente de 8 MCs à 28 MCs de 400°C à 540°C. Ceci indique que, dans le domaine de température étudié, la ségrégation de surface de l'In est cinétiquement limitée [3, 25]. La courbe de la figure 5.8 montre que la variation de l'intensité RHEED lors de la croissance de GaSb sur InSb peut être ajustée par une variation exponentielle. En fait, le paramètre généralement utilisé pour caractériser la ségrégation de surface dans les semiconducteurs III-V est le coefficient de ségrégation R qui correspond à la fraction d'une espèce donnée (ici l'In) de la couche supérieure qui ségrège dans la couche suivante [6].

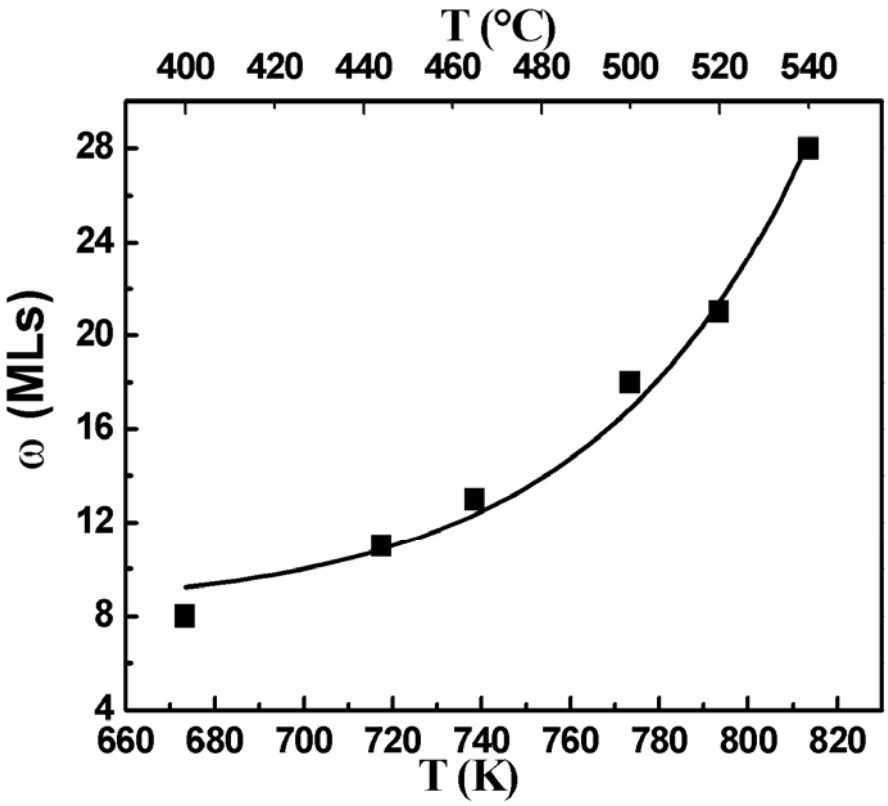


Figure 5.7 : Variation de l'extension de la ségrégation ω (en monocouches (MCs)) déduite des analyses RHEED en fonction de la température de croissance pour la séquence de croissance suivante : i) épitaxie d'1 MC d'InSb sur GaSb, ii) exposition 18 s sous Sb2 et iii) épitaxie de GaSb.

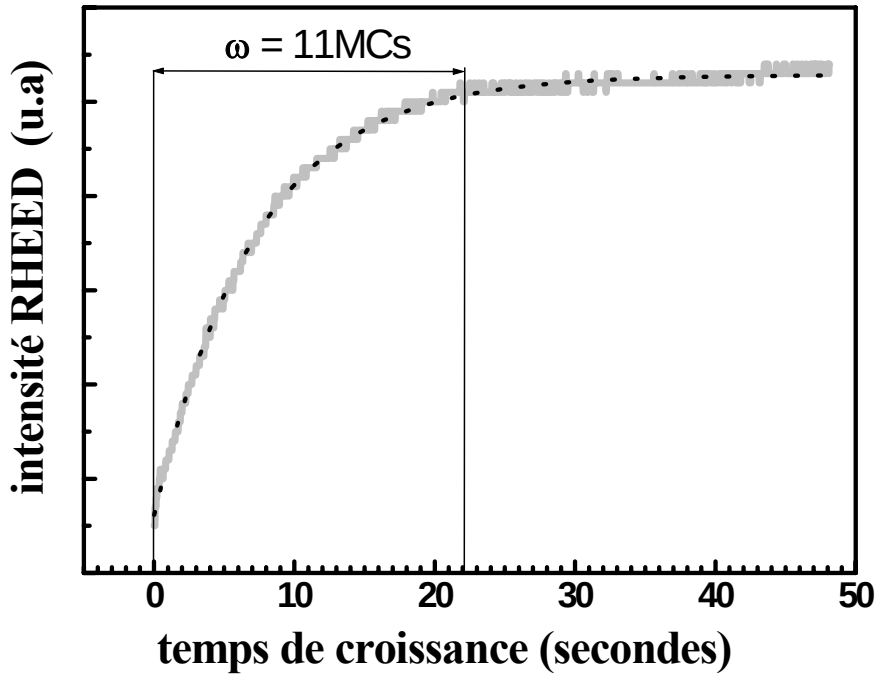


Figure 5.8 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée pendant la croissance par avancée de marches de GaSb avec la séquence suivante : i) épitaxie d'1 MC d'InSb sur GaSb, ii) exposition 18 s sous flux de Sb_2 et iii) croissance de GaSb (courbe grise) à la température de croissance de 445°C. ω est la longueur de ségrégation. La variation de l'intensité RHEED est de forme exponentielle $-e^{-x/\lambda}$ (courbe en pointillés noirs), avec λ=3,5 MCs la longueur caractéristique associée à la ségrégation de l'In (voir figure 5.9). Le coefficient de ségrégation R peut être estimé à partir de la relation $R=e^{-1/\lambda}$. Dans le cas traité ici R=0,75.

Ainsi, quand la première monocouche de Al(Ga)Sb est déposée sur InAs(Sb), une partie R des atomes d'In formant la couche sous-jacente ségrège à la surface. Ce phénomène se répète pour chaque nouvelle monocouche d'Al(Ga)Sb épitaxiée, jusqu'à ce que toute la quantité d'In qui participe à la ségrégation soit complètement incorporée lors de la croissance du cristal d'Al(Ga)Sb. Le coefficient de ségrégation R de l'In peut être calculé à partir de la valeur de la l'extension de la ségrégation ω déduite des données RHEED en assumant que pour la couche correspondant à l'épaisseur ω, 95% des atomes d'In qui ségrégent ont été incorporés pendant la croissance de l'Al(Ga)Sb (cf. figure 5.9) (ceci correspond en fait à la limite de sensibilité de la méthode utilisée, estimée à partir de la stabilité de l'intensité du signal RHEED et du rapport signal/bruit). Les valeurs R déduites de la détermination de ω pour différentes températures de croissance de GaSb et AlSb épitaxiés sur une monocouche d'InSb sont reportées sur la figure 5.10. Dans le cas du GaSb, pour lequel aucune oscillation ne vient

compliquer la variation de l'intensité RHEED, on peut facilement ajuster le régime transitoire de l'intensité avec la variation exponentielle suivante :

$$I=I_0 + I_1\exp(-t/\tau) \quad \text{eq. 5.1}$$

où I est l'intensité RHEED, I_0 et I_1 sont des constantes, t le temps de croissance et τ est le taux d'amortissement. En comparant cette expression avec celle donnant le coefficient de ségrégation [6] :

$$R=\exp(-1/\lambda) \quad \text{eq. 5.2}$$

où λ est la longueur caractéristique de ségrégation (en MCs). Martini et al [21, 22] ont proposé d'extraire R de la fonction d'ajustement de l'intensité RHEED. Un exemple est donné figure 5.8 (ligne pointillée).

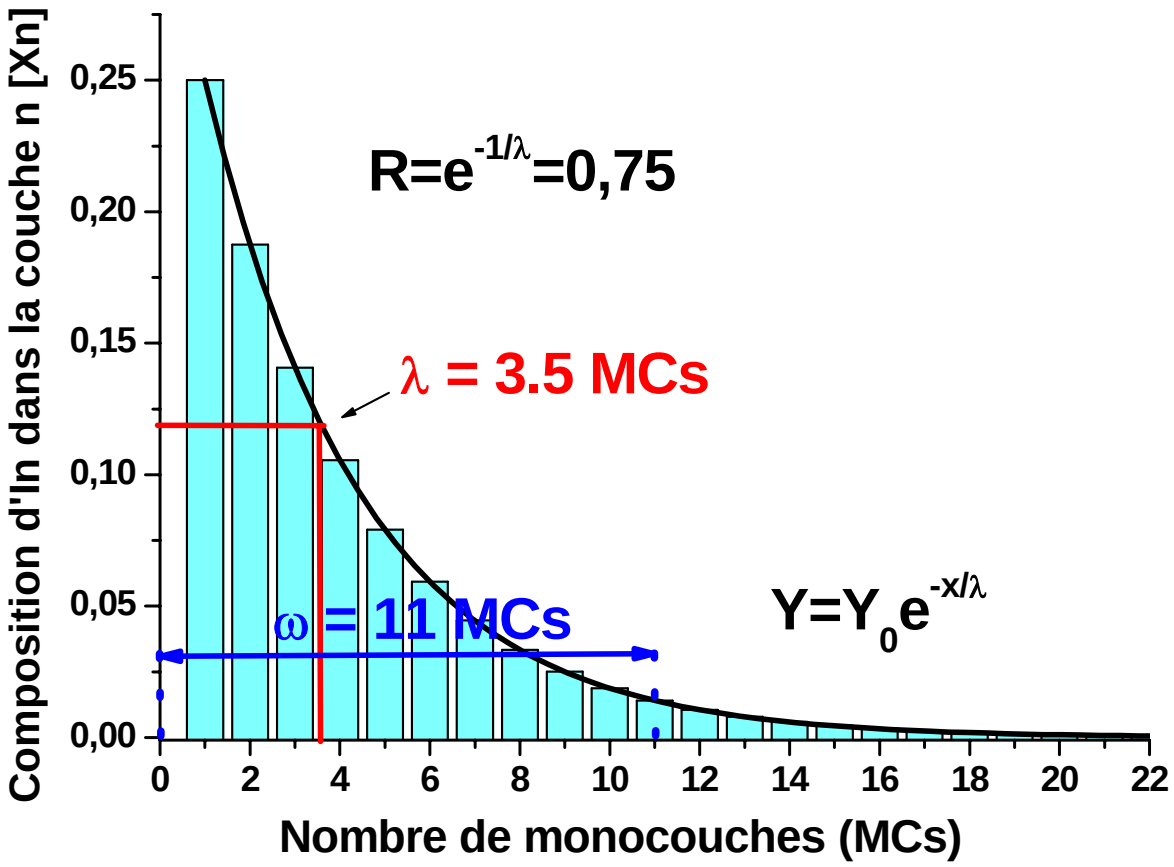


Figure 5.9: Composition en In de la couche n du matériau barrière pour R=0,75 (déduit de la figure 5.8). La variation de la composition d'In est de forme exponentielle $e^{-x/\lambda}$ (courbe noire) avec une longueur caractéristique associée à la ségrégation de l'In de λ=3,5 MCs. L'extension de la ségrégation ω est obtenue avec l'hypothèse que 95% des atomes d'In qui ségrégent ont été incorporés pendant la croissance du matériau barrière GaSb (ω=11 MCs).

Les valeurs de R ainsi obtenues sont en très bon accord avec celles évaluées à partir des valeurs de ω mesurées directement sur les enregistrements RHEED (identiques à 1-2% près).

Le profil de concentration de l'In dans la barrière d'AlSb et GaSb est alors obtenu grâce à un modèle proposé par Muraki *et al* [6] via l'équation :

$$[X_n] = [X_0](1-R)R^{n-1} \quad \text{eq. 5.3}$$

où $[X_n]$ est la composition en In de la $n^{\text{ième}}$ couche et $[X_0]$ la composition nominale d'In (dans notre cas $[X_0]$ est égal à 1). Le profil de concentration de l'In dans la barrière de GaSb correspondant à l'intensité de la tache spéculaire RHEED de la figure 5.8 est représenté figure 5.9.

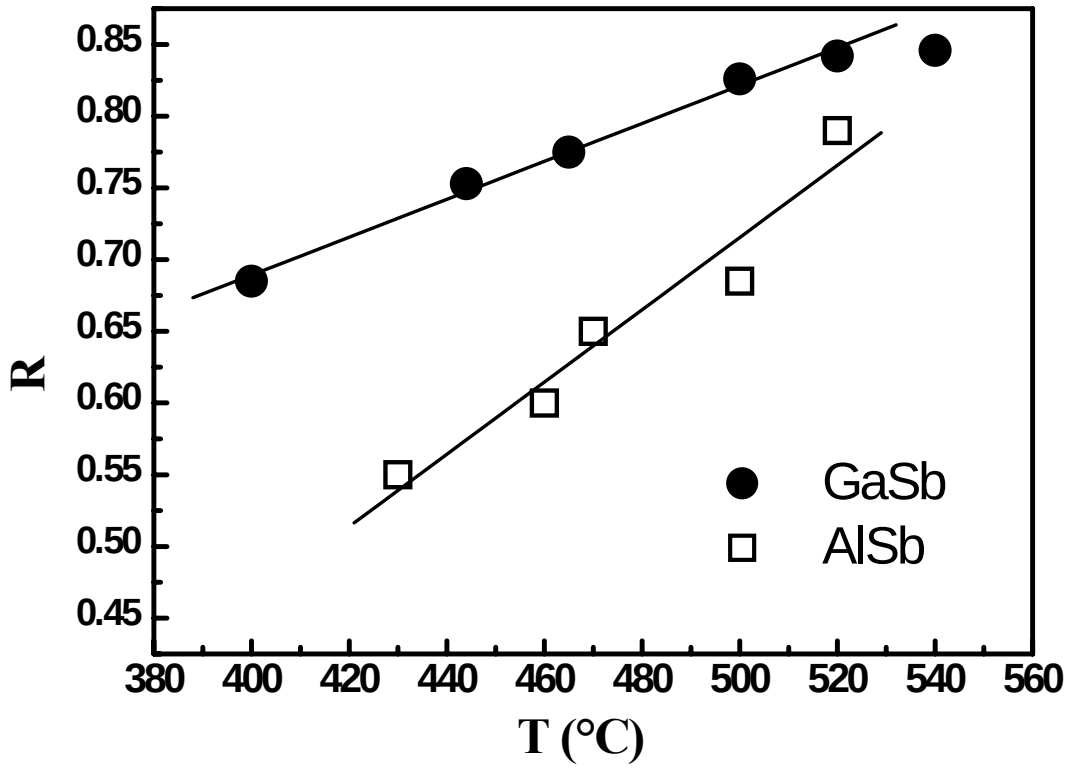
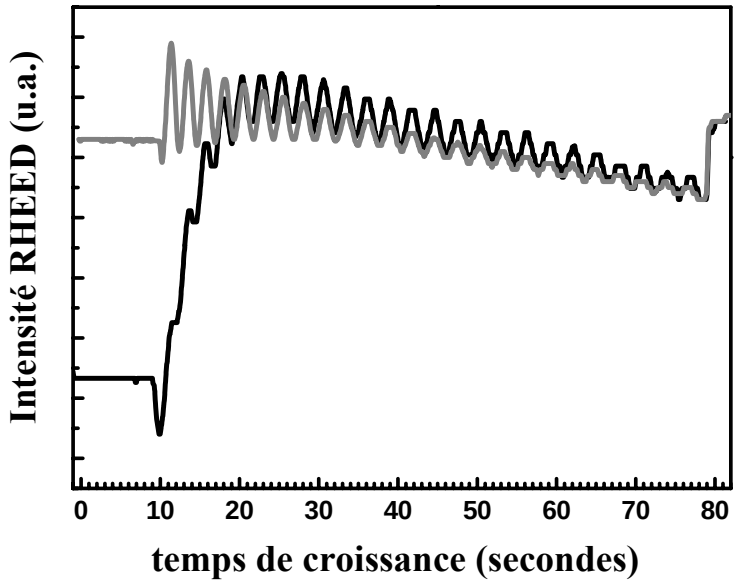


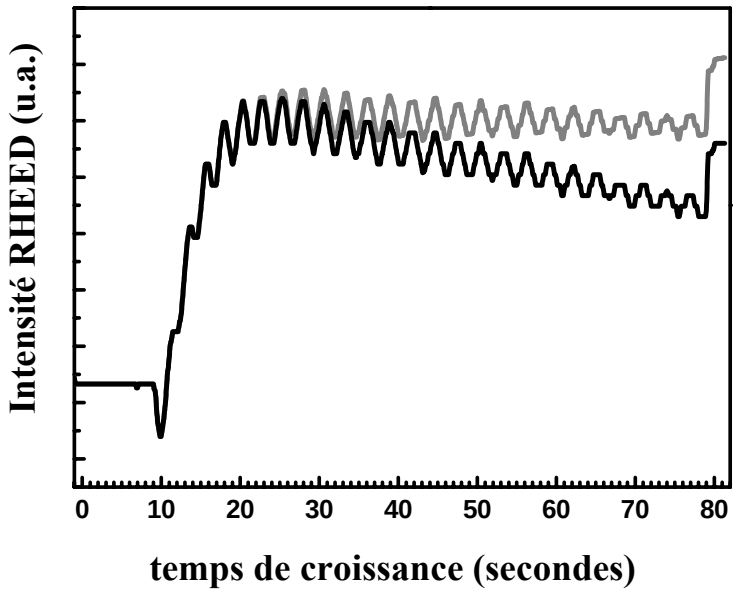
Figure 5.10 : Variation du coefficient de ségrégation R en fonction de la température de croissance pour GaSb (cercles pleins) et AlSb (carrés vides) épitaxiés sur 1 MC d'InSb pré-déposé sur GaSb ou AlSb, respectivement (R est déduit des analyses RHEED). Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

