

T0183
1967/DI

1968-1
(043)DI

T H E S E S

présentées

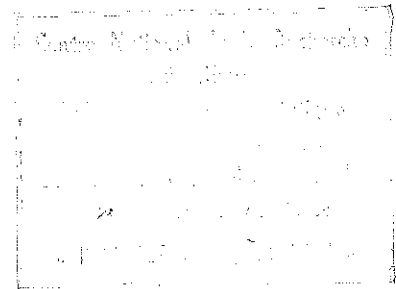
A la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble

Pour obtenir

Le Grade de Docteur-Ingénieur

Par

NGUYEN Tân Tuân-Anh
Ingénieur E.R.B.
Licencié ès-Sciences



1ère THESE - EPITAXIE DE L'ARSENIURE DE GALLIUM SUR DES
SUPPORTS DE GERMANIUM PAR LA METHODE DE
TRANSPORT EN PHASE VAPEUR.

2ème THESE - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 26 janvier 1967, devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL PRESIDENT
A. LACAZE
M. RODOT EXAMINATEURS
R. MONTMORY

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

D O Y E N : M. WEIL L. Chaire de Thermodynamique

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	PAUTHENET R.	Professeur à titre personnel
	HEILMANN R.	Chaire de Chimie	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
	KRAVITCHENKO J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	SILBER R.	Professeur à titre personnel
	CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	BARBIER J.C.	Chaire de Physique
	PARDE M.	Chaire d'Hydrologie Fluviale	KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques MPC
	BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
	CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DREYFUS B.	Professeur à titre personnel
	BESSION J.	Chaire de Chimie	KLEIN J.	Professeur à titre personnel
	FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	VAILLANT F.	Professeur à titre personnel
	KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	ARNAUD P.	Chaire de Chimie MPC
	BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
	SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARJON R.	Professeur à titre personnel
	OZENDA P.	Chaire de Botanique	BRISSENEAU P.	Professeur à titre personnel
	FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	KOFLER F. (Mme)	Professeur à titre personnel
	GALVANI O.	Professeur à titre personnel	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	MOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
	TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GIRAUD P.	Professeur sans chaire
	SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	GIDON P.	Professeur sans chaire
	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique	PERRET R.	Professeur sans chaire
	REULOS R.	Professeur à titre personnel	BARBIER M.J. (Mme)	Professeur sans chaire
	AYANT Y.	Professeur à titre personnel	SOUTIF J. (Mme)	Professeur sans chaire
	GALLISSOT F.	Professeur à titre personnel	COHEN J.	Professeur sans chaire
Mlle	LUTZ E.	Professeur à titre personnel	DEPASSEL R.	Professeur sans chaire
	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques	ANGLES D'AURIAC	Professeur sans chaire
	BOUCHEZ R.	Professeur à titre personnel	DUCROS P.	Professeur sans chaire
	LLIBOUTRY L.	Professeur à titre personnel	GASTINEL A.	Professeur sans chaire
	MICHEL R.	Chaire de Géologie et Minéralogie	GLENAT R.	Professeur sans chaire
	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie	LACAZE A.	Professeur sans chaire
	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale	BARRA J.	Professeur sans chaire
	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique	COUMES A.	Professeur sans chaire
	DEBELMAS J.	Chaire de Géologie Générale	DEGRANGE C.	Professeur sans chaire
	GERBER R.	Professeur à titre personnel	PEBAY-PEROULA	Professeur sans chaire
			PERRIAUX J.	Professeur sans chaire
			RASSAT A.	Professeur sans chaire
			ROBERT A.	Professeur sans chaire

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. NAPP-ZINN DUTTON G. MATSUSHIMA Y.

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BIAREZ J.P.	CAUQUIS G.	BONNETAIN L.
	DODU J.	BONNET G.	LAURENT P.
	HACQUES G.	BONNIER M.J.	CAUBERT J.P.
	LANCIA R.	KAHANE A.	PAYAN J.J.
Mme	KAHANE J.	DOLIQUE J.M.	Mme BERTRANDIAS F.
	POLOUJADOFF M.	BRIERE G.	FONTANGES R.
	DEPOMMIER P.	DESRE P.	LONGQUEUE J.P.
	DEPORTES C.	LAJZEROWICZ J.	NIVAT M.
Mme	BOUCHE L.	VALENTIN P.	SOHM J.C.
	SARROT-REYNAULD	BERTRANDIAS J.P.	ZADWORNY F.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. RADELLI KEYSTON J. WAKIYAMA T.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur L. Néel, Membre de l'Institut, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur R. Montmory qui a suivi et dirigé avec intérêt ce travail.

Monsieur M. Rodot, Directeur de Recherches aux Laboratoires du C.N.R.S de Bellevue et Monsieur le Professeur A. LACAZE ont bien voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma déférente gratitude.

Je remercie Monsieur B. Chakraverty pour ses conseils et ses encouragements.