Avant de comparer les valeurs de R obtenues pour GaSb et AlSb, il est nécessaire de discuter de la différence entre les comportements de l'intensité RHEED observés pendant la

croissance de GaSb et d'AlSb, qui peut affecter la détermination de ω et de R. Dans le cas de la croissance de GaSb sur InSb (figures 5.6 et 5.8), le comportement usuel de l'intensité RHEED est observé après le régime transitoire lié à la ségrégation de l'In : les oscillations s'amortissent, mais l'intensité moyenne de la tache spéculaire reste constante indiquant qu'un régime stable de croissance s'établit et que la rugosité du front de croissance est quasi-stationnaire. Ce régime est observé pour la croissance de GaSb sur GaSb, et ceci même pour des températures de croissance aussi basses que 400°C. Au contraire, quand l'AlSb est épitaxié dans le domaine des basses températures (<450°C), l'intensité RHEED moyenne décroît au fur et à mesure de la croissance que ce soit pour l'homoépitaxie d'AlSb sur AlSb ou pour la croissance sur des surfaces d'InAs ou d'InSb (figures 5.4 et 5.11.a). Ceci indique que le front de croissance devient de plus en plus rugueux avec le temps de croissance. Un tel effet affecte la détermination de l'extension de la ségrégation ω, laquelle est déduite du temps que met l'intensité RHEED moyenne pour se stabiliser. En effet, au tout début de la croissance, l'intensité augmente avec la ségrégation de l'In, mais cette augmentation est compensée en partie par la décroissance associée à la rugosification de la surface. Ainsi, le maximum d'intensité est observé pour une épaisseur plus faible que lorsqu'il n'y a pas développement de rugosité, comme dans le cas de GaSb. Une des conséquences est que la valeur de R déduite de la mesure directe de ω, ou de l'ajustement de la variation exponentielle de l'intensité RHEED (illustrée à la figure 5.8), est sous-estimée dans le cas de la croissance d'AlSb. Pour estimer l'erreur faite, nous avons corrigé les données correspondant à la croissance d'AlSb sur la surface d'InSb (courbe noire figure 5.11.a) en prenant en compte la décroissance de l'intensité RHEED liée à la rugosité correspondant à la croissance d'une couche d'AlSb de même épaisseur mais directement épitaxiée sur AlSb (courbe grise figure 5.11.a). La courbe résultante est reportée en gris sur la figure 5.11.b ainsi que la courbe originale non corrigée (courbe noire). Une valeur de ω'= 6,5 MCs est ainsi déduite de la courbe corrigée, alors que la valeur de ω était de 5,5 MCs dans le cas de la courbe non corrigée. Ceci nous donne une estimation de l'erreur faite dans le cas de la croissance d'AlSb à faible température, où la rugosité augmente avec le temps de croissance. Une telle erreur sur la détermination de ω conduit à une variation de R de 0,55 pour les données non corrigées à 0.60 pour les données corrigées. En fait, cette erreur effectuée sur $\Delta\omega/\omega$ décroît quand la température de croissance augmente. En effet : i) la rugosité liée à la croissance diminue et ii) l'extension de la ségrégation ω augmente.



(a)



(b)

Figure 5.11 : a) Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée pendant la croissance d'AlSb sur AlSb (courbe grise) et d'AlSb sur 1.5 MC d'InSb pré-déposé sur AlSb (courbe noire), à la température de croissance de 430°C. Le niveau d'intensité de la courbe noire a été normalisé au niveau de la courbe grise avec l'hypothèse qu'à l'interruption après la croissance de la même épaisseur d'AlSb les intensités RHEED sont identiques. b) Courbe noire : Variation de l'intensité de la tache spéculaire RHEED enregistrée pendant la croissance d'AlSb sur 1.5 MC d'InSb (identique à la courbe noire de la figure 5.10.a). Courbe grise : même données que la courbe noire, mais corrigées de la décroissance linéaire due à la rugosité pendant la croissance d'AlSb. Cette décroissance linéaire est supposée identique à celle observée dans le cas de la croissance d'AlSb sur AlSb (courbe grise sur la figure 5.10.a).

Si nous gardons à l'esprit l'estimation sur l'erreur que nous pouvons faire sur les données brutes correspondant à AlSb, nous pouvons alors comparer les valeurs de R données sur la figure 5.9 pour GaSb et AlSb. Plusieurs conclusions peuvent être établies :

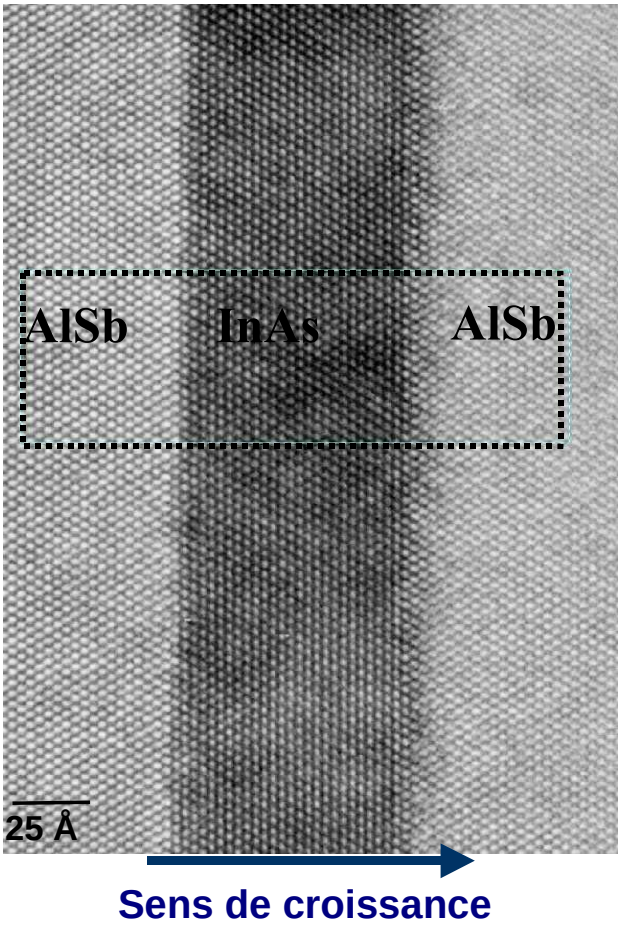
i) même si l'on considère que R est sous-estimé pour les faibles températures de croissance de l'AlSb, R est toujours plus grand pour GaSb que pour AlSb.

ii) la variation de R avec la température est significativement plus faible pour GaSb que pour AlSb. De plus, dans le cas du GaSb, R sature pour des températures supérieures à 520 °C. Cela signifie que nous sommes plus proches de la situation d'équilibre pour le GaSb que pour l'AlSb, ce qui n'est pas surprenant lorsque l'on considère les différences entre les énergies de liaisons : 1,3 eV pour GaSb, 1,5 eV pour l'AlSb et 1,2 eV pour l'InSb [26].

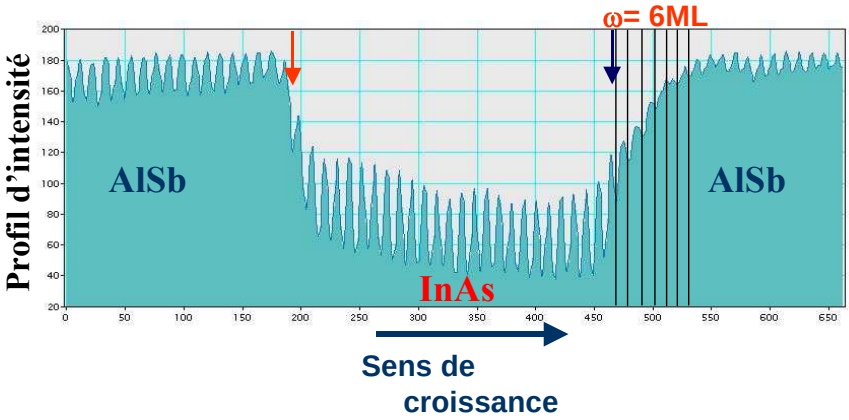
iii) les valeurs obtenues ici sont voisines des valeurs de R reportées pour les autres systèmes de matériaux contenant de l'In [3, 4, 6, 9], bien que dans le cas du présent système de matériaux, les valeurs de R sont importantes même pour les basses températures (T=400°C), en particulier pour le GaSb.

5.1.2.2. Analyse par HRTEM

Pour confirmer les analyses RHEED ci-dessus, nous avons effectué des analyses en microscopie électronique en transmission en mode haute résolution (en anglais, HRTEM) de sections transverses (1-10), avec un microscope ABT Akashi EM-002B travaillant à 200 KV sur un superréseau (SR) AlSb(66MCs)/InAs(27MCs) de 15 périodes et épitaxié à 430°C. Une image à haute résolution correspondant à une période du SR est donnée sur la figure 5.11.a. Sur cette image l'interface InAs sur AlSb apparaît plus abrupte que l'interface AlSb sur InAs qui est visiblement diffuse. Le profil d'intensité intégrée de la zone délimitée par les pointillés sur la figure 5.12.a est reporté sur la figure 5.12.b. Les flèches délimitent ce que nous estimons correspondre au puits quantique (InAs). Entre ces limites, l'épaisseur du puits quantique est de 26 MCs ce qui correspond bien à l'épaisseur visée (27 MCs). On peut voir que la variation de l'intensité lorsque l'on passe de l'InAs à l'AlSb est graduelle et s'étale sur environ 6 monocouches. Cette région de transition est de plus clairement localisée dans la barrière d'AlSb. Elle correspond en fait à "l'extension de la ségrégation" déduite des analyses RHEED en temps réel pour la même température de croissance (figure 5.3.b). Une telle région de transition a déjà été observée sur les profils d'intensité HRTEM obtenus sur des structures à puits quantiques (Ga,In)As/GaAs et s'explique bien aussi par le phénomène de ségrégation de surface de l'In [27].



(a)



(b)

Figure 5.12 : a) Image TEM haute résolution des interfaces AlSb/InAs/AlSb, observation suivant la direction [110]. En clair : les barrières d'AlSb. En sombre : le puits d'InAs. b) profil de l'intensité intégrée de la zone encadrée en pointillés de l'image (a) suivant la direction de croissance.

On note que l'épaisseur du puits déduite de la figure 5.12.b est de 26 MCs alors que la valeur visée était de 27 MCs. Il est clair qu'une telle variation est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale, même si les procédures de calibrage sont particulièrement fines et

systématiquement effectuées avant chaque croissance. On peut remarquer cependant que la différence observée est en bon accord avec l'analyse RHEED, selon laquelle 1MC d'In ségrège dans la barrière d'AlSb.

5.1.2.3. Analyse par HRXRD

Nous utilisons systématiquement l'HRXRD pour le calibrage et la caractérisation des hétérostructures [chapitre II, paragraphe 2.2.2]. Il est donc important de vérifier si l'on peut mettre en évidence le phénomène de ségrégation de surface de l'In à partir des seuls spectres de diffraction. Dans ce but, une série de simulations a été effectuée pour ajuster le mieux possible les données expérimentales d'un superréseau (SR) typique. Ce SR est constitué de 20 périodes de matériau barrière GaSb (20 nm, c'est-à-dire 66 MCs) et de puits quantiques d'InAs (3.3 nm, c'est-à-dire 11 MCs). L'échantillon a été épitaxié à 440°C, avec la procédure de caches décrite dans la partie 5.1.1.

Le spectre de diffraction expérimental est donné sur la figure 5.12 (courbe noire). L'utilisation d'un détecteur à large ouverture a été nécessaire pour mesurer avec précision l'intensité intégrée des pics satellites. Le spectre expérimental de la figure 5.12 a été effectué autour de la réflexion (004) du substrat de GaSb, dans le domaine ω angulaire de 28 à 32 degrés. Le pas du spectre est de 5×10^{-4} degrés sur ω/2θ. Pour prendre en compte l'effet éventuel de la vicinalité résiduelle du substrat (0,5°), le réseau réciproque a aussi été sondé avec une résolution angulaire d'environ 10 secondes d'arc.

Sur le spectre de diffraction du SR, la position du pic d'ordre zéro est relié au paramètre de maille moyen du superréseau SR $\bar{a}_{\perp}$ défini comme $\bar{a}_{\perp} = (L_{barrière} + L_{pq})/N$ où N est le nombre total de monocouches, $L_{barrière}$ et L_{pq} sont les épaisseurs des couches de GaSb et d'InAs, respectivement (cf. chapitre II). Ce qui nous frappe en observant le spectre de la figure 5.13 c'est que la position de l'ordre zéro coïncide avec la position du pic substrat de GaSb. Ceci signifie que la contrainte extensive des puits d'InAs est compensée par une contrainte compressive non intentionnelle dans la structure du SR. Si la densité de dislocations est faible ($<10^3$ cm^{-2} dans notre échantillon), les effets de contrainte peuvent être pris en compte en utilisant les coefficients de Poisson. Si l'on suppose que l'épaisseur d'InAs épitaxié est en accord avec les calibrages effectués auparavant par HRXRD sur des SR GaInAs/GaAs, il est nécessaire d'introduire 1 MC d'InSb à chaque période InAs/GaSb pour compenser la contrainte induite par l'InAs. Cette hypothèse rend bien compte en effet du fait que le paramètre de maille perpendiculaire du superréseau est identique à celui du substrat de GaSb

(notons que l'introduction d'une monocouche d'InSb est aussi nécessaire pour expliquer les données expérimentales HRXRD des superréseaux AlSb/InAs [chapitre II, paragraphe 2.2.2]). D'autre part, elle correspond à ce que l'on attend de l'effet de la ségrégation d'In mise en évidence par RHEED (5.1.2.1) et par HRTEM (5.1.2.2).

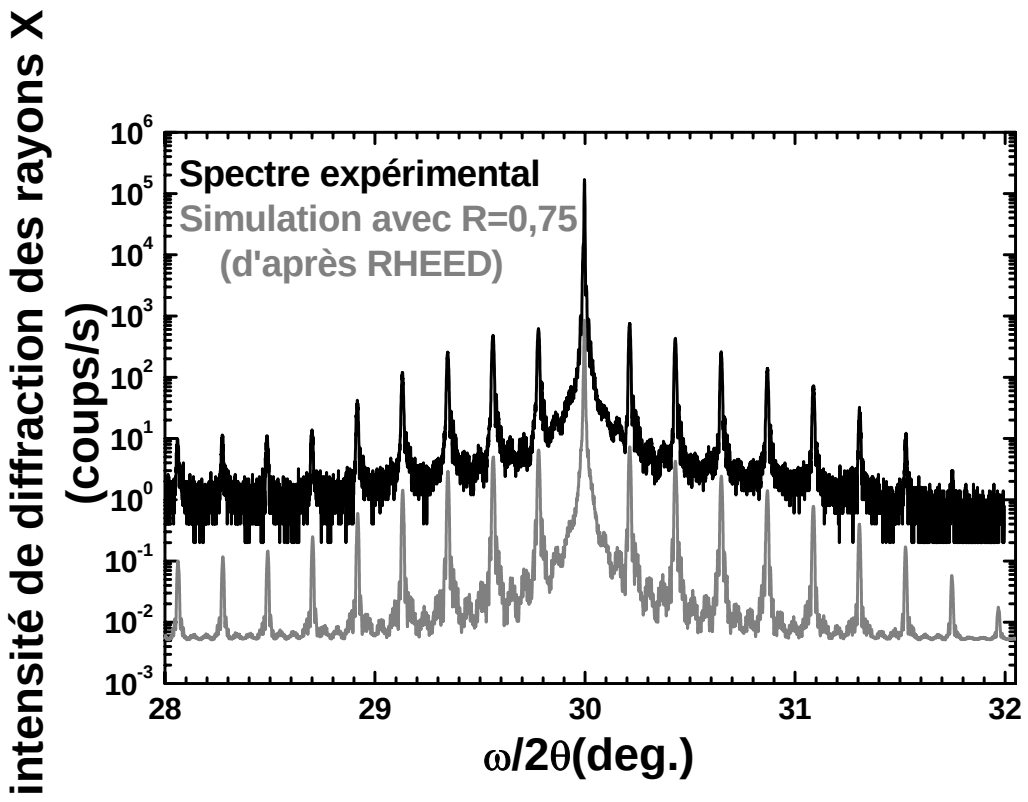


Figure 5.13 : courbe noire : spectre de diffraction ω/2θ expérimental d'un superréseau de 20 périodes de barrières de GaSb (20 nm) et de puits quantiques d'InAs (3.3 nm). Courbe grise : spectre simulé obtenu pour $L_{Ga(In)Sb}$=20.50 nm, L_{InAs}=3.05 nm et une monocouche d'InSb distribué dans chaque barrière GaSb suivant le profil défini par R=0.75 (d'après les valeurs déduites des analyses RHEED).

Il nous reste cependant à déterminer la distribution des atomes d'In dans la barrière de GaSb. Pour cela nous avons simulé l'intensité intégrée des pics satellites en fonction du profil de l'In aux interfaces en utilisant un programme de simulation basé sur la théorie dynamique de la diffraction des rayons X sur des cristaux quasi-parfaits. La procédure de calcul du programme "PANalytical" utilisé est déduite des travaux de Fewster [28]. Tous les spectres expérimentaux sont générés avec les mêmes caractéristiques du faisceau de rayons X incident (géométrie du faisceau, polarisations σ et π, intensité). Les profils de diffraction théoriques

des rayons X ont été calculés en utilisant les mêmes optiques et le même niveau de bruit de 0,5 coup/s.

Dans les simulations du profil de composition, une des conditions imposées est que la quantité totale d'atomes d'In dans la couche de GaSb est équivalente à une monocouche d'InSb. De plus, le total des épaisseurs individuelles (GaSb, interface, InAs) a été ajusté pour correspondre à la période du superréseau. Ceci constitue les deux contraintes de départ de la simulation. Ainsi, seul le profil de concentration de l'In dans la barrière de GaSb est modifié en faisant varier le coefficient R dans l'équation 5.3 du paragraphe 5.1.2.1.

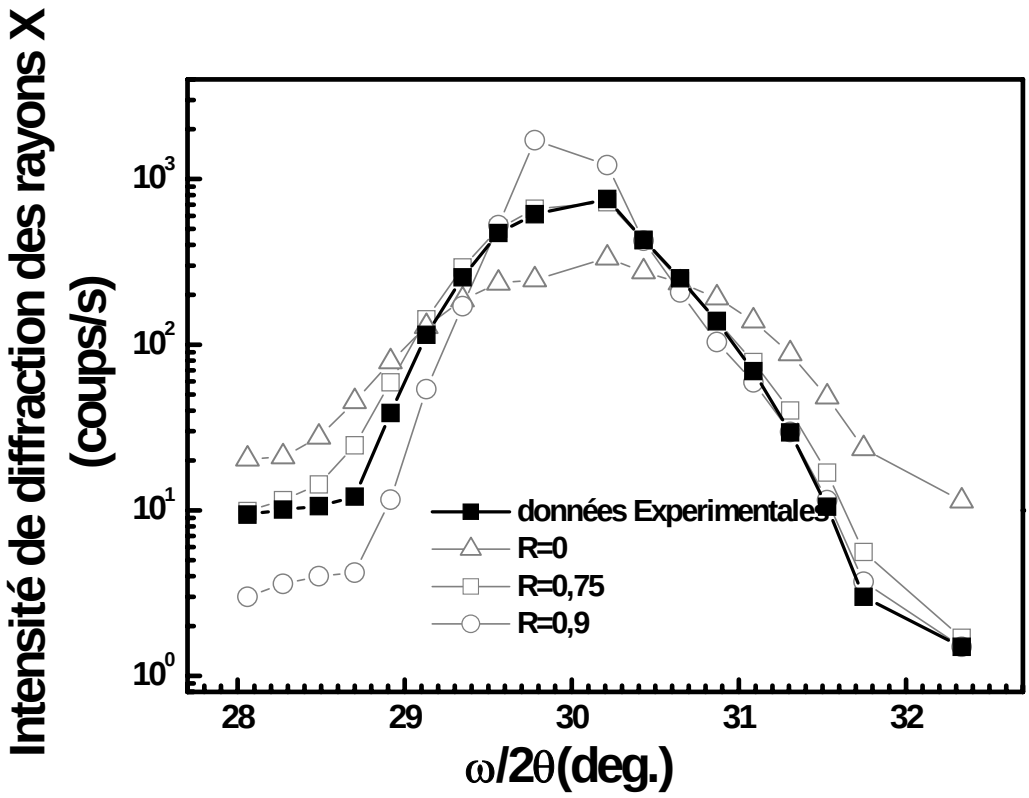


Figure 5.14 : Intensité des pics satellites du spectre expérimental de la figure 5.12 (carrés noirs) et des spectres simulés i) sans ségrégation (R=0, triangles vides), ii) avec une ségrégation de R=0,75 (carrés vides) et ii) R=0,90 (cercles vides). Les lignes correspondent aux fonctions enveloppes des maxima des intensités des pics satellites.

Trois observations principales sont faites sur les profils théoriques simulés :

i) la convolution de l'intensité du pic substrat et de l'ordre zero (S+0sat.) dépend de R : plus l'In ségrège, plus le pic (S+0sat.) est large et plus son intensité est faible

ii) les intensités des pic satellites dépendent fortement de R

iii) la fonction enveloppe des maxima des pics satellites dépend aussi de R

La courbe théorique (courbe grise sur la figure 5.13), obtenue pour $L_{Ga(In)Sb\ barrière}$=20,50 nm et $L_{InAs\ pq}$=3,05 nm avec la valeur R (R=0,75) déduite des données RHEED pour la même température de croissance (440°C), donne un très bon accord avec la courbe expérimentale (courbe noire sur la figure 5.13).

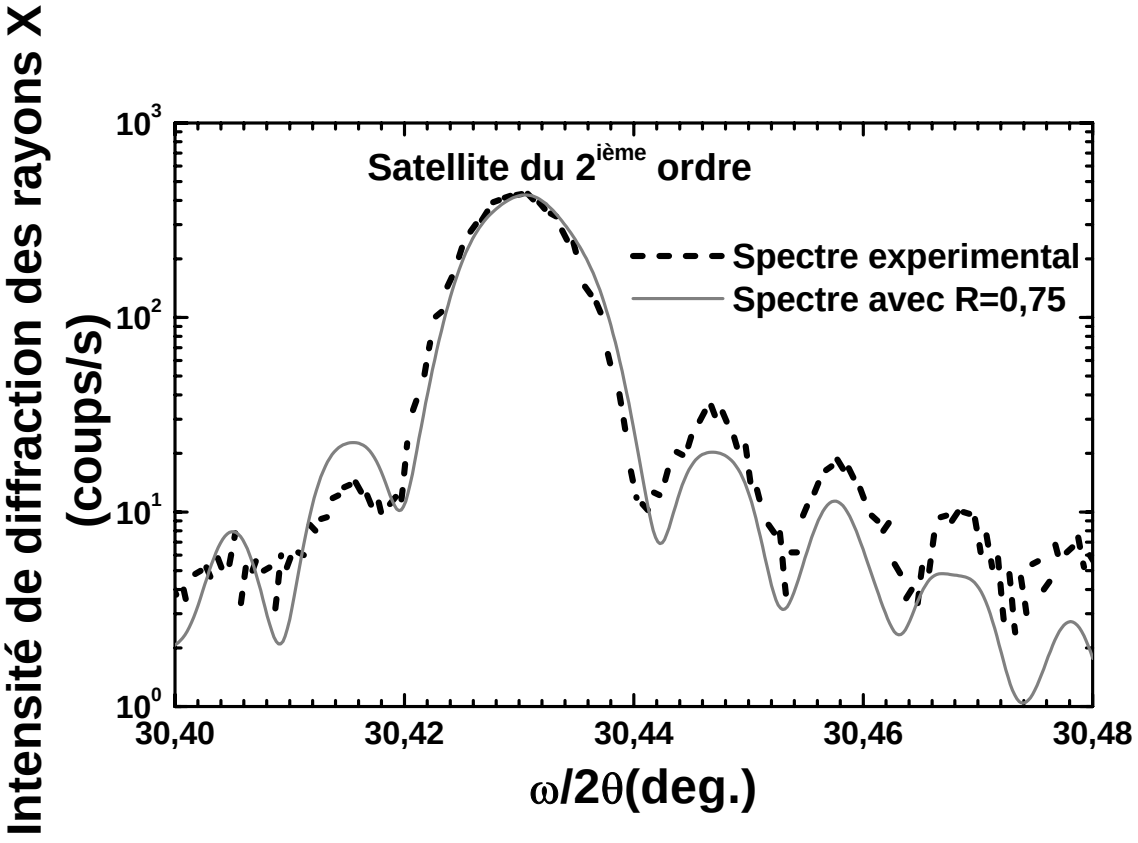


Figure 5.15 : Zoom autour du satellite du 2ième ordre de la figure 5.12 des spectres expérimental (ligne pointillée) et simulé (ligne grise)

Sur la Fig 5.14, nous avons comparé les intensités des pics satellites du spectre expérimental (carrés noirs) avec les pics satellites des spectres simulés générés : i) sans ségrégation (R=0, triangles gris), ii) une ségrégation avec R=0,75 (carrés gris) et iii) R=0.90 (cercles gris). Dans le cas où R=0 (pas de ségrégation) la monocouche d'InSb est située à l'interface GaSb sur

InAs, alors que pour 0<R<1 cette monocouche est distribuée dans la barrière GaSb avec le profil de ségrégation défini par R.

Les lignes joignant les points correspondent aux fonctions enveloppes des maxima des intensités des pics satellites (–9ième au +9ième)[1]. La forme de l'enveloppe pour R=0 (triangles vides) est trop plate et ne correspond pas bien à l'ensemble du spectre expérimental dans le domaine angulaire étudié. Les satellites d'ordre élevé ont une intensité trop importante alors que ceux d'ordre plus petit (proche du substrat) ont une intensité trop faible. Pour R=0,90, les pics satellites d'ordre petit ont une intensité trop importante alors que les satellites d'ordre élevé correspondant aux faibles angles disparaissent complètement. La forme de l'enveloppe (cercles vides) ne correspond toujours pas à l'enveloppe expérimentale. En revanche la forme de l'enveloppe expérimentale des intensités des pics satellites est très bien reproduite sur l'ensemble du domaine $\omega/2\theta$ dans le cas de la simulation avec R=0,75 (déduit des données RHEED pour la même température de croissance). Ceci confirme la validité des analyses RHEED en temps réel décrites dans la section 5.1.2.1. Un zoom effectué près du pic satellite du deuxième ordre montre que, même à haute résolution, un très bon accord entre les courbes théorique et expérimentale est obtenu (figure 5.15). En fait, la méthode est assez sensible pour détecter une variation ΔR d'environ 0,05.

5.1.2.4. Conclusion

L'étude des hétérostructures (Al,Ga)Sb/In(As,Sb) par RHEED, HRTEM et HRXRD montre qu'une ségrégation de surface de l'indium se produit pendant la croissance épitaxiale de (Al,Ga)Sb sur les surfaces de In(As,Sb). L'épaisseur de l'interface qui résulte de ce phénomène augmente avec la température de croissance de 5 à 15 MCs pour l'AlSb dans le domaine de température de 430 à 520°C, et de 8 à 28 MCs pour GaSb entre 400 et 540°C. La contrainte additionnelle engendrée par cette ségrégation est équivalente à celle résultant de l'introduction de 1 MC d'InSb à chaque interface (Al,Ga)Sb sur InAs. Cette contrainte due à la formation non intentionnelle d'InSb à chaque période doit être prise en compte pour la réalisation de structures à cascade quantique épitaxiées sur GaSb. Ainsi, en ajustant le rapport InAs/AlSb des hétérostructures on peut obtenir des structures accordées sur les substrats de GaSb (cf. chapitre III). En revanche, pour les structures lasers à cascade quantique AlSb/InAs épitaxiées sur InAs, l'existence de cette ségrégation d'In dans l'AlSb ne permet pas la

[1] Le pic satellite d'ordre 0 n'est pas pris en compte ici car son intensité ne peut pas être séparée de celle du pic substrat.

réalisation d'hétérostructures épaisses. En effet les contraintes compressives liées à la croissance des matériaux AlSb et InSb sur les substrats InAs s'ajoutent. Il faut alors compenser cette contrainte par l'ajout d'une quantité d'AlAs (contrainte extensive) à chaque période de l'hétérostructure (cf. Chapitre III). Compte tenu de l'étude faite ici sur la ségrégation, il semble plus judicieux de compenser cette contrainte au niveau de l'interface InAs sur AlSb plutôt qu'à celui de l'interface AlSb sur InAs. En effet, l'ajout d'AlAs au niveau de l'interface AlSb sur InAs (où le profil de ségrégation d'In intervient) favoriserait la croissance d'un quaternaire AlInAsSb peu contrôlable et peu reproductible compte tenu des épaisseurs fines impliquées dans les structures lasers à cascade quantique.

La conclusion importante de l'étude menée dans cette partie est qu'il est nécessaire de prendre en compte les contraintes introduites aux interfaces par le phénomène de ségrégation dans le dessin et la simulation des structures à cascade quantique basées sur les hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs.

5.2. Structures et lasers à cascade quantiques : résultats

Les premiers dispositifs ont été réalisés dans le cadre de la thèse de I. Prévot [15]. Des structures électroluminescentes à cascade quantique (SECQ) InAs/AlSb ont été épitaxiées sur substrat de GaSb. Les spectres d'électroluminescence de trois de ces SECQ sont présentés à la figure 5.16, leurs structures ont été dessinées pour émettre à 3,6 µm, 4,3 µm et 5,3 µm. Ces signaux d'électroluminescence sont polarisés perpendiculairement au plan des couches (selon [001]), ce qui est la signature d'une transition intersousbandes [16].

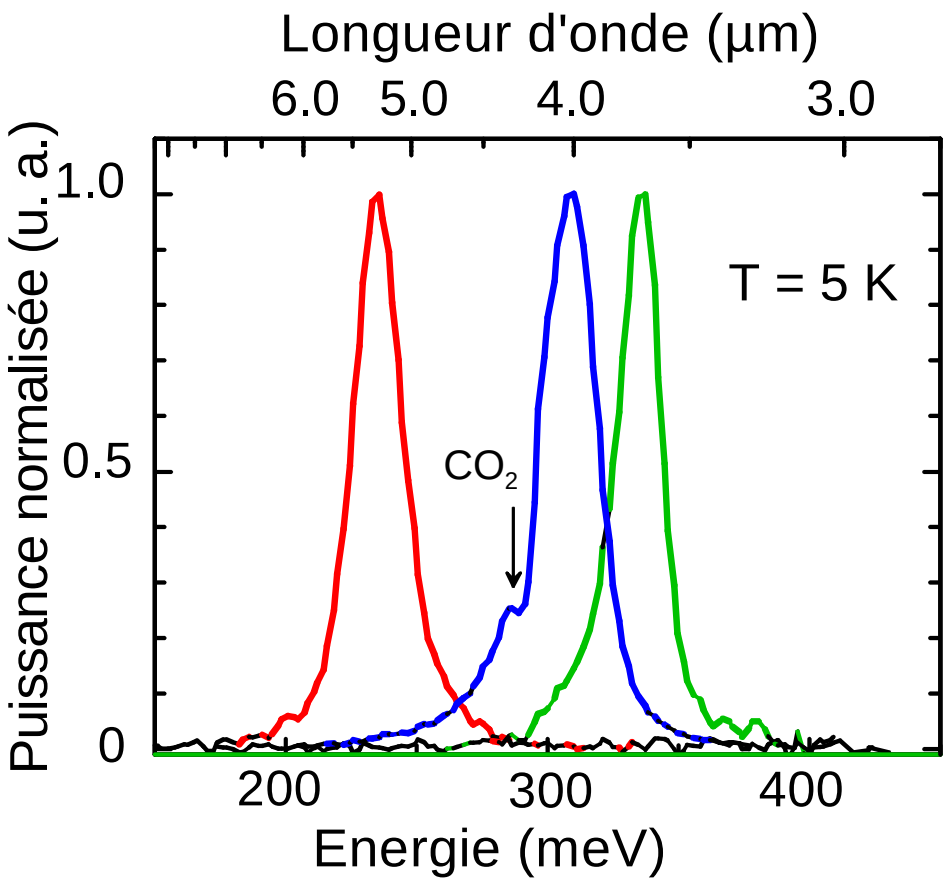


Figure 5.16 : Spectres d'électroluminescence à 5K des échantillons correspondant aux dessins à 3,6 µm, 4,3 µm et 5,2 µm respectivement. La flèche marque la position de l'absorption du CO_2. La largeur à mi-hauteur des pics d'électroluminescence varie de 20 meV à 25 meV d'après référence [15].

La longueur d'onde d'émission de ces trois échantillons est respectivement de 3,7 µm, 4,0 µm, et 5,3 µm. Notons que la raie d'absorption du CO_2 gêne le pointé du pic à 4,0 µm. L'accord entre les valeurs expérimentales et simulées de la transition $E_3 \rightarrow E_2$ est très bon, et constitue une preuve de la maîtrise de la croissance et du dessin des structures à cascade quantique basées sur les matériaux InAs/AlSb. L'électroluminescence de ces trois échantillons est obtenue jusqu'à température ambiante.

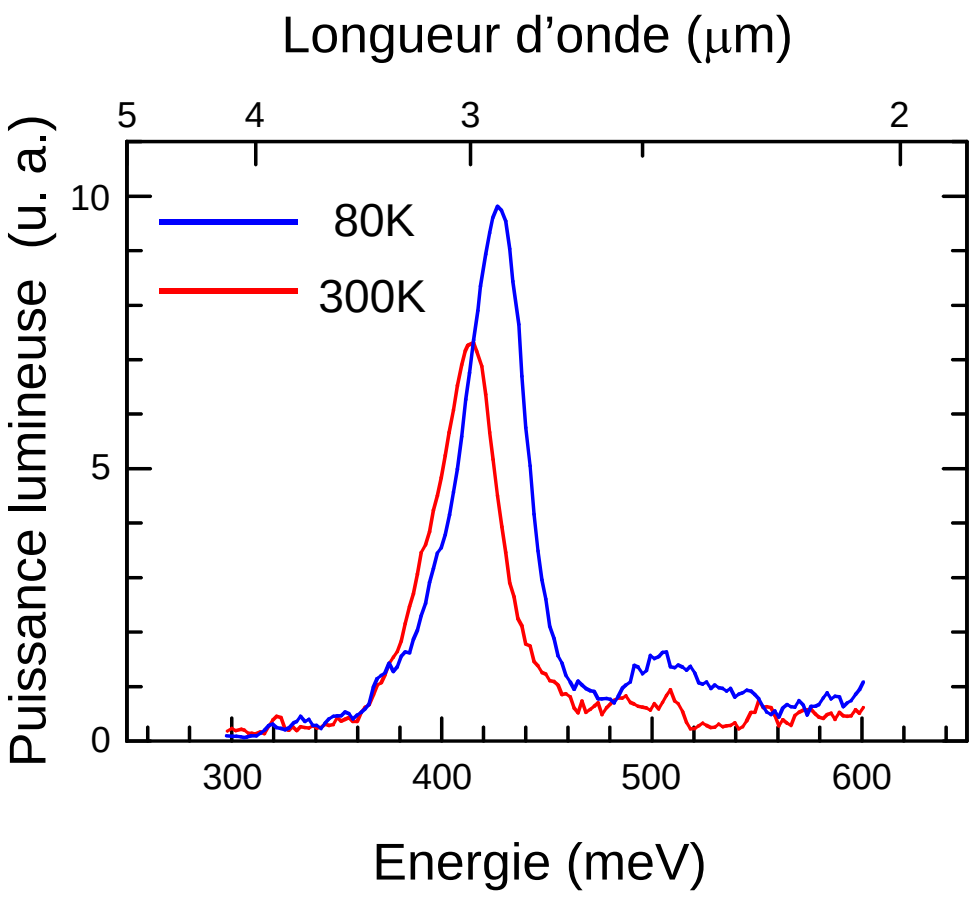


Figure 5.17 : Spectres d'électroluminescence d'un échantillon émettant autour de 3 µm à 80K et 300K.