Enfin, j'ai trouvé auprès de mes collègues, en particulier Messieurs J. Vuillod et J.L. Fraimbault, et du personnel technique du laboratoire une aide efficace. Je leur exprime ici toute ma sympathie.

PREMIERE THESE

EPITAXIE DE L'ARSENIURE DE GALLIUM SUR DES SUPPORTS
DE GERMANIUM PAR LA METHODE DE TRANSPORT EN PHASE VAPEUR.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - MECANISME DU TRANSPORT

- I-1 PRINCIPE
- I-2 REACTIONS CHIMIQUES DE TRANSPORT
 - I-2-1 Généralités
 - I-2-2 Données thermodynamiques
 - I-2-3 Réactions chimiques de transport avec le HCl

CHAPITRE II- MONTAGES EXPERIMENTAUX

- II-1 CONSIDERATIONS GENERALES
- II-2 PURIFICATION DES GAZ
 - II-2-1 Hydrogène
 - II-2-2 Argon
 - II-2-3 Gaz chlorhydrique
- II-3 OBTENTION DES PROFILS DE TEMPERATURES A 2 OU 3 PALIERS
 - II-3-1 Profil de température à 2 paliers
 - II-3-2 Profil de température à 3 paliers

II-4 MONTAGES EXPERIMENTAUX

II-4-1 Montages utilisant le HCl

II-4-2 Montage utilisant le AsCl_3

CHAPITRE III - PREPARATION DES SUPPORTS ET OBTENTION DES COUCHES EPITAXIALES

III-1 HETEROEPITAXIE GaAs/Ge

III-2 PREPARATION DES SUPPORTS DE GERMANIUM

III-2-1 Orientation et découpage

III-2-2 Polissage mécanique

III-2-3 Polissage chimique

III-2-4 Polissage électrolytique

III-2-5 Nettoyage des supports de germanium

III-2-6 Traitement thermique des supports sous hydrogène

III-3 DESCRIPTION DES METHODES OPERATOIRES

III-3-1 Montage à sources séparées

III-3-2 Montages à source unique

III-4 ETUDE DES DIFFERENTS PARAMETRES DETERMINANT L'EPITAXIE

III-4-1 Ensemble des paramètres

III-4-2 Valeurs optimales

CHAPITRE IV - ETUDE DES REACTIONS DANS LE MONTAGE A TRICHLORURE D'ARSENIC

IV-1 REMARQUES PRELIMINAIRES

IV-2 REACTIONS DE TRANSPORT

IV-3 VITESSES DE CROISSANCE

IV-3-1 Remarque concernant la position de l'échantillon

IV-3-2 Variation de la vitesse de dépôt avec le débit
de AsCl_3

IV-3-3 Influence de l'orientation cristallographique

CHAPITRE V - CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DEPOTS

- V-1 MORPHOLOGIE DES DEPOTS
- V-2 TAUX DE DISLOCATIONS
- V-3 ORIENTATION ET CRISTALLINITE DES DEPOTS

CHAPITRE VI- CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES DEPOTS

- VI-1 MESURES ELECTRIQUES
 - VI-1-1 Méthodes de mesure
 - VI-1-2 Résultats
 - VI-1-3 Interprétation des résultats
- VI-2 ETUDES DES HETEROJONCTIONS
 - VI-2-1 Réalisation des contacts ohmiques
 - VI-2-2 Caractéristiques statiques des hétérojonctions

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les propriétés particulièrement intéressantes de l'arséniure de gallium lui réservent une place privilégiée dans la grande famille des matériaux semi-conducteurs.

Ce composé III-V possède une largeur de bande interdite directe et élevée, une grande mobilité des électrons et une faible masse effective jointe à une constante diélectrique relativement importante. Il peut trouver d'intéressantes applications dans les domaines opto et accousto-électroniques et dans les dispositifs électriques pouvant fonctionner aux températures et fréquences plus élevées que celles qui sont habituellement supportées par le germanium et le silicium. En réalité, en dehors des utilisations pour lesquelles son rôle est irremplaçable, diodes LASER par exemple, l'arséniure de gallium n'est pratiquement pas employé dans la fabrication des dispositifs classiques comme les diodes et les transistors. Cette restriction vient en partie des difficultés technologiques plus grandes, par rapport aux éléments germanium et silicium, qu'on rencontre dans l'élaboration, le contrôle et les traitements de ce matériau.

Dans la préparation des couches minces, une évaporation thermique directe de l'arséniure de gallium ne permet pas d'obtenir des dépôts épitaxiaux. En effet, ce semi-conducteur composé est formé de deux éléments dont l'un, l'arsenic, est beaucoup plus volatil que l'autre, le gallium. Sous l'action thermique, il se dissocie à des températures très inférieures à son point de fusion. La composition de la vapeur s'écarte notablement du rapport stoechiométrique Ga : As et une conden-

sation de cette vapeur donne un dépôt riche en arsenic. Pour cette synthèse, on a recours à différentes techniques spéciales : évaporation flash, technique des trois températures, pulvérisation cathodique et transport par réactions chimiques en phase vapeur. Dans ce dernier cas, le gallium, peu volatil, est attaqué par un gaz réactif et transformé en composés plus volatils.