On observe sur la figure 5.17 que le pic d'électroluminescence correspondant à la transition E_{32} se décale de 15 meV vers les basses énergies lorsque la température augmente de 80 à 300 K. Ce décalage est dû à un effet Stark dans les puits quantiques de la région active, la tension appliquée aux bornes du composant à haute température étant inférieure à celle appliquée à basse température.

Nous constatons sur les figures 5.16 et 5.17 que ces SECQ permettent de couvrir complètement la fenêtre atmosphérique 3-5 µm. L'étape suivante pour l'obtention de lasers fonctionnant dans la gamme 3-5 µm est alors la réalisation de guides d'onde de bonne qualité sur ce type de structures.

Du point de vue de la croissance cristalline, le choix du matériau permettant de réaliser les guides d'onde doit satisfaire les deux conditions suivantes : l'épaisseur critique de la structure entière ne doit pas être dépassée, et le guide d'onde doit avoir de faibles pertes optiques, tout en permettant un bon transport des porteurs. Les guides d'onde $Al_{0.9}Ga_{0.1}AsSb$:Te ont déjà été utilisés avec succès pour les diodes laser interbandes fonctionnant dans la gamme 2-5 µm

[29]. Cependant, cet alliage quaternaire exige une procédure de calibrage très fine pour être accordé sur GaSb (cf. chapitre IV). De plus, avec une telle composition en Al, à cause de la présence de centres DX, le nombre de porteurs et la mobilité diminuent de façon importante pour les températures inférieures à 100K, ce qui empêche la mesure des caractérisations électro-optiques à basse température [30]. Les superréseaux AlSb/InAs:Si (20 Å/20 Å) (SR) sont utilisés comme alternative au quaternaire $Al_{0.9}Ga_{0.1}AsSb$:Te dans la réalisation des guides d'onde des lasers interbandes à cascade fonctionnant dans l'infrarouge [31]. Un des avantages de l'utilisation de ces superréseaux pour la réalisation des guides d'onde est qu'ils évitent la procédure de dopage par le Te nécessaire dans le cas des quaternaires $Al_{0.9}Ga_{0.1}AsSb$:Te (risque d'effet mémoire du Te dans la machine). L'inconvénient principal est que l'indice de réfraction de ces superréseaux est très proche de celui de la région active. Une autre difficulté est que l'on ne peut guère modifier le confinement optique car il faut conserver un rapport épaisseur InAs sur épaisseur AlSb de 1 pour conserver la compensation de contrainte sur GaSb (cf. paragraphe 3.2.1 du Chapitre III).
L'étude des différents matériaux disponibles pour la réalisation des guides d'ondes ($Al_{0,9}Ga_{0,1}AsSb$:Te, superréseaux InAs:Si/AlSb, …) nous a conduit à l'utilisation du guide d'onde plasmonique InAs. Ce guide d'onde permet un confinement optique optimisé en utilisant la résonance des plasmons de volume du matériau InAs dopé n+ pour créer le contraste d'indice. L'avantage d'un tel guide d'onde est qu'il est évidemment accordé en maille sur les substrats InAs. En revanche il est limité pour les basses longueur d'onde à ~ 4 µm [32, 33]. Les pertes de ce guide d'onde plasmonique, à température ambiante sont comprises entre 6 et 8 cm^{-1} pour la polarisation TE [34].

C'est pour ces différentes raisons que nous nous sommes finalement focalisés sur la réalisation de lasers à cascade quantique InAs/AlSb sur des substrats InAs. Dans le cas où le couple InAs/AlSb est épitaxié sur InAs, la ségrégation de l'In ne nous permet pas de réaliser des hétérostructures épaisses. Nous devons en fait compenser la contrainte additionnelle engendrée par la ségrégation de l'In par l'ajout d'une quantité d'AlAs à chaque période de l'hétérostructure (cf. Chapitre III paragraphe 3.2.1). Comme nous l'avons vu précédemment (cf. paragraphe 5.1.2.4), il est plus judicieux de compenser cette contrainte au niveau de l'interface InAs sur AlSb plutôt qu'à l'interface AlSb sur InAs.
Pour ce faire nous avons légèrement modifié la séquence de caches présentée à la figure 5.1 et effectué la séquence suivante (figure 5. 18), les conditions de croissance sont celles explicitées au paragraphe 5.1.1 de ce chapitre :

a) croissance de la couche d'AlSb
b) arrêt de croissance de 18 secondes
c) croissance de 1 MC d'AlAs
d) croissance de la couche d'InAs
e) stabilisation sous flux d'antimoine pendant 18 s

Le schéma de la structure d'un laser à cascade quantique épitaxié sur InAs est représenté à la figure 5.19, les structures correspondant à la région active et à l'injecteur d'un LCQ sont explicitées dans la légende des figures 5.20 et 5.23.

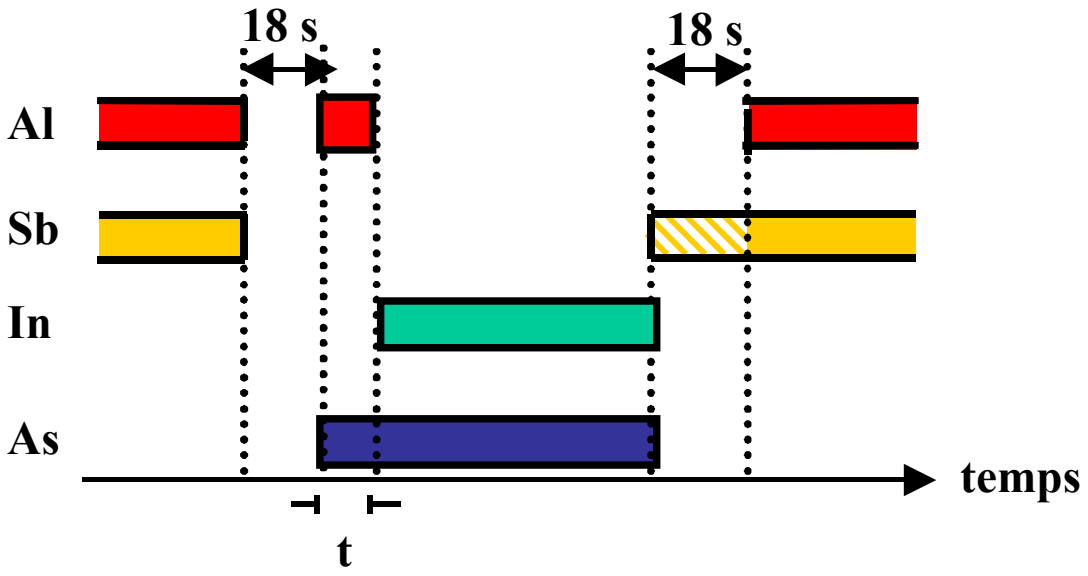


Figure 5.18 : Séquence de caches utilisée aux interfaces arséniure sur antimoniure (à gauche) et antimoniure sur arséniure (à droite) pour les hétérostructures InAs/AlSb réalisées sur InAs. La durée t (t=2,7 s) correspond au temps nécessaire à la croissance de 1 MC d'AlAs. La zone hachurée correspond à la stabilisation sous antimoine de la couche d'InAs. Les zones pleines correspondent aux flux d'éléments III et V utilisés durant la croissance des matériaux binaires InAs, AlAs et AlSb. Le sens de croissance des échantillons correspond aux temps t croissants.

Un exemple de diffractogramme HRXRD expérimental d'un tel laser à cascade quantique est présenté sur la figure 5.20. La finesse des pics satellites du diffractogramme expérimental sur l'étendue angulaire de 4 degrés témoigne de la qualité structurale de cet échantillon. L'analyse des diffractogrammes des structures électroluminescentes permet de remonter aisément à la période de l'empilement [injecteur + zone active] répété 20 fois (cf. figure 5. 20).

<table>
<tr><td colspan="2">Guide d'onde plasmonique : 1 µm
InAs:Si , n=6x10^{18}cm^{-3}</td></tr>
<tr><td colspan="2">Espaceur : 1,5 µm, InAs:Si , n=5x10^{16}cm^{-3} +</td></tr>
<tr><td>Injecteur</td><td rowspan="2">X 25</td></tr>
<tr><td>Région active</td></tr>
<tr><td colspan="2">Injecteur</td></tr>
<tr><td colspan="2">Espaceur : 1,5 µm, InAs:Si , n=5x10^{16}cm^{-3} +</td></tr>
<tr><td colspan="2">Guide d'onde plasmonique: 1 µm
InAs:Si , n=6x10^{18}cm^{-3}</td></tr>
<tr><td colspan="2">Couche tampon : 300 nm, InAs:Si , n=3x10^{18}cm^{-3}</td></tr>
<tr><td colspan="2">Substrat InAs</td></tr>
</table>

Figure 5.19 : Représentation schématique des différentes couches épitaxiées d'un laser à cascade quantique InAs/AlSb sur InAs. Les structures de la région active et de l'injecteur sont données dans les légendes des figures 5. 20 et 5.23.

Dans cet empilement, le nombre d'inconnues est trop important pour pouvoir déterminer tous les paramètres structuraux du laser, et ce même avec l'hypothèse qu'il existe une monocouche d'InSb par période distribuée aux interfaces. En effet, il faut déterminer le nombre de monocouches moléculaires n_{InAs} et n_{AlSb} des couches d'InAs et d'AlSb, mais aussi $n_{interface}$ qui correspond ici aux deux interfaces susceptibles de se former (c-à-d type InSb et AlAs) et pouvant introduire une contrainte additionnelle. Il n'est donc pas possible de déterminer tous les paramètres structuraux à partir du LCQ seul. En revanche l'ordre 0 du LCQ nous renseigne sur le fait que la contrainte d'AlAs que nous avons ajouté à l'interface n'est pas suffisante pour contrebalancer l'effet de la ségrégation d'indium. En effet, le paramètre moyen de l'empilement InAs/AlSb de la structure se trouve aux petits angles, ce qui correspond à une contrainte compressive (de type InSb), le désaccord de maille correspondant étant $|\varepsilon| = 4.10^{-3}$.

Le premier laser à cascade quantique utilisant un guide d'onde InAs a été réalisé, dans le cadre d'un projet commun entre le CEM2 et Thales, pour émettre à une longueur d'onde supérieure à la fenêtre 3-5 µm visée [35]. Dans ce cas, les niveaux d'énergies sont moins profonds et donc moins sensibles aux paramètres des simulations qui sont nécessaires aux

calculs de la structure de bande de conduction. Ce laser a fonctionné en mode pulsé autour de 6,7 µm avec une densité de courant de seuil de 5 kA/cm^2 à 90 K [35], la température maximum de fonctionnement était de 220 K. L'étude de ce laser à 6,7 µm nous a permis d'ajuster les paramètres à inclure dans les simulations.

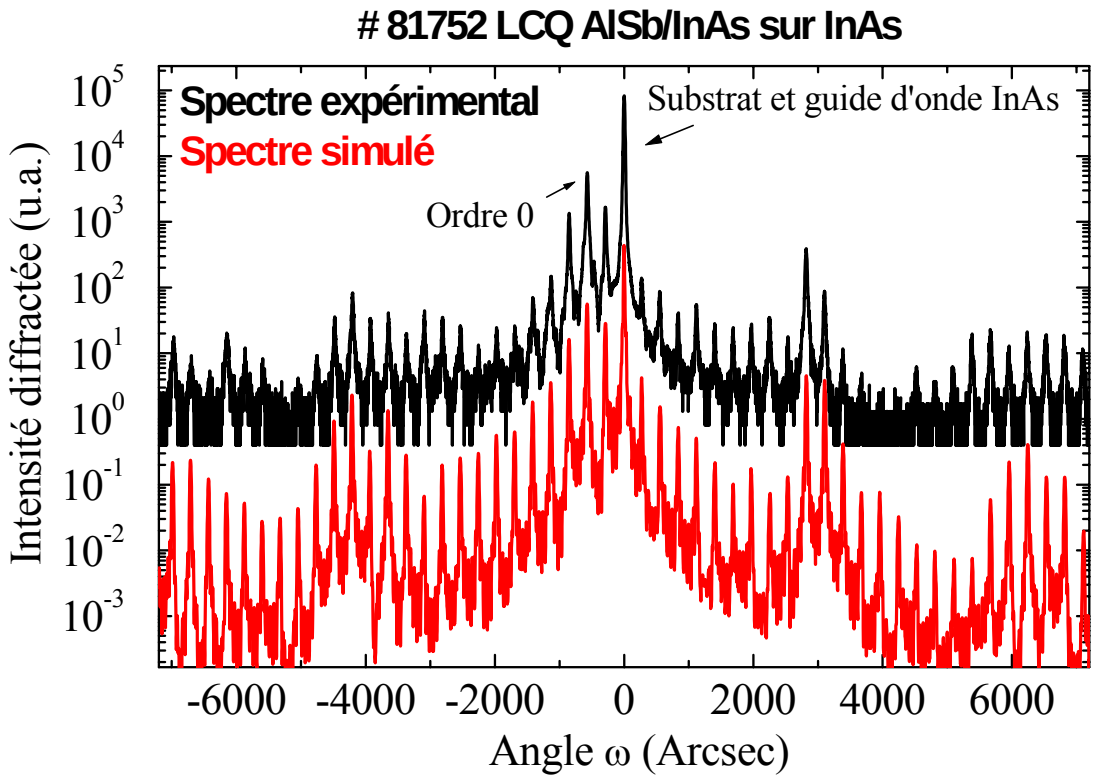


Figure 5.20 : Diffractogrammes expérimental (en haut) et simulé (en bas) du laser à cascade quantique émettant à 4,5 µm. La structure consiste en 20 périodes de l'empilement suivant, 30/**25**/21/**6**/55/**7**/50/**8**/48/**10**/42/**10**/40/**12**/36/**12**/32/**12**/32/**14**/30/**14**, **en Å, où les couches d'AlSb sont représentées en gras et les puits d'InAs dopés (n=5.10^{17} cm^{-3}) sont soulignés. Le désaccord de maille entre le substrat et le paramètre de maille moyen du SR est |ε| = 4.10^{-3}.**

Ensuite, nous avons épitaxié à TRT deux autres lasers (les étapes technologiques de fabrication ont été effectuées au CEM2) avec des longueurs d'onde de 5 µm et 4,5 µm et des performances similaires au laser réalisé à 6,7 µm (figures 5.21 et 5.22). Le laser fonctionnant à 5 µm possède un courant seuil de 6,1 kA/cm^2 à 90 K (figure 5.21). Pour celui émettant à 4,5 µm un courant de seuil de 4,4 kA/cm^2 est obtenu à 80 K (figure 5.22).

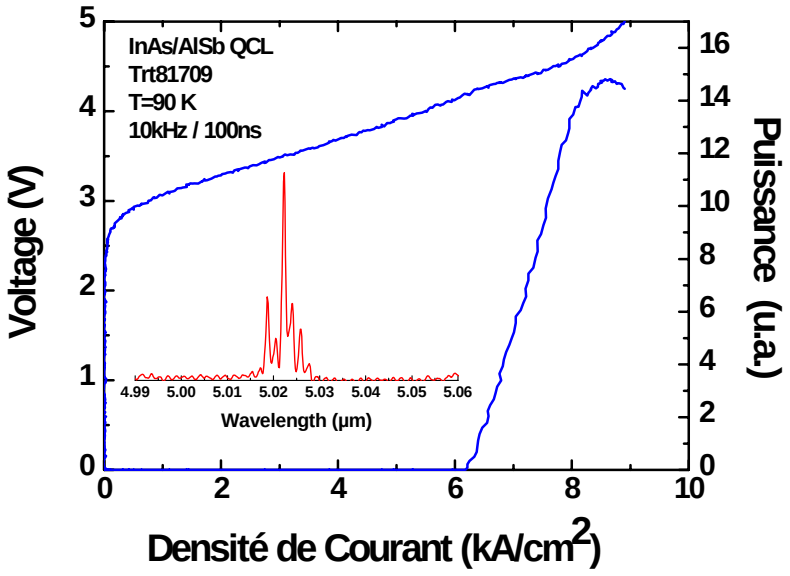


Figure 5.21 : Caractéristiques tension-courant et puissance-courant à 90 K du laser à 5,0 µm (échantillon 81719 épitaxié à Thales, processé et caractérisé au CEM2). Le spectre d'émission en insert correspond à un courant de seuil de 6,1 kA.cm^{-2} (90 K).

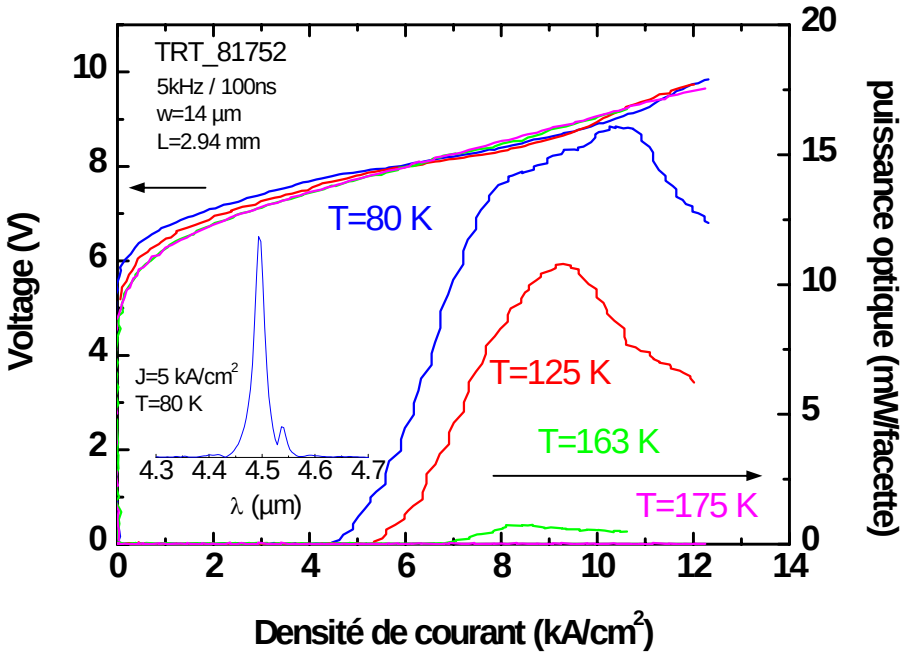


Figure 5.22 : Caractéristiques tension-courant et puissance-courant pour différentes températures du laser à 4,5 µm (échantillon 81752 épitaxié à Thales, processé et caractérisé au CEM2). Le spectre d'émission en insert correspond à un courant de seuil de 4,4 kA.cm^{-2} (80 K).

Ces LCQ ont été conçus suivant un dessin diagonal à trois puits quantiques dans la région active [16]. Ce type de schéma de cascade quantique a déjà été optimisé et fonctionne très bien dans les autres systèmes de matériaux. Cependant ce dessin conduit dans le cas du système InAs/AlSb à des performances bien en dessous de celles escomptées.

Par rapport aux autres systèmes de matériaux, les barrières d'AlSb doivent être fines pour permettre un couplage suffisant avec les puits quantiques d'InAs adjacents. Le contrôle de la forme de la barrière (épaisseur, composition) devient alors crucial pour obtenir une structure à cascade quantique proche de celle visée. Nous avons démontré dans la partie précédente (cf. paragraphe 5.1.2) qu'une ségrégation de l'In se produit pendant la croissance des interfaces InAs/AlSb. Cette ségrégation de l'In dans la barrière d'AlSb se traduit par la formation d'un alliage AlInSb désaccordé, avec une composition d'In décroissante depuis l'interface. Ce profil de composition peut alors fortement différer du profil carré visé et affecter les performances du composant. Cet effet indésirable est d'autant plus important que les épaisseurs d'AlSb sont fines.

Sur la figure 5.23, nous avons représenté la zone active du laser 81752 fonctionnant à 4,5 µm, et sur la figure 5.24, la même zone active est représentée en prenant en compte la ségrégation de l'In dans les barrières d'AlSb. Le coefficient de ségrégation choisi pour la simulation est R = 0,55 correspondant à la température de croissance des LCQ (430°C). La concentration d'indium dans les barrières d'AlSb est donnée par l'équation 5.3 (cf. paragraphe 5.1.2.3 du chapitre V) :

$$x_n = x_0(1-R)R^{n-1}$$

Notons ici que, dans notre simulation basée sur le modèle **k.p** à 9x2 bandes [15, 36], seules les barrières de la région active ont été calculées avec un profil ségrégé. Les limites de notre programme de calcul imposent cette contrainte.

On constate sur la figure 5.24 que pour les faibles épaisseurs d'AlSb, du fait de la ségrégation de l'In, la barrière n'atteint pas son maximum. Le confinement des barrières est alors différent entre le cas ségrégé et le cas non ségrégé. Les barrières ségrégées étant moins hautes que les autres, elles entraînent un confinement moins important.

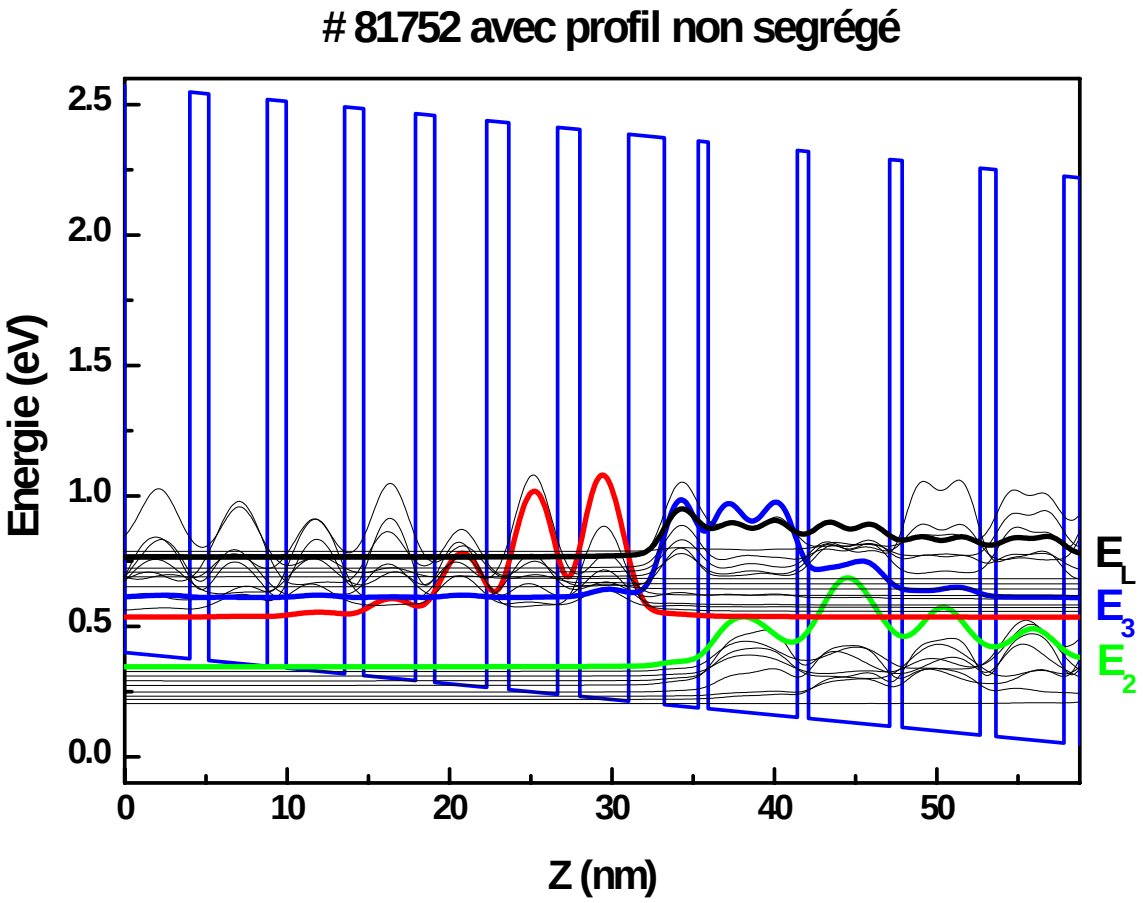


Figure 5.23 : Diagramme de bande de conduction d'une portion du laser à cascade quantique InAs/AlSb sous champ électrique (V=60 kV/cm). La structure consiste en 20 périodes de l'empilement suivant en Å, 30/**25**/21/**6**/55/**7**/50/**8**/48/**10**/42/**10**/40/**12**/36/**12**/36/**12**/32/**12**/32/**14**/30/**14, où les couches d'AlSb sont représentées en gras et les puits d'InAs dopés (n=5.10^{18} cm^{-3}) sont soulignés.**

Cette différence entre la hauteur des barrières peut mener à des comportements différents de ceux escomptés [37]. Il peut par exemple exister un courant de fuite vers les niveaux excités de l'injecteur. En effet si la ségrégation n'est pas prise en compte, la différence d'énergie entre le premier niveau excité de l'injecteur E_L et E_3 est de 179 meV contre 122 meV dans le cas ségrégé (ce qui correspond à une différence de 30% sur la position des niveaux entre les deux cas considérés ici). Il se peut alors que la ségrégation, dans le cas où les barrières d'AlSb sont faibles, favorise la fuite des porteurs vers les niveaux excités de l'injecteur. Ceci entraîne une augmentation du courant seuil et un comportement en température du laser non optimal. On peut de plus remarquer que sur la simulation de la figure 5.24 (qui prend en compte la

ségrégation) le dernier niveau de l'injecteur n'est plus aligné avec le niveau E_3, dans ce cas une tension plus forte devra être appliquer pour aligner les niveaux.

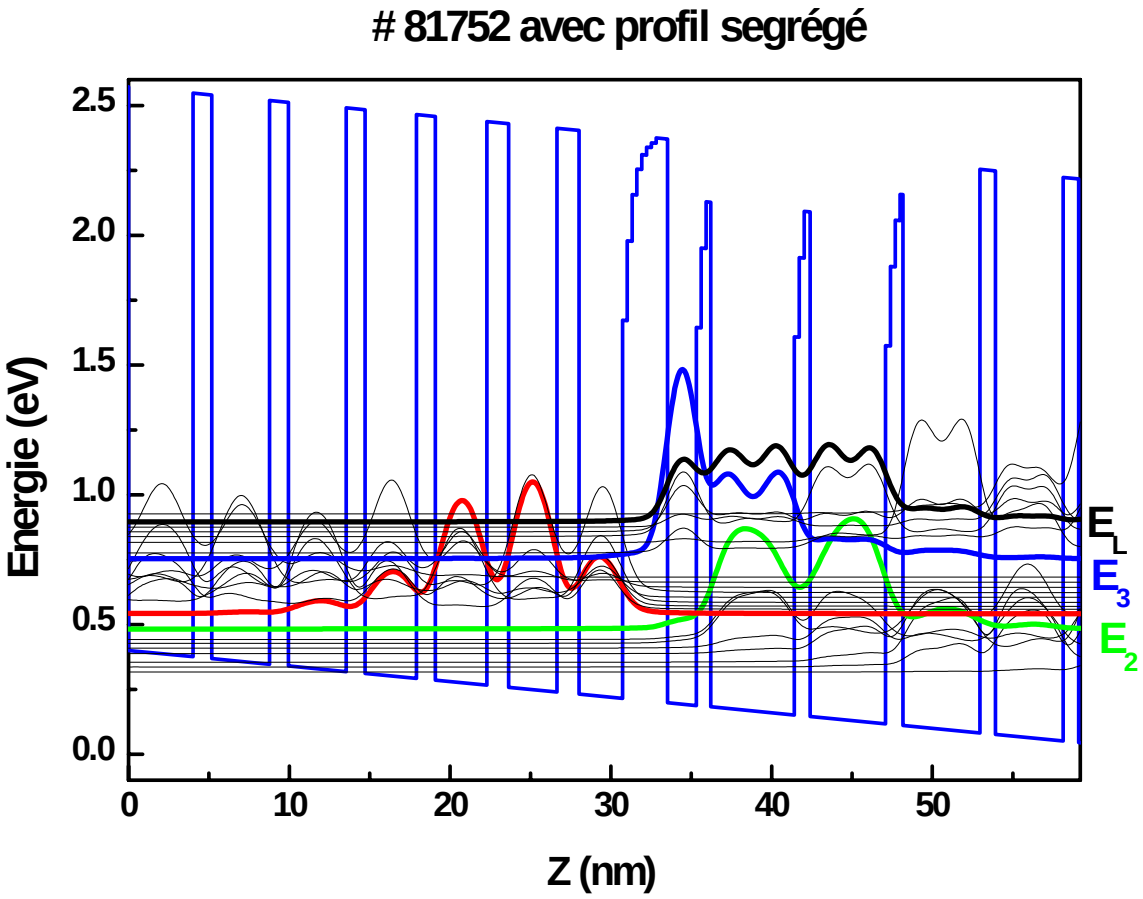


Figure 5.24 : Diagramme de bande de conduction d'une portion du laser à cascade quantique InAs/AlSb sous champ électrique (V=60 kV/cm). La structure est la même que celle étudiée à la figure 5.23, mais les barrières de la zone active sont calculées en tenant compte de la ségrégation de l'In.

En conclusion, la ségrégation de surface de l'indium joue un rôle important dans le dessin des LCQ. En effet, lorsque les barrières sont fines (de l'ordre de 2 MCs), la ségrégation modifie fortement le profil de bandes. Nous avons par exemple constaté une différence d'énergie entre les niveaux E_3 et E_2 : avec les barrières carrées E_3-E_2 = 263 meV, alors qu'avec les profils ségrégés E_3-E_2 = 271 meV. Il faut donc limiter ce phénomène, par exemple en réduisant la température de croissance ou en rendant le dessin du laser moins sensible aux fluctuations de hauteurs et d 'épaisseurs des barrières. La solution retenue est de réaliser les LCQ avec des épaisseurs de barrières plus larges. Ceci a permis d'être plus reproductible (avec aussi moins

d'effets liés au temps court d'ouverture des caches) et surtout d'obtenir des résultats plus proches de ceux escomptés.

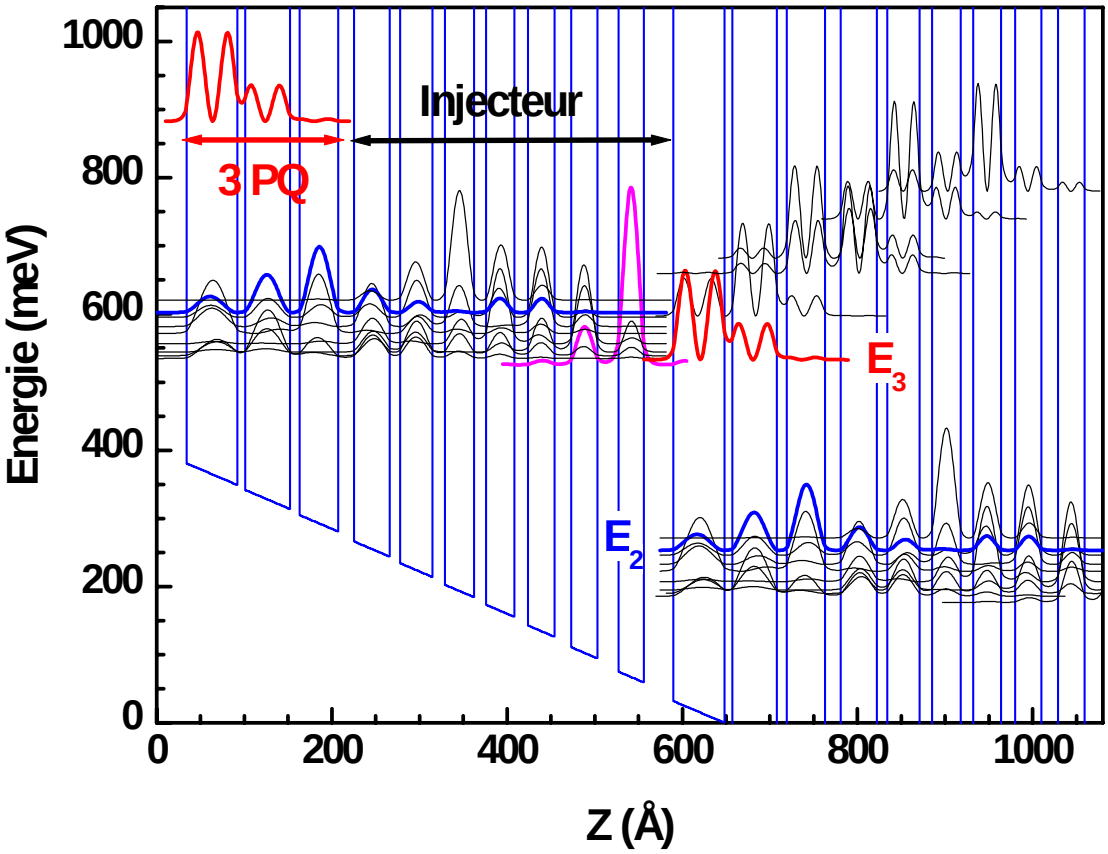
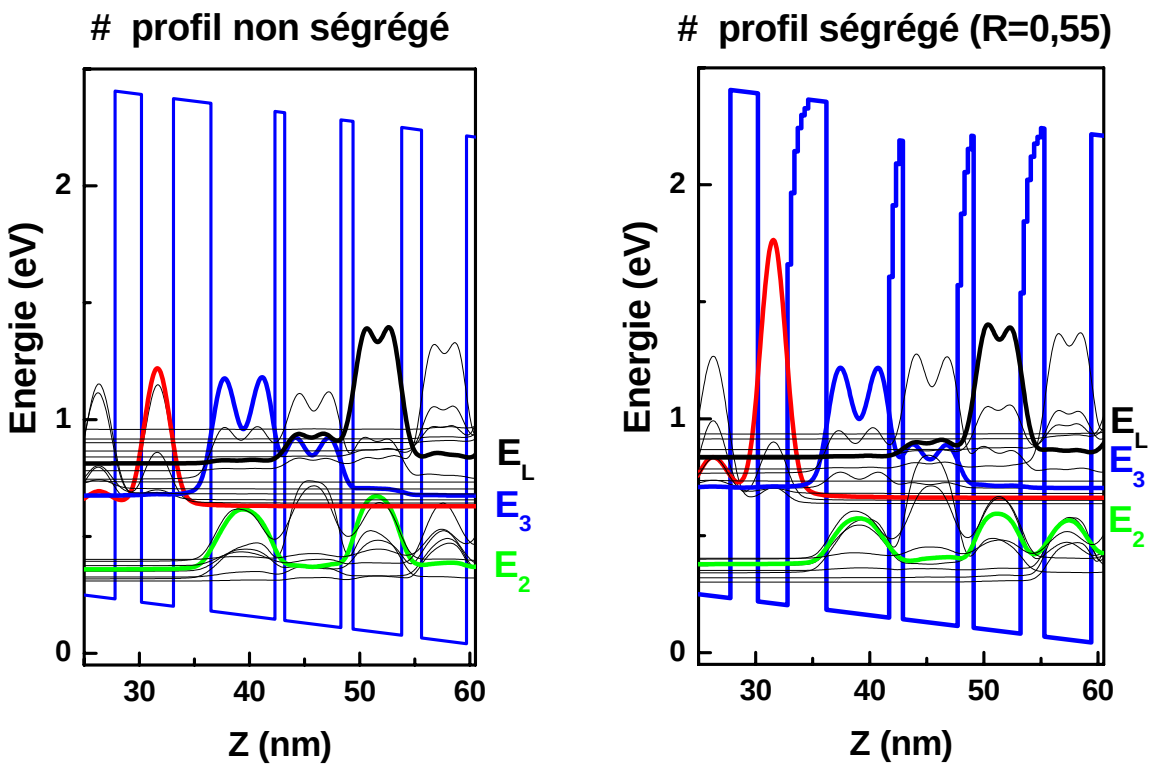