Nous avons utilisé la méthode chimique qui présente, par rapport aux autres procédés de fabrication, l'avantage de donner des dépôts de qualités électriques meilleures et mieux contrôlées. Sa réalisation exige des conditions particulièrement sévères de contrôle et de pureté des gaz et des produits employés. Dans le but de rechercher l'amélioration des caractéristiques électroniques et cristallographiques des dépôts de GaAs, trois montages à tubes ouverts ont été réalisés et expérimentés. Les deux premiers, l'un à sources de gallium et d'arsenic séparées, l'autre à source unique d'arséniure de gallium massif, utilisent comme agent de transport du gaz chlorhydrique. Dans le troisième montage, dont la source est constituée de gallium, le gaz réactif est de la vapeur de trichlorure d'arsenic.

Ce travail tente d'apporter une contribution à l'étude de l'obtention et des caractéristiques des couches minces d'arséniure de gallium déposées sur des supports de germanium. Son extension aux autres natures de supports est possible.

C H A P I T R E I

MECANISME DU TRANSPORT

I-1 PRINCIPE

Le transport des substances par réactions chimiques hétérogènes est connu depuis bien longtemps. Déjà en 1861, Sainte-Claire Deville (1) avait signalé les transports des oxydes SnO_2 , TiO_2 et MgO par ce phénomène. Mais la première étude détaillée et théorique de la méthode revient à H. Schäfer (2). Ce dernier a introduit le terme de réactions chimiques de transport pour désigner les réactions dans lesquelles une substance solide ou liquide A réagit sur un gaz pour ne former que des composés gazeux qui se dissocient ensuite par le mécanisme de réaction inverse, dans une autre partie du système pour redonner le corps A. La tension de vapeur de la substance A est très faible aux températures appliquées et le transport se fait chimiquement.

En plus de la réversibilité des réactions, l'existence d'un gradient de concentration est nécessaire. Ce gradient peut provenir soit des gradients de température, soit des variations des pressions partielles, soit encore des changements de l'enthalpie libre de formation de la substance aux deux endroits du système.

Considérons un tube cylindrique dont une des extrémités est portée à la température T_1 , l'autre à la température T_2 inférieure à T_1 . Plaçons un solide A(s) dans la zone T_1 et introduisons dans le tube un courant de gaz réactif B(g).

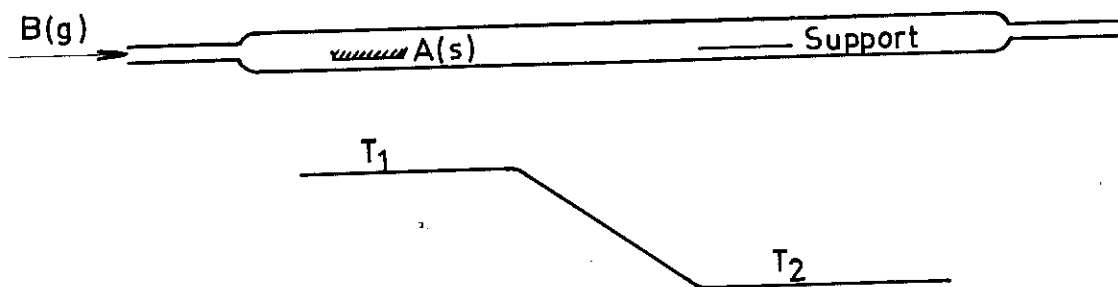
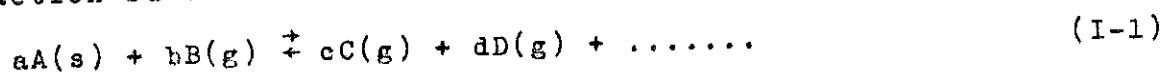


Fig: 1.

La réaction suivante va avoir lieu :



Les produits gazeux de cette réaction se déplacent vers la zone T_2 .
La constante d'équilibre de la réaction (I-1) est une fonction de la température :

$$K_1(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d \dots}{P_B^b} \quad (I-2)$$

$P_B, P_C, P_D \dots$ pressions partielles des gaz B, C, D,

Lorsque la valeur de cette constante d'équilibre à la température T_2 est inférieure à celle correspondant à la température T_1

$$K_1(T_2) < K_1(T_1)$$

dans la zone T_2 la réaction se déplace vers la gauche et du solide A(s) se dépose par le mécanisme de disproportionation. $K_1(T)$ étant reliée à la variation de l'enthalpie libre $\Delta G_1(T)$ de la réaction (I-1) par la relation bien connue

$$\Delta G_1(T) = RT \ln K_1(T) \quad (I-3)$$

R constante des gaz parfaits
= 1,986 cal deg⁻¹ mole⁻¹

la différence $\Delta G_1(T_1) - \Delta G_1(T_2)$ permet d'estimer la vitesse avec laquelle se fait le transfert de A(s). Cette variation de l'enthalpie libre peut être calculée à partir des données thermodynamiques des composants de la réaction (I-1).

D'une manière qualitative, on peut prévoir le sens de déplacement de cette réaction en appliquant le principe de Le Chatelier. D'après ce principe lorsque l'enthalpie $\Delta H_1(T)$ est positive, une augmentation de la température déplace la réaction vers la droite et une diminution de la température favorise le sens inverse, et on doit s'attendre dans ce cas à ce que le transport du solide se fasse de la zone chaude à la zone froide. Le processus est inversé lorsque $\Delta H_1(T)$ est négative. L'évolution de cet équilibre mobile peut être déterminée d'une manière plus quantitative en utilisant l'équation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{RT^2} \quad (I-4)$$

I-2 REACTIONS CHIMIQUES

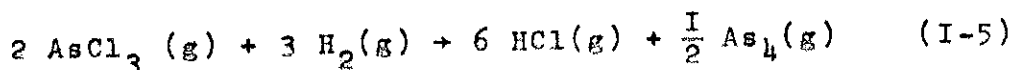
I-2-1 Généralités.

Nous n'allons considérer que les systèmes à tubes ouverts utilisés dans nos expériences. Le gaz réactif est dilué dans un courant d'hydrogène. Cette dilution permet en même temps de doser la teneur en réactif du flux total qui passe au-dessus de la source et d'opérer dans une atmosphère réductrice.

La pression totale des gaz dans le tube de réaction est égale à la pression atmosphérique. Nous supposons que la loi des gaz parfaits s'applique pour tous les échantillons gazeux. Les réactions chimiques sont étudiées entre 800°K et 1500°K qui sont des températures limites susceptibles d'être utilisées.

Le gallium, élément très peu volatil, ou l'arséniure de gallium, composé qui se dissocie facilement lorsqu'on le chauffe, est attaqué par un halogénure. Il en résulte, dans la partie chaude du tube de réaction où sont placées ces substances, la formation des halogénures de gallium volatils. Ces composés descendent ensuite un gradient de température et se décomposent, dans la zone de température plus basse, par le mécanisme de disproportionnement pour redonner du gallium.

L'arsenic est vaporisé thermiquement, soit à partir d'une source séparée d'arsenic, soit à partir de la dissociation de l'arséniure de gallium, dans les montages à 2 sources séparées et à une source utilisant le HCl anhydre comme agent de transport. Dans le montage à trichlorure d'arsenic il provient de la dissociation de ce composé gazeux qui est instable à température élevée et se combine avec l'hydrogène (3) dans la partie chaude du tube de réaction suivant la réaction :



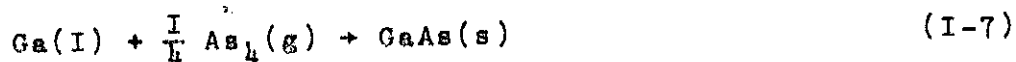
Dans les conditions de température et de pression définies ci-dessus la vapeur d'arsenic est formée principalement de molécules de As_4

Les formes As_2 et As n'existent que lorsque la pression totale du système est faible ou aux températures beaucoup plus élevées (4) :



$$\Delta H_{298} = 35,7 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

Dans le deuxième palier de température les atomes de Ga se combinent avec de la vapeur d'arsenic présente pour former du GaAs suivant la relation :



L'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de cette réaction en fonction de la température peuvent être calculées en partant des données thermodynamiques citées dans le paragraphe suivant :

$$\begin{aligned} \Delta H_7(T) &= 0,4 T - 28.000 \\ \Delta S_7(T) &= 0,35 \ln T + 1,6 \cdot 10^{-3} T - 19,7 \\ \Delta G_7(T) &= 20,1 T - 0,35 T \ln T - 1,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 28.000 \end{aligned}$$

$\Delta H(T)$ en cal. mole⁻¹
 $\Delta S(T)$ en cal. deg⁻¹ mole⁻¹
 $\Delta G(T)$ en cal. mole⁻¹
 T température absolue

Par la suite, nous conserverons ces unités et ces notations.

I-2-2 Données thermodynamiques.

L'évaluation de l'enthalpie libre des réactions de transport en fonction de la température par la formule de Gibbs Helmholtz

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T) \quad (I-8)$$

nécessite la connaissance des fonctions thermodynamiques des différents composants de ces réactions. R.R. Fergusson et T. Gabor (5) ont calculé un grand nombre de ces fonctions.