Figure 5.25 : Diagramme de bande de conduction d'une portion du laser à cascade quantique InAs/AlSb soumise à un champ électrique de 70 kV/cm. La structure consiste en 25 périodes de l'empilement suivant, en Å et à partir de la barrière d'injection 34/58/9/51/11/44/18/41/12/37/14/33/14/32/16/30/19/30/24/29, où les couches d'AlSb sont représentées en gras et les puits d'InAs dopés (n=1.10^{18} cm^{-3}) sont soulignés.

Ainsi, dans le but de surmonter l'effet inévitable de la ségrégation d'In durant la croissance, le dessin des LCQ a évolué vers un schéma utilisant une transition verticale en augmentant légèrement les barrières d'AlSb les plus fines. Dans ce dessin (figure 5.25), l'épaisseur minimale d'AlSb dans la structure est passé de 0,6 à 0,9 nm. Les simulations des diagrammes de bande de conduction dans les cas ségrégés et non ségrégés du dessin de la figure 5.25 sont représentés figures 5.26.a et 5.26.b. On remarque que dans le cas où la ségrégation n'est pas prise en compte, la différence d'énergie entre le premier niveau excité de l'injecteur E_L et E_3

est de 138 meV contre 130 meV dans le cas ségrégé (la différence sur la position des niveaux d'énergies n'est maintenant plus que de 5%). Le dessin proposé (c.a.d avec des barrières moins fines) est moins sensible aux effets de la ségrégation de l'In.



a) b)

Figure 5.26: Diagramme de bande de conduction de la zone active du laser à cascade quantique InAs/AlSb étudié à la figure 5.25 sous champ électrique (V = 60 kV/cm). La structure est calculée a) sans ségrégation d'In et b) en tenant compte de la ségrégation de l'In.

Un LCQ basé sur ce dessin a été entièrement réalisé au CEM2 et fonctionne à température ambiante avec une puissance de 50 mW à λ = 4,5 µm [38]. Quand ce laser fonctionne en mode pulsé entre 80 et 100 K, une puissance crête de 1 W est obtenue, avec une densité de courant de 1,5 kA.cm^{-2} (figure 5.27).

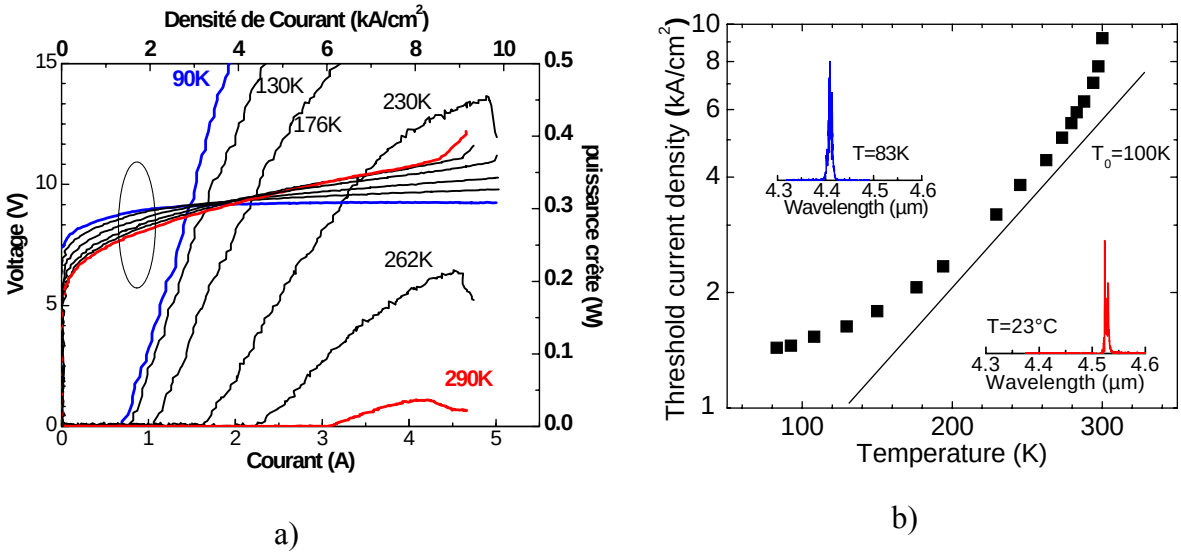


Figure 5.27: a) Caractéristiques tension-courant et puissance-courant pour différentes températures et b) densité du courant seuil en fonction de la température d'un laser de 3,18 mm de long. La droite indique la pente de la température caractéristique T_0=100K. Les spectres d'émissions en insert, correspondent aux valeurs mesurées de 1,6 kA.cm^{-2} (83 K) et 7,6 kA.cm^{-2} (23 °C) (résultats obtenus au CEM2 [38]).

5.3. SR antimoniures/arséniures pour la détection dans la fenêtre 3-5 µm : résultats

5.3.1. Superréseaux GaSb/InAs

Cette partie concerne la faisabilité de détecteurs superréseaux de type II GaSb/InAs dans la bande 3-5 µm. Les conditions de croissance des hétérostructures GaSb/InAs épitaxiées sur GaSb ainsi que les séquences de caches sont celles présentées au paragraphe 5.1.1 de ce chapitre. La structure réalisée est un superréseau GaSb/InAs avec des épaisseurs de barrières de GaSb de 3.75 nm et de puits d'InAs de 2.75 nm, la température de croissance est de 430°C. La période du superréseau est répétée 200 fois dans le but d'obtenir une absorption importante dans la fenêtre 3-5 µm, ce qui représente une épaisseur totale de 1300 nm.

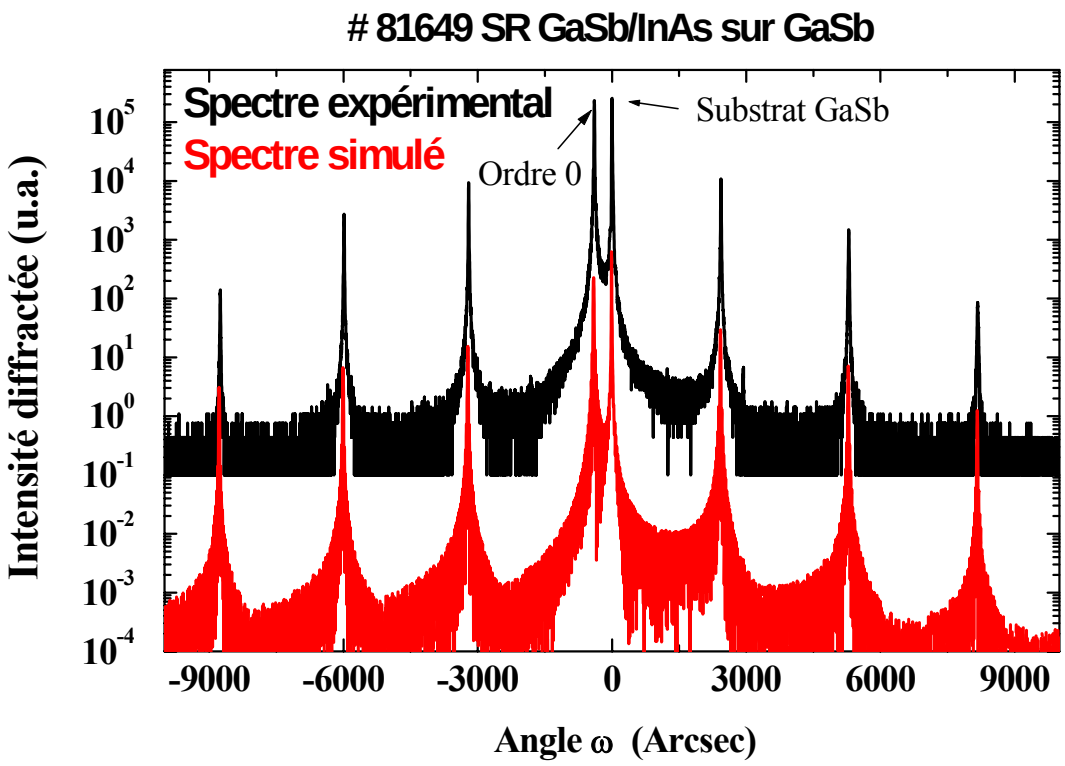


Figure 5.26 : Diffractogrammes expérimental (en haut) et simulé (en bas) d'un superréseau InA/GaSb. Les épaisseurs du puits (InAs) et de la barrière (GaSb) sont respectivement de 2,75 nm et 3,75 nm. Le spectre est simulé avec l'hypothèse qu'environ une monocouche d'In est ségrégée dans le GaSb par période (cf. texte).

Un exemple de diffractogramme HRXRD expérimental d'un superréseau GaSb/InAs est présenté sur la figure 5.28. La finesse des pics satellites du diffractogramme expérimental sur l'étendue angulaire de plus de 5 degrés témoigne de la qualité structurale de cet échantillon.

L'analyse de ce diffractogramme permet de remonter aisément à la période du superréseau. Le diffractogramme est simulé avec l'hypothèse qu'environ une monocouche d'In a ségrégé dans le GaSb, créant ainsi une contrainte équivalent à environ 1 MC d'InSb par période. Comme nous l'avons montré au chapitre III, l'ajout d'une contrainte additionnelle de type InSb permet de réduire la contrainte imposée par l'InAs.

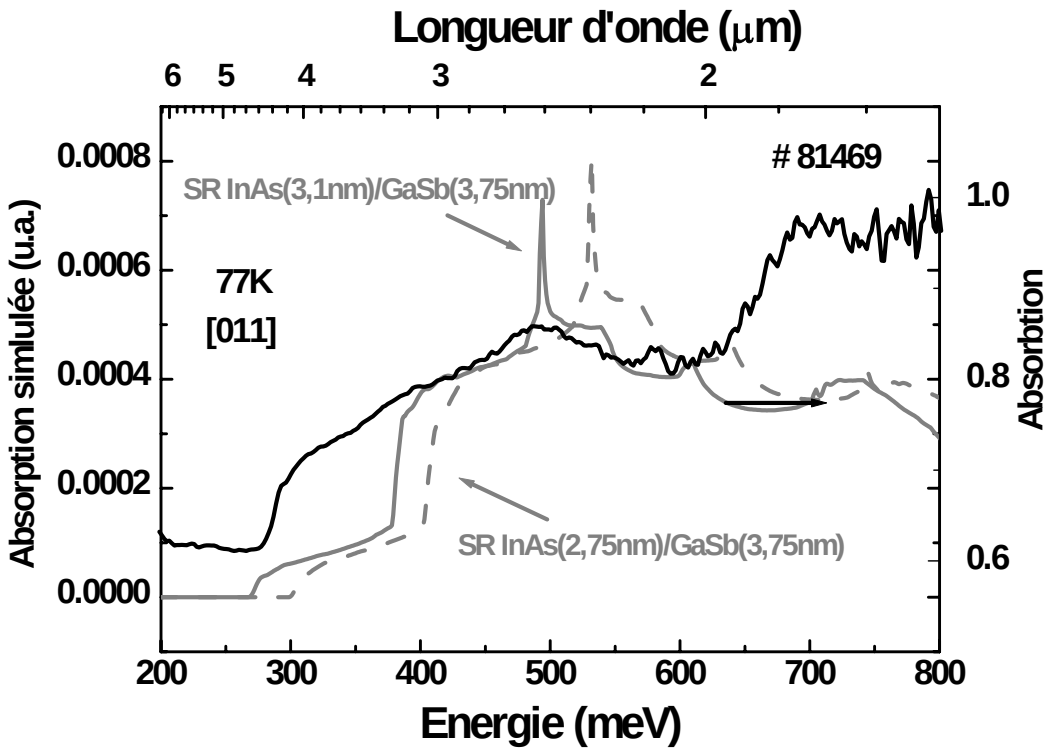


Figure 5.27 : Spectres d'absorption expérimental (courbe noire) et simulé (courbes grises), à 77 K, d'un superréseau InAs(2,75nm)/GaSb(3,75nm). La courbe grise pleine correspond à l'absorption simulée d'un SR InAs(3,1nm)/GaSb(3,75nm), la courbe grise pointillée correspond à l'absorption simulée d'un SR InAs(2,75nm)/GaSb(3,75nm).

Sur la figure 5.29 nous présentons les spectres d'absorption expérimental et simulé du superréseau GaSb/InAs discuté plus haut pour une lumière polarisée suivant la direction [011]. Les spectres expérimental (courbe noire) et simulé (courbe grise pointillée) sont en assez bon accord (du moins en ce qui concerne la longueur d'onde de coupure, dont la différence entre les deux spectres est de 20 meV).

Sur la figure 5.30, nous avons représenté la densité de probabilité de présence des électrons des trous sur les différents niveaux. A cause de l'alignement de type II entre les matériaux InAs et GaSb, les états liés électroniques sont localisés dans les couches d'InAs et les trous

sont localisés dans les couches de GaSb. Du fait du confinement peu important des barrières de GaSb, il existe un seul état lié électronique dans le puits d'InAs. Le spectre d'absorption simulé de la figure 5.29 correspond à l'absorption des transitions interbandes calculée entre le premier niveau électronique et les différents niveaux de trous.

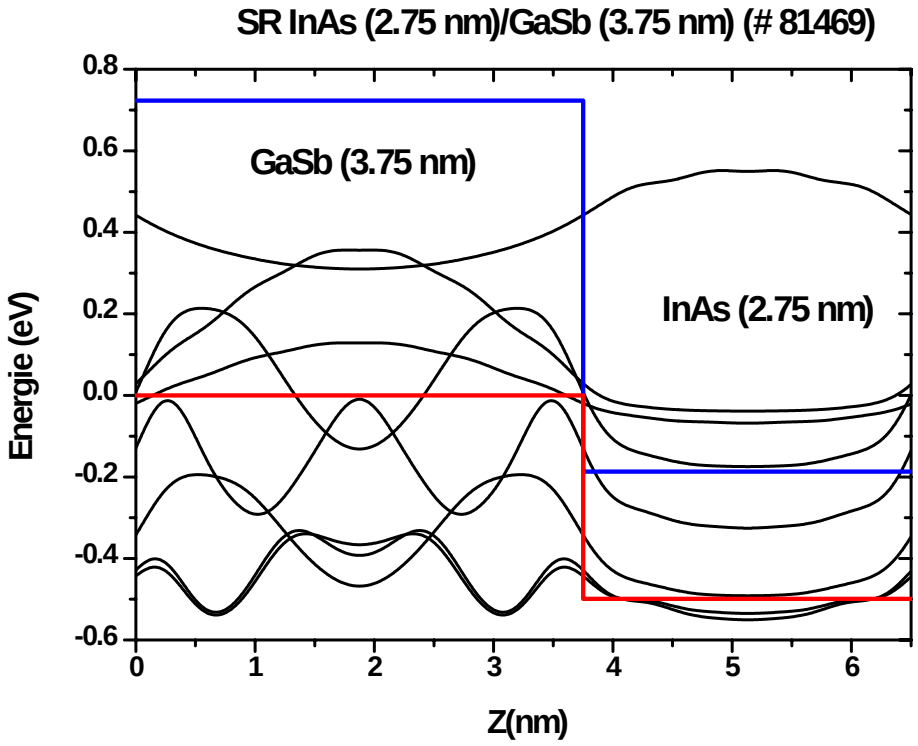


Figure 5.28 : Profil de bande de conduction et de valence des matériaux InAs et GaSb sur GaSb, et densité de probabilité de présences des électrons et des trous sur les différents niveaux (calculs réalisés pour un superréseau InAs (2,75 nm)/AlSb (3,75 nm)).