Tableau I - Enthalpies et entropies calculées par R.R. Fergusson et T. Gabor

Corps	$H_T(\text{gaz})$ en cal. mole ⁻¹	$S_T(\text{gaz})$ en cal.deg ⁻¹ mole ⁻¹
GaAs	(solide) = 12,0T - 21.600	(solide) = 11,96 lnT - 53,00 + 1,6 · 10 ⁻³ T
GaCl ₃	19,2 T - 107.700	19,17 lnT - 29,3
GaCl ₃	8,9 T - 19.000	8,93 lnT + 5,2
Cl ₂	8,9 T - 2.700	8,85 lnT + 2,6
H ₂	6,5 T - 1.600	6,52 lnT - 5,3
HCl	6,3 T - 23.300	6,27 lnT + 9,9
As ₄	19,8 T + 28.300	19,84 lnT - 38,6
AsCl ₃	19,7 T - 77.700	19,72 lnT - 34,2

Les autres quantités, non citées dans la littérature, peuvent être évaluées à partir des chaleurs spécifiques Cp et des enthalpies et entropies de formation, à l'aide des formules classiques de la thermodynamique. Lorsqu'il n'y a pas de transformation dans la gamme de température considérée, on peut écrire :

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (I-9)$$

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (I-10)$$

Le cas échéant, on ajoute dans ces calculs les enthalpies et entropies de transformation et on effectue les intégrations entre les bornes déterminées par ces températures de transformation.

En utilisant les valeurs de Cp, H₂₉₈, S₂₉₈ et S_f du gallium liquide données par Hultgren et ses collaborateurs (6), on obtient :

gallium (1) $H_T = 6,65T - 650$ en cal. mole⁻¹
 $S_T = 6,65 \ln T - 23,63$ en cal. dég⁻¹ mole⁻¹

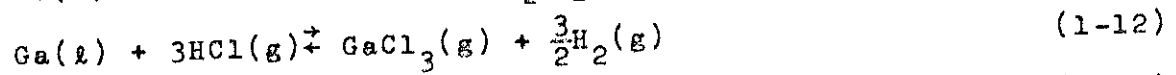
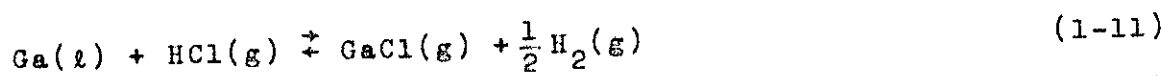
I-2-3 Réactions chimiques de transport avec le gaz chlorhydrique

Le gallium métallique ou le GaAs peut former avec le gaz chlorhydrique trois chlorures : GaCl, GaCl₂, et GaCl₃. Le GaCl₂ est instable dans le domaine de température que nous avons définie. D'après les ouvrages de chimie (7) ce composé se dissocie dès 200°C en Ga et GaCl₃.

D'autre part, suivant la température il y a prépondérance d'une forme sur l'autre ; l'existence de GaCl est favorisée aux hautes températures et celle de GaCl₃ aux températures plus basses. Cette propriété est confirmée par les résultats de l'étude des équilibres des systèmes GaCl₂ et GaAs-Cl₂ par M.A. Zuegel (8). Cet auteur a trouvé que lorsqu'on

chauffe du gallium en présence du chlore, aux environs de 400°C le rapport de la concentration molaire du gaz formé sur la concentration du chlore (Cl) introduit dans l'ampoule est légèrement supérieur à 1/3 indiquant que le gaz formé est composé principalement de trichlorure GaCl₃. Ce rapport augmente et tend vers un lorsque la température croît, la proportion du monochlorure GaCl devenant alors de plus en plus importante.

Le transport du gallium, dans ce cas, n'est donc pas régi seulement par le mécanisme de réversibilité d'une seule réaction d'équilibre. On doit tenir compte de la formation de deux chlorures volatils et de la dissociation de GaCl(g) dans la zone à température inférieure du système. L'ensemble de ces 3 équations suivantes décrit complètement ce transport.



L'enthalpie et l'enthalpie libre de ces réactions sont calculées à partir des données thermodynamiques citées dans le paragraphe précédent.

$$\begin{aligned} \Delta H_{11}(T) &= H_{\text{GaCl}(\text{g})}(T) + \frac{1}{2} H_{\text{H}_2(\text{g})}(T) - H_{\text{Ga}(\ell)}(T) - H_{\text{HCl}(\text{g})}(T) \\ &= (8,9T - 19\,000) + \frac{1}{2}(6,5T - 1\,600) - (6,65T - 650) - (6,3T - 23\,300) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{11}(T) = -0,8 T + 4.150 \text{ cal.}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{11}(T) &= S_{\text{GaCl}(g)}(T) + \frac{1}{2} S_{\text{H}_2(g)}(T) - S_{\text{Ga}(l)}(T) - S_{\text{HCl}(g)}(T) \\ &= 0,73 \ln T + 16,28 \text{ cal. deg}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta G_{11}(T) = \Delta H_{11}(T) - T \Delta S_{11}(T)$$

$$\Delta G_{11}(T) = - 17,08T + 0,73 T \ln T + 4.150 \text{ cal.}$$

On obtient de la même façon :

$$\Delta H_{12}(T) = 3,4T - 39.550 \text{ cal.}$$

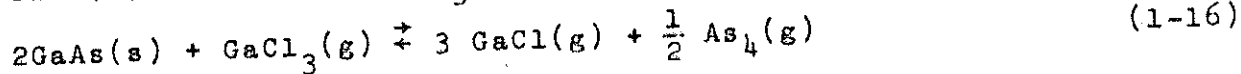
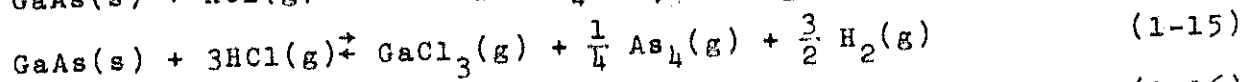
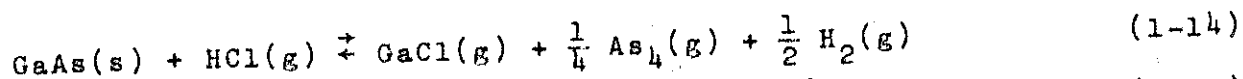
$$\Delta G_{12}(T) = 46,72 T - 3,49 T \ln T - 39.550 \text{ cal.}$$

et :

$$\Delta H_{13}(T) = - 5,8 T + 52.000$$

$$\Delta G_{13}(T) = - 97,96 T + 5,68 T \ln T + 52.000$$

Lorsque l'arséniure de gallium est utilisé à la place du gallium, les réactions sont les suivantes :



avec :

$$\Delta H_{14}(T) = - 1,2T + 32.170 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_{14}(T) = - 37,2T + 1,08T \ln T + 1,6 \times 10^{-3} \cdot T^2 + 32.170 \text{ cal.}$$

$$\Delta H_{15}(T) = 3,0T - 11.520 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_{15}(T) = 26,6T - 3,14T \ln T + 1,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 11.520 \text{ cal.}$$

$$\Delta H_{16}(T) = - 6,6 T + 108.000 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_{16}(T) = - 138,2T + 6,38T \ln T + 3,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 108.000 \text{ cal.}$$

La figure 2 donne les variations de l'enthalpie libre de ces réactions. D'après ces courbes, on voit que la formation de $\text{GaCl}_3(\text{g})$ est thermodynamiquement défavorisée dans la zone chaude où est placée la source par rapport à celle qui a lieu dans la zone froide où se fait le dépôt. Par contre le $\text{GaCl}_3(\text{g})$ formé peut attaquer rapidement la source et le transport peut s'effectuer suivant le mécanisme de réversibilité des réactions (1-13) et (1-16). Le transport du Ga ou du GaAs suivant les réactions (1-11), (1-13), (1-14) et (1-16) se fait de la zone chaude T_1 à la zone froide T_2 .