La qualité structurale des SR InAs/GaSb ainsi que les résultats d'absorption et de détection [39] montrent que les SR sont de bons candidats pour la détection en bande II. Il semble néanmoins que la réalisation de détecteurs basés sur les SR InAs/GaSb soit particulièrement sensible à la fluctuation d'épaisseur du puits InAs. En effet, sur la figure 5.29, on observe que la longueur d'onde de coupure des deux spectres d'absorption simulés (courbe grise et courbe grise pointillée) diffère de 30 meV, alors que la différence d'épaisseur d'InAs entre les deux correspond à une seule monocouche. Ceci montre bien la grande sensibilité à la fluctuation des épaisseurs des puits mais bien sûr aussi au contrôle plus ou moins bon des interfaces.

5.3.2. Structure Détectrice Interbandes à Cascade (SDIC)

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également mené une étude préliminaire sur les détecteurs interbandes à cascade. Le principe du détecteur interbandes à cascade est expliqué au paragraphe 1.5.4 du chapitre I.

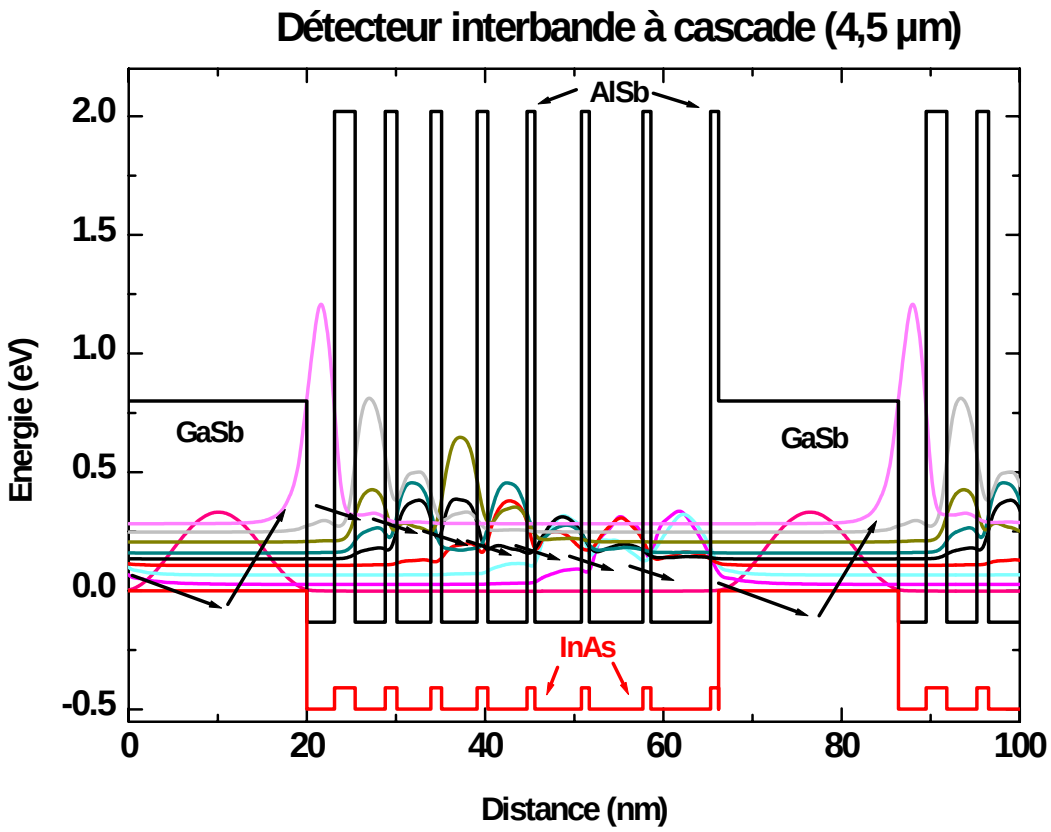


Figure 5.29 : Schéma de principe d'un détecteur interbandes à cascade. La structure réalisée à Thales est la suivante 20 période de 20 nm de GaSb, suivi de 3,1/**2,3**/3,5/**1,2**/3,8/**1,2**/4,0/**1,2**/4,4/**0,9**/5,2/**0,9**/6,0/**0,9**/6,7/ **0,9, où les couches d'AlSb sont représentées en gras.**

La structure SDIC de type GaSb/InAs/AlSb que nous avons proposée est décrite à la figure 5.31. Chaque répétition consiste en une région active où se produit une transition optique interbandes (entre le GaSb et le premier puits d'InAs) et une région à multiples puits quantiques qui permet la collection des électrons via les relaxations intersousbandes des différents puits. De cette manière les électrons retournent dans la bande de valence de la période suivante.

Les conditions de croissance du détecteur interbandes (AlSb/InAs/GaSb) épitaxié sur GaSb et les séquences de caches sont celles présentées au paragraphe 5.1.1 de ce chapitre. Au chapitre III, à la figure 3.4, nous avons comparé le dessin de cette structure au superréseau AlSb/InAs réalisé sur GaSb. Cette figure montre que la contrainte additionnelle à ajouter par période pour obtenir une hétérostructure la moins contrainte possible correspond à 1 MC d'InSb par période (Cf. paragraphe 3.2.1.1 du chapitre III). Vu que la contrainte induite par la ségrégation de l'In est la même que celle nécessaire, nous avons utilisé la procédure de caches standard aux interfaces, sans favoriser la formation d'interfaces introduisant une contrainte supplémentaire.

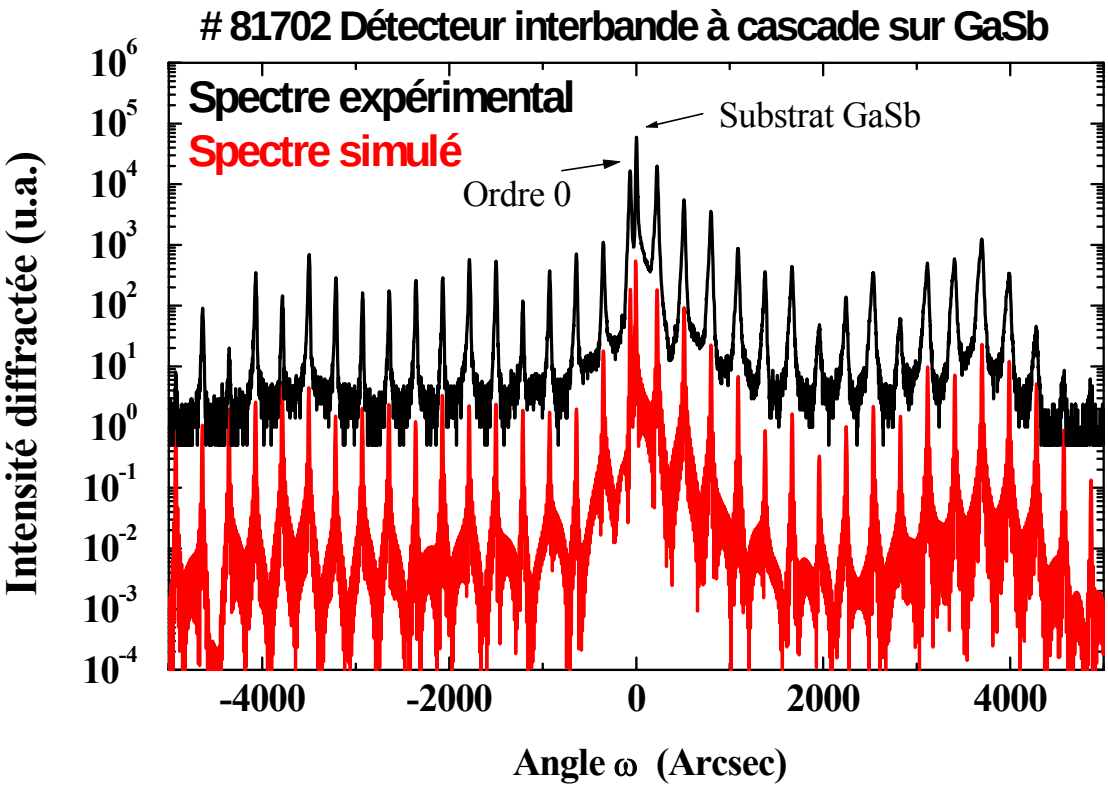


Figure 5.30 : Diffractogrammes expérimental en haut et simulé d'un détecteur interbandes à cascade GaSb/InAs/AlSb, les épaisseurs d'InAs, de GaSb et d'AlSb sont indiquées dans la légende de la figure 5.28. Le spectre est simulé avec l'hypothèse qu'une monocouche d'In est ségrégée (cf. texte).

Le diffractogramme HRXRD expérimental d'un détecteur interbandes à cascade est présenté sur la figure 5.32. Sur ce spectre expérimental, les pics satellites très fins témoignent de la qualité structurale de cet échantillon. L'analyse du diffractogramme permet de remonter

aisément à la période de la zone active GaSb/InAs/AlSb. Le désaccord de maille de $|\varepsilon|=5.10^{-4}$ indique que la structure est proche de celle escomptée. Le diffractogramme est alors simulé avec l'hypothèse qu'une monocouche d'In a ségrégé à chaque interface (Al,Ga)Sb sur InAs. Les épaisseurs des différentes couches que nous obtenons dans la simulation sont alors très proches de celles visées et le spectre simulé est en bon accord avec le spectre expérimental (figure 5.33).

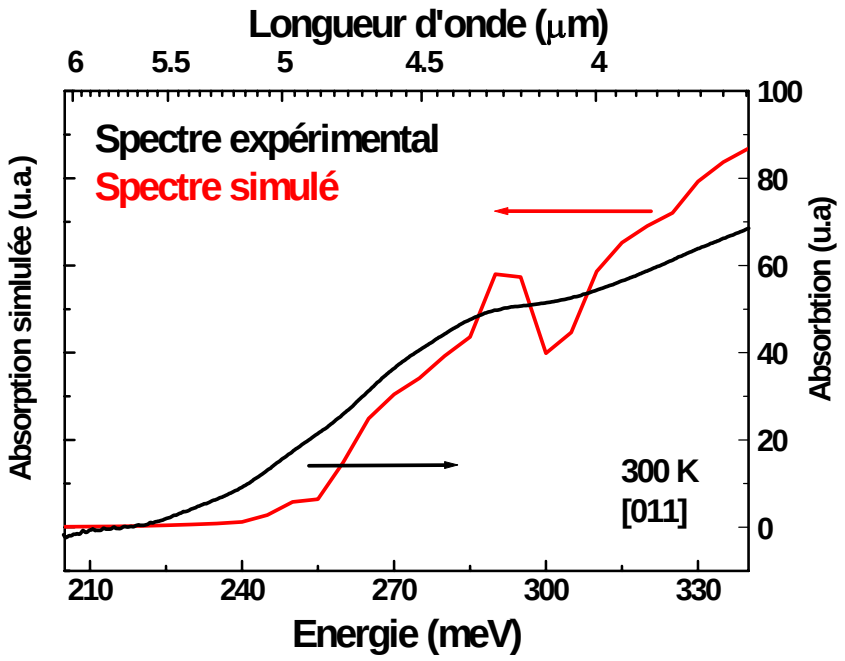


Figure 5.31 : Spectre d'absorption expérimental et simulé de l'ICD 81702.

Sur la figure 5.33 sont représentés le spectre d'absorption théorique (courbe noire) et l'absorption simulée (courbe grise) du détecteur interbandes à cascade quantique présentée à la figure 5.31. La longueur d'onde de coupure théorique de cet échantillon est située autour de 4,8 µm. L'accord entre les deux spectres est raisonnable. En revanche le fait que la longueur d'onde de coupure du spectre expérimental soit décalée vers les grandes longueurs d'onde semble indiqué que les transitions ne se produisent pas seulement avec le premier puits d'InAs mais aussi avec les suivants. Pour éviter cela il faudrait augmenter l'épaisseur de la barrière d'AlSb entre le premier puits et les suivants.

5.4. Conclusion

Ce chapitre concerne la croissance des hétérostructures (Al,Ga)Sb/In(As,Sb) en vue de la réalisation de lasers à cascade quantique sur InAs et GaSb et de détecteurs antimoniures dans la fenêtre 3-5 µm.

Dans la première partie nous avons explicité la procédure de croissance que nous avons mis au point dans le but de minimiser le mélange des éléments V aux interfaces. Nous nous sommes ensuite intéressés à la ségrégation de l'Indium dans les hétérostructures (Al,Ga)Sb/In(As,Sb). Cet effet a été étudié par différentes techniques de caractérisation (RHEED, HRTEM, et HRXRD). La ségrégation d'In engendre une contrainte additionnelle équivalente à l'introduction d'une monocouche d'InSb à chaque interface (Al,Ga)Sb sur InAs. Nous avons pris en compte cette contrainte lors de la croissance des différentes hétérostructures que nous avons réalisées.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée aux résultats obtenus sur les lasers à cascade quantiques et sur les différentes structures détectrices antimoniures proposées. Ainsi, après avoir montré la possibilité de l'émission dans la fenêtre 3-5µm sur des structures électroluminescentes à cascade quantique réalisées sur GaSb, la réalisation de guides d'onde appropriés (guide d'onde plasmonique InAs), nous a permis à obtenir des lasers à cascade émettant à 4,5 et 5 µm sur des substrat d'InAs.

Enfin, nous décrivons les résultats que nous avons obtenus sur les détecteurs à base d'antimoniures. Ces résultats confirment que les superréseaux GaSb/InAs, et les détecteurs interbandes à cascade GaSb/InAs/AlSb sont de bons candidats pour la détection dans la bande II.

Références :

1. R. Arès, C. A. Tran and S. P. Watkins, *In situ observation of Indium segregation by reflectance difference spectroscopy in single monolayer heterostructures grown by atomic layer epitaxy.* Appl. Phys. Lett. **67**(11), p.1576 (1995).
2. J. M. Gérard, *In situ probing at the growth temperature of the surface composition of (InGa)As and (InAl)As.* Appl. Phys. Lett. **61**(17), p.2096 (1992).
3. N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux, *Monte Carlo simulation of In surface segregation during the growth of $In_xGa_{1-x}As$ on GaAs(001).* Phys. Rev. B. **53**(3), p.998 (1996).
4. R. Kaspi and K. R. Evans, *Improved compositional abruptness at the InGaAs on GaAs interface by presaturation with In during molecular beam epitaxy.* Appl. Phys. Lett. **67**(6), p.819 (1995).
5. J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, J. M. Gérard, B. Jusserand, J. Massies and F. S. Turco-Sandroff, *Surface segregation in III-V alloys.* J. Cryst. Growth. **111**, p.141 (1991).
6. K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki and R. Ito, *Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells.* Appl. Phys. Lett. **61**(5), p.557 (1992).
7. J. Nagle, J. P. Landesman, M. Larive, C. Mottet and P. Bois, *Indium surface segregation in strained GaInAs quantum wells grown by MBE.* J. Cryst. Growth. **127**, p.550 (1993).
8. J. Massies, F. Turco, A. Salètes and J. P. Contour, *Experimental evidence of difference in surface and bulk compositions of $Al_xGa_{1-x}As$,$Al_xIn_{1-x}As$ and $Ga_xIn_{1-x}As$ epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy.* J. Crystal. Growth. **80**(2), p.307 (1987).
9. M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean and E. Vanelle, *Real-time investigation of In surface segregation in chemical beam epitaxy of $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ on GaAs.* Appl. Phys. Lett. **68**(25), p.3579 (1996).
10. I. Prévot, B. Vinter, X. Marcadet and J. Massies, *Real-time assessment of In surface segregation during the growth of AlSb/InAs(Sb) heterostructures.* Appl. Phys. Lett. **81**(18), p.3362 (2002).
11. M. Seta, H. Asahi, S. G. Kim, K. Asami and S. Gonda, *Gas source molecular beam epitaxy/migration enhanced epitaxy growth of InAs/AlSb superlattices.* J. Appl. Phys. **74**(8), p.5033 (1993).
12. N. Herres, F. Fuchs, J. Schmitz, K. M. Pavlov, J. Wagner, J. D. Ralston, P. Koidl, C. Gadaleta and G. Scamarcio, *Effect of interfacial bonding on the structural and vibrational properties of InAs/GaSb superlattices.* Phys. Rev. B. **53**(23), p.15688 (1996).
13. G. Tuttle, H. Kroemer and J. H. English, *Effects of interface layer sequencing on the transport properties of InAs/AlSb quantum wells: Evidence for antisite donors at the InAs/AlSb interface.* J. Appl. Phys. **67**(6), p.3032 (1990).