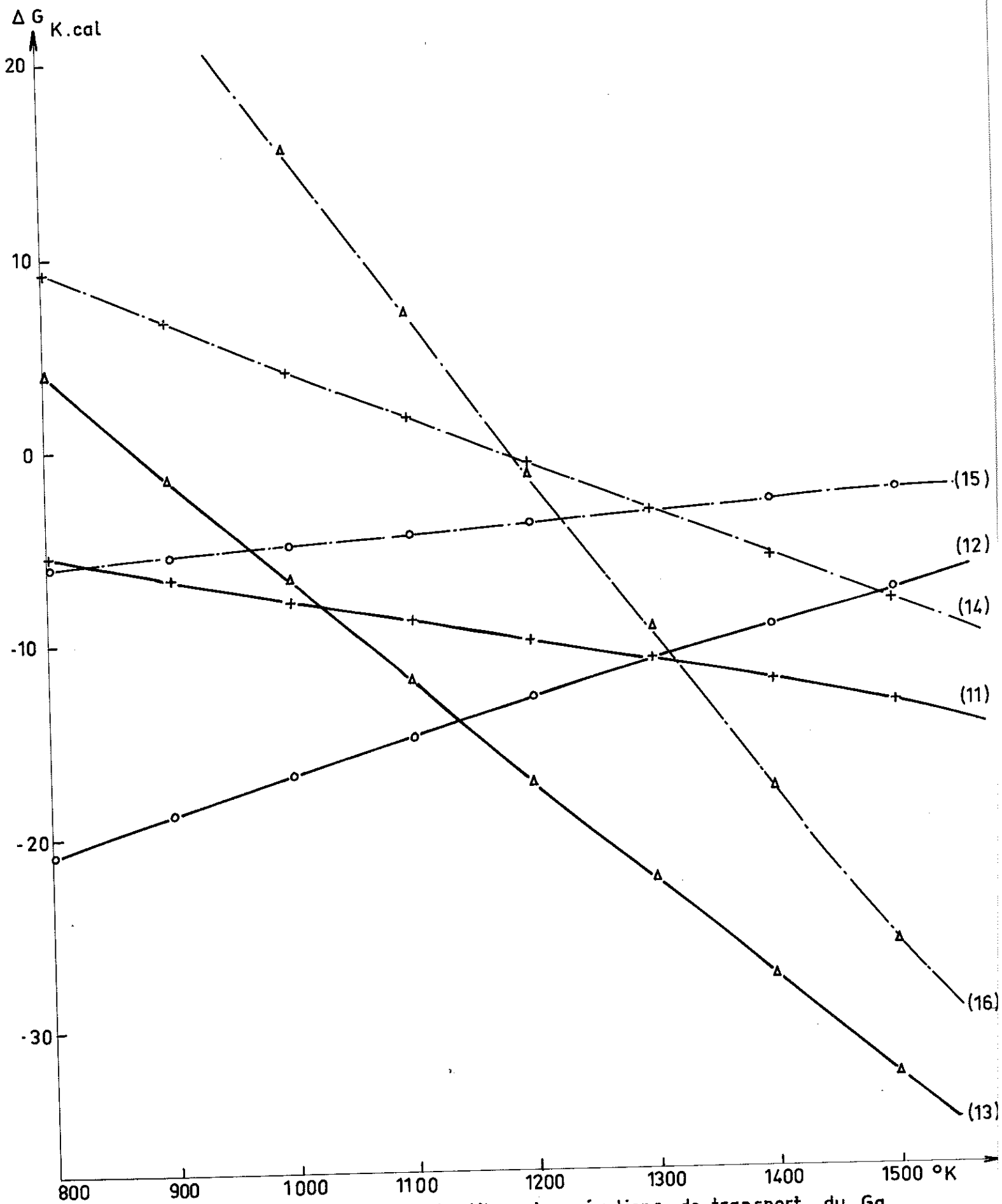


Fig: 2 . Variation de l'enthalpie libre des réactions de transport du Ga et du Ga As en fonction de la température

C H A P I T R E II

MONTAGES EXPERIMENTAUX

II-1 CONSIDERATIONS GENERALES

Nous nous sommes efforcés à réaliser des montages qui puissent, en plus des expériences de laboratoire, trouver une utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs. L'appareil doit être facilement maniable et avoir une bonne capacité de production. Les expériences doivent être reproductibles. C'est pour ces raisons que nous avons choisi les systèmes à tubes ouverts au détriment des tubes fermés qui exigent des durées d'expériences beaucoup plus longues et dont les paramètres ne sont pas facilement contrôlables. Une éventuelle étude de dopage des couches est aussi beaucoup plus facile dans le premier cas.

L'emploi des gaz corrosifs comme le gaz chlorhydrique ou toxiques comme la vapeur de trichlorure d'arsenic exige aussi certaines précautions spéciales. Une parfaite étanchéité des différents circuits est nécessaire pour éviter toute contamination par l'oxygène de l'air ou toute fuite de gaz. Les seuls matériaux utilisés sont le quartz, le verre, le téflon et l'acier inoxydable..

II-2 PURIFICATION DES GAZ

Dans la fabrication des semi-conducteurs la pureté des produits de départ est d'une importance primordiale. Outre les impuretés électriquement actives, les gaz utilisés contiennent toujours une certaine quantité d'oxygène qui peut avoir une conséquence néfaste sur la croissance des dépôts. Avant d'être envoyés dans le tube de réaction ces gaz subissent une soigneuse purification.

II-2-1 Purification de l'hydrogène

a) L'hydrogène fourni par le service de liquéfaction du laboratoire est chargé à 150 Kg dans des bouteilles en aluminium. Sa teneur en oxygène est aux alentours de 10 vpm à la sortie du mano-détendeur, cet hydrogène passe à travers une ampoule remplie d'amiante palladiée qui catalyse la transformation de l'oxygène résiduel en eau. Le train de purification comprend ensuite :

- un piège à circulation spirale remplie de tamis moléculaire et refroidi à la température de l'azote liquide. Ce tamis moléculaire agit en absorbant sélectif.

- un filtre en bourre de téflon qui retient toute poussière venant du tamis moléculaire.

- un deuxième piège à circulation spirale refroidi par l'azote liquide.

Le schéma synoptique de ce circuit est montré par la figure

3.

Un détecteur d'oxygène branché à la sortie d'un tel système de purification indique un taux d'oxygène de 1 vpm.

b) Récemment, le laboratoire a acquis un purificateur d'hydrogène ENGELHARD qui, monté par les soins de M. J.L. Fraimbault remplace actuellement le système de purification cité ci-dessus. L'élément actif de ce purificateur est un tube en alliage palladium-argent chauffé à 450°C. Seuls l'hydrogène et l'hélium diffusent à travers la paroi de ce tube, les résidus restants sont entraînés vers l'extérieur par un courant de balayage. La teneur en oxygène de l'hydrogène à l'entrée des montages descend alors à moins de 0,5vpm.

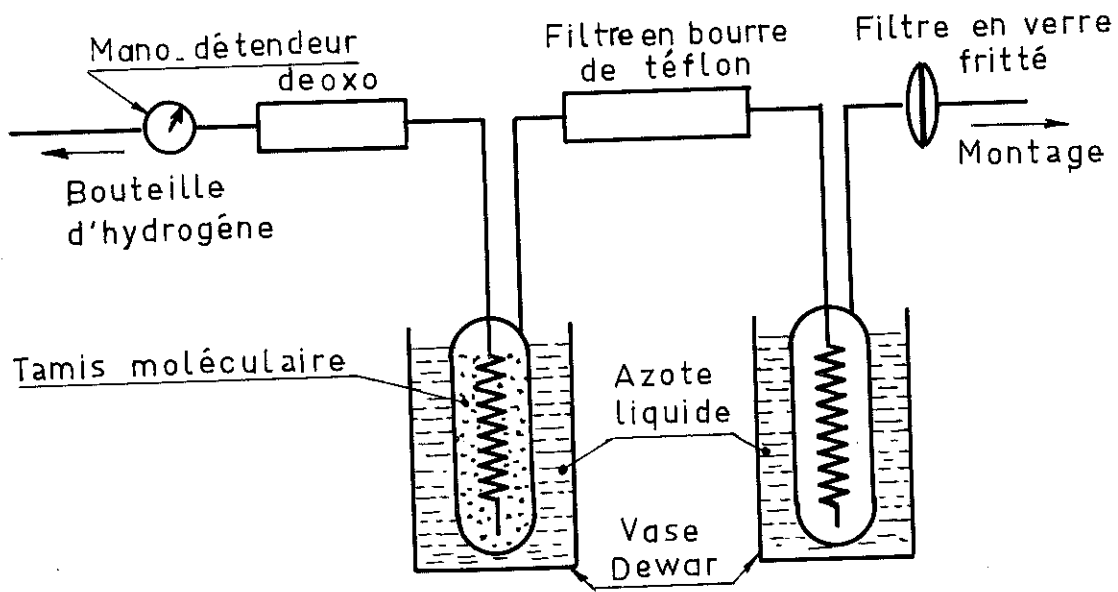


Fig: 3 Schéma synoptique du circuit de purification de l'hydrogène

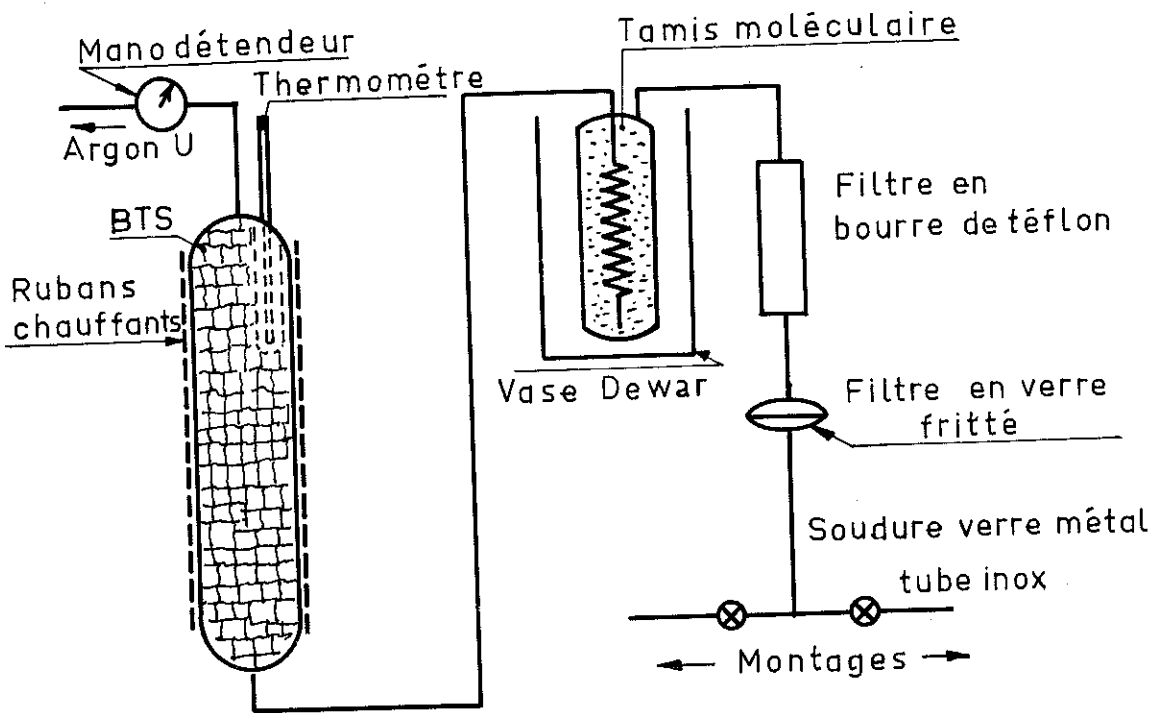


Fig: 4 Schéma synoptique du circuit de purification de l'argon

II-2-2 Purification de l'argon

L'argon est utilisé pour purger le tube de réaction et pour chasser l'hydrogène