14. J. R. Waterman, B. V. Shanabrook, R. J. Wagner, M. J. Yang, J. L. Davis and J. P. Omaggio, *The effect of interface bond type on the structural and optical properties of GaSb/InAs superlattices.* Semicond. Sci. Technol. **8**, p.S106 (1993).
15. I. Prévot, *Croissance et caractérisation d'hétérostructures InAs/AlSb/GaSb pour la réalisation de lasers à cascade quantique*. 2001, Université Paris 6.
16. C. Becker, I. Prévot, X. Marcadet, B. Vinter and C. Sirtori, *InAs/AlSb quantum-cascade light-emitting devices in the 3-5 µm wavelength region.* Appl. Phys. Lett. **78**(8), p.1029 (2001).
17. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, F. H. Julien and L. R. Ram-Mohan, *Design and simulation of low-threshold antimonideintersubband lasers.* Appl. Phys. Lett. **73**(6), p.711 (1998).
18. R. Q. Yang, J. L. Bradshaw, J. D. Bruno, J. T. Pham and D. E. Wortman, *Power, Efficiency, and Thermal Characteristics of Type-II interband Cascade Lasers.* IEEE J. Quant. Electron. **37**, p.711 (2001).
19. H. Mosheni, M. Razeghi, G. J. Brown and Y. S. Park, *High-performance InAs/GaSb superlattice photodiodes for the very long wavelength infrared range.* Appl. Phys. Lett. **78**(15), p.2107 (2001).
20. X. Marcadet, I. Prévot, C. Becker, O. Durand and R. Bisaro, *Improved InAs/AlSb/GaSb heterostructures for quantum cascade laser applications.* Proc. SPIE. **4287**, p.23 (2001).
21. S. Martini, A. A. Quivy, T. E. Lamas, M. J. d. Silva, E. C. F. d. Silva and J. R. Leite, *Influence of indium segregation on the RHEED oscillations during the growth of InGaAs layers on a GaAs(001) surface.* J. Cryst. Growth. **251**, p.101 (2003).
22. S. Martini, A. A. Quivy, E. C. F. d. Silva and J. R. Leite, *Real-time determination of the segregation strength of indium atoms in InGaAs layers grown by molecular-beam epitaxy.* Appl. Phys. Lett. **81**(15), p.2863 (2002).
23. J. Schmitz, J. Wagner, F. Fuchs, N. Herres, P. Koidl and J. D. Ralston, *Optical and structural investigations of intermixing reactions at the interfaces of InAs/AlSb and InAs/GaSb quantum wells grown by molecular-beam epitaxy.* J. Cryst. Growth. **150**, p.858 (1995).
24. M. W. Wang, D. A. Collins, T. C. McGill, R. W. Grant and R. M. Feenstra, *Study of interfaces asymmetry in InAs-GaSb heterojunctions.* J. Vac. Sci. Technol. B. **13**(4), p.1689 (1995).
25. O. Dehaese, X. Wallart and F. Mollot, *Kinetic model of element III segregation during molecular beam epitaxy of III-III'-V semiconductor compounds.* Appl. Phys. Lett. **66**(1), p.52 (1995).
26. M. Yano, H. Yokose, Y. Iwai and M. Inoue, *Surface reaction of III-V compound semiconductors irradiated by As and Sb molecular beams.* J. Cryst. Growth. **111**, p.609 (1991).
27. C. Delamarre, J. Y. Laval, L. P. Wang, A. Dubon and G. Schiffmacher.
28. P. F. Fewster and C. J. Curling, *Composition and lattice-mismatch measurement of thin semiconductor layers by x-ray diffraction.* J. Appl. Phys. **62**(10), p.4154 (1987).

29. D. A. Yarekha, A. Vicet, A. Perona, G. Glastre, B. Fraisse, Y. Rouillard, E. M. Skouri, G. Boissier, P. Grech, A. Joullié, C. Alibert and A. N. Baranov, *High efficiency GaInSbAs/GaSb type-II quantum well continuous wave lasers.* Elec. Lett. **36**, p.537 (2000).
30. Y. Zhu, Y. Takeda and A. Sasaki, *DX-center-like traps and persistent photoconductivity in Te-doped $Al_xGa_{1-x}Sb$ on GaSb.* J. Appl. Phys. **64**(4), p.1897 (1988).
31. J. L. Bradshaw, R. Q. Yang, J. D. Bruno, J. T. Pham and D. E. Wortman, *High-efficiency interband cascade lasers with peak power exceeding 4W/facet.* Appl. Phys. Lett. **75**(16), p.2362 (1999).
32. K. Ohtani and H. Ohno, *An InAs-based intersubband quantum cascade laser.* Jpn. J. Appl. Phys. **41**, p.L1279 (2002).
33. C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, H. Page, J. Nagle, M. Beck, J. Faist and U. Oerstele, *Low-loss Al-free waveguides for unipolar Semiconductor lasers.* Appl. Phys. Lett. **75**(25), p.3911 (1999).
34. D. G. Revin, L. R. Wilson, D. A. Carder, J. W. Cockburn, M. J. Steer, M. Hopkinson, R. Airey, M. Garcia, C. Sirtori, Y. Rouillard, D. Barate and A. Vicet, *Measurement of optical losses in mid-infrared semiconductor lasers using Fabry-Pérot transmission oscillations.* J. Appl. Phys. **95**(12), p.7584 (2004).
35. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, D. A. Yarekha, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori, *InAs/AlSb quantum cascade lasers operating at 6.7 µm.* Electron. Lett. **39**(17), p.1252 (2003).
36. P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: Physics and Materials Properties*, ed. Springer-Verlag. 1996, Berlin.
37. V. Ortiz, C. Becker, H. Page and C. Sirtori, *Thermal behavior of GaAs/AlGaAs quantum-cascade lasers: effect of the Al content in the barrier layers.* J. Cryst. Growth. **251**, p.701 (2003).
38. R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia, C. Sirtori, C. Renard, D. Revin and J. Cockburn., *Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers.* Appl. Phys. Lett. **85**(2), p.167 (2004).
39. Y. Wei, A. Hood, H. Yau, V. Yazdanpanah, M. Razeghi, M. Z. Tidrow and V. Nathan, *High-performance type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes with cutoff wavelength around 7 µm.* Appl. Phys. Lett. **86**, p.091109 (2005).

Conclusion générale

Le travail que nous avons effectué dans le cadre de cette thèse concerne la réalisation de composants optoélectroniques pour les applications dans le moyen infrarouge. Après un bref état de l'art des différents dispositifs réalisables et des matériaux disponibles pour ces différentes longueurs d'onde, notre choix s'est naturellement porté sur les hétérostructures antimoniures/arséniures. En effet elles couvrent une gamme de bandes interdites bien centrée dans le moyen infrarouge et permettent d'utiliser des alignements de bande de types I, II et III, ce qui offre une très grande liberté dans l'ingénierie de bande. Les lasers à cascade quantique InAs/AlSb réalisés sur InAs, et GaInAs/AlAsSb sur InP sont ainsi très prometteurs pour l'émission entre 3 et 5 µm, avec des puissances et des températures de fonctionnement élevées. Les matériaux mixtes antimoniures/arséniures sont aussi bien adaptés à la réalisation de détecteurs. Les détecteurs InAsSb semblent en effet être des candidats sérieux pour la détection non cryogénique moyenne performance dans la bande 3-5 µm. Les superréseaux GaSb/InAs ainsi que les détecteurs interbandes à cascade réalisés à partir d'hétérostructures GaSb/InAs/AlSb semblent quant à eux être prometteurs pour la détection cryogénique haute performance en bande II.

Nous avons ensuite exposé l'ensemble des techniques permettant d'obtenir et de comprendre les structures mixtes antimoniures/arséniures et les alliages (Al,Ga)AsSb. Nous nous sommes attachés à définir des procédures fines de calibrage dans le but d'assurer la fiabilité et la reproductibilité de nos résultats. Ce travail préliminaire nous a permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la compétition d'incorporation entre les éléments V As et Sb.

Au vu de l'influence néfaste des dislocations dans le fonctionnement des composants de type lasers et détecteurs, nous avons évalué les épaisseurs critiques associées aux différents couples de matériaux nécessaires à la réalisation des composants concernés par ce travail. Nous avons de plus montré qu'il est nécessaire de prendre en compte la physico-chimie aux interfaces antimoniures/arséniures. Cette dernière peut en effet être à l'origine de contraintes additionnelles importantes. En fait, le contrôle des interfaces ou l'introduction volontaire de fines couches contraintes aux interfaces, permet de disposer d'un degré de liberté supplémentaire dans la réalisation d'hétérostructures faiblement désaccordées.

Nous avons ensuite étudié et déterminé les conditions de croissance permettant la réalisation de structures électroluminescentes à cascade quantique basées sur le système de matériaux AlAsSb/GaInAs épitaxié sur InP et des détecteurs photovoltaïques InAsSb épitaxiés sur GaSb. L'étude réalisée sur ces systèmes de matériaux nous a permis d'appréhender et de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu lorsque les éléments V (ici As et Sb) sont mis en concurrence. Un effort important a aussi été consacré à la mise au point d'une méthodologie permettant de caractériser de manière précise les hétérostructures réalisées (doubles superréseaux de calibrage). Ceci a permis de décrire plus précisément les interfaces réalisées et de permettre un contrôle *ex situ* des épaisseurs des couches individuelles mais aussi de leurs compositions. Ce contrôle est en effet indispensable pour la réalisation de lasers et de détecteurs. Nous avons, de plus, présenté un modèle thermodynamique simple rendant raisonnablement compte des résultats expérimentaux sur la compétition d'incorporation entre l'As et le Sb.

Les études développées sur l'incorporation compétitive des éléments V nous ont permis d'obtenir des résultats très prometteurs sur les diodes électroluminescentes AlAsSb/GaInAs à cascade quantique réalisées sur InP et sur les détecteurs InAsSb. En effet des structures électroluminescentes à cascade quantique émettant à 4,5 µm et 5 µm ont été obtenues. La réalisation de lasers à cascade quantique sur ces matériaux ne devrait donc pas poser de problème, notamment grâce à l'utilisation de guides d'onde InP qui ont déjà prouvé leur maturité sur d'autres systèmes de matériaux à des longueurs d'onde similaires.

En ce qui concerne les détecteurs photovoltaïques InAsSb, les derniers résultats obtenus (R_0A de 0,64 $\Omega.cm^{-2}$ à 290K), sont particulièrement encourageants pour la réalisation d'un détecteur non cryogénique bas coût et moyenne performance.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons étudié la croissance des hétérostructures (Al,Ga)Sb/In(As,Sb) pour la réalisation de lasers à cascade quantique sur InAs et GaSb et des hétérostructures détectrices dans la fenêtre atmosphérique 3-5 µm. Les structures ainsi épitaxiées ont été analysées en détail par différentes techniques de caractérisation structurale (RHEED, HRTEM, et HRXRD), ce qui a permis de mettre en évidence qu'une ségrégation de l'indium se produit dans les hétérostructures (Al,Ga)Sb/In(As,Sb), ségrégation qui engendre une contrainte additionnelle équivalente à l'introduction d'une monocouche d'InSb à chaque interface (Al,Ga)Sb sur InAs.

Avec la compréhension et la prise en compte de la ségrégation dans nos hétérostructures, nous avons pu réaliser des lasers à cascade quantique InAs/AlSb et obtenir des résultats prometteurs en ce qui concerne l'aspect détection. Grâce à l'utilisation de guides d'onde plasmoniques InAs nous avons réalisé des lasers à cascade quantique InAs/AlSb sur InAs émettant à 4,5 et 5 µm. Nos derniers résultats expérimentaux sur les structures détectrices antimoniures réalisées (superréseaux GaSb/InAs, détecteurs interbandes à cascade GaSb/InAs/AlSb) permettent de plus de conclure que les hétérostructures InAs/(Al,Ga)Sb sont également bien adaptées à la réalisation de détecteurs cryogéniques haute performance en bande II.

Listes des publications :

“Structural characterisation of Sb-based heterostructures by x-ray scattering methods”
C. Renard, O. Durand, X. Marcadet, J. Massies, and O. Parillaud, Proceeding of the E-MRS 2005 Spring Meeting, accepté pour publication dans la revue Applied Surface Science.

“Molecular beam epitaxy of (Al,Ga)AsSb alloys on InP(001) substrates”
C. Renard, X. Marcadet, J. Massies, and O. Parillaud, J. Crystal Growth 278 (1-4) (2005) 193-197

“Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers “
R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Alibert, A.N. Baranov, X. Marcadet, C. Renard, M. Garcia, C. Sirtori, D. Revin and J. Cockburn, Appl. Phys. Lett. 85(2) (2004) 167-169

“Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched $InAs_{0.91}Sb_{0.09}$ on GaSb“
J.L. Reverchon, M. Carras, G. Marre, C. Renard, V. Berger, B. Vinter, X. Marcadet, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 20 (3-4) (2004) 519-522

“Indium surface segregation in AlSb and GaSb”
C. Renard, X. Marcadet, J. Massies, I. Prévot, R. Bisaro and P. Galtier, J. Crystal Growth 259 (2003) 69-78

“Material engineering for InAs/GaSb/AlSb quantum cascade light emitting devices”
X. Marcadet, C. Becker, M. Garcia, I. Prévot, C. Renard, C. Sirtori, J. Crystal Growth 251 (2003) 723-728

“Optimisation, design and fabrication of a non-cryogenic quantum infrared detector”
B. Vinter, J.L. Reverchon, G. Marre, M. Carras, C. Renard, X. Marcadet, V. Berger, C. R. Physique 4 (2003) 1103-1108

“Coupled technique to produce two dimensional superlattices of nanoparticles”
C. Renard, C. Ricolleau, E. Fort, S. Besson, T. Gacoin and J.-P. Boilot, Appl. Phys. Lett. 80(2) (2002) 300-302

Hétérostructures antimoniures/arséniures pour les applications optoélectroniques dans le moyen infrarouge.

Les progrès réalisés au cours des trente dernières années dans les domaines de la croissance cristalline et de la technologie des semiconducteurs III-V ont permis aux composants optoélectroniques (lasers, détecteurs) fonctionnant dans la bande 0,4-1,8 µm d'être de nos jours des éléments essentiels pour les télécommunications, le stockage des données ou le domaine médical. Cependant, de nombreuses applications, comme la détection infrarouge, la spectroscopie moléculaire de polluants atmosphériques, nécessitent le développement de lasers et de détecteurs fonctionnant à plus grande longueur d'onde, notamment dans les fenêtres de transparence atmosphériques (3-5 µm et 8-12 µm). La réalisation de ces différents dispositifs est possible en utilisant les hétérostructures mixtes antimoniures/arséniures. Cependant, plusieurs difficultés sont associées à la croissance épitaxiale de ces hétérostructures (désaccords de maille entre les différents matériaux considérés, caractérisation des hétérostructures, incorporation compétitive des différents éléments V As et Sb…).

L'objet de cette thèse a consisté, dans un premier temps, à déterminer les conditions de croissance permettant la réalisation des lasers à cascade quantique basés sur le système de matériaux AlAsSb/GaInAs épitaxié sur substrat d'InP et de détecteurs photovoltaïques InAsSb épitaxiés sur substrat de GaSb. Pour ce faire, l'ensemble des paramètres intervenant dans l'incorporation concurrentielle des deux éléments V As et Sb (température, vitesse, nature de l'élément III…) a été étudié. Une procédure de détermination des épaisseurs individuelles et des compositions des hétérostructures GaInAs/AlAsSb, par diffraction de rayons X, basée sur l'utilisation d'un double superréseau a également été proposée. Ce travail a permis de mieux comprendre les phénomènes intervenant aux interfaces selon les conditions de croissance utilisées et d'obtenir ainsi un calibrage rigoureux et reproductible. Des résultats préliminaires satisfaisants ont finalement été obtenus sur les diodes électroluminescentes AlAsSb/GaInAs à cascade quantique sur InP ainsi que sur les détecteurs photovoltaïques InAsSb sur GaSb.

La seconde partie de cette thèse a consisté en l'optimisation des conditions de croissance des hétérostructures (Al,Ga)Sb/InAs épitaxiées sur substrat d'InAs et de GaSb. Dans ce système de matériaux, l'existence d'une ségrégation d'indium aux interfaces AlSb/InAs a pu être mise en évidence par différentes techniques de caractérisation (HRTEM, RHEED, HRXRD). La prise en compte de cette ségrégation a permis d'améliorer les performances des LCQs InAs/AlSb et d'atteindre le fonctionnement à température ambiante. Des résultats prometteurs ont également été obtenus pour des structures détectrices interbandes à cascade GaSb/AlSb/InAs.

Antimonide/arsenide heterostructures for optoelectronic applications in the mid infrared.

The progress made during the thirty last years in the field of crystalline growth and technology of III-V semiconductors allowed the optoelectronic components (laser, detector) functioning in the band 0,4-1,8 µm to be nowadays essential elements for telecommunications, data storage or medical field. However, many applications, like infrared detection, molecular spectroscopy of atmospheric pollutants, require the development of lasers and detectors functioning with higher wavelength, in particular in the atmospheric transparency windows (3-5 µm and 8-12 µm). The realization of these various devices is possible by using the mixed antimonide/arsenide heterostructures. However, several difficulties are associated with the epitaxial growth of these heterostructures (lattice mismatch between materials, characterization of the heterostructures, competitive incorporation of the group V elements…). The aim of this thesis consisted firstly in determining the conditions of growth allowing the realization of quantum cascade lasers based on AlAsSb/GaInAs materials grown on InP substrate and photovoltaic detectors InAsSb grown on GaSb substrate. With this intention, the whole parameters influencing the competing incorporation of the two group V elements (temperature, growth rate, nature of element III…) was studied. A procedure of determination of the individual thicknesses and compositions of the GaInAs/AlAsSb heterostructures, by X-ray diffraction, based on the use of a double superlattice was also proposed. This work made it possible to better understand the phenomena occuring at the interfaces with the growth conditions used and thus obtain a rigorous and reproducible calibration. Satisfactory preliminary results were finally obtained on the quantum cascade electroluminescent diodes AlAsSb/GaInAs on InP and on the photovoltaic detectors InAsSb on GaSb. The second part of this thesis consisted in the optimization of the growth conditions of (Al,Ga)Sb/InAs heterostructures grown on InAs and GaSb substrate. In this material system, the existence of indium segregation at the AlSb/InAs interfaces was highlighted by various techniques of characterization (HRTEM, RHEED, HRXRD). The taking into account of this segregation made it possible to improve the performances of QCLs InAs/AlSb and reach operation at ambient temperature. Promising results were also obtained for GaSb/AlSb/InAs. interband cascade detecting structures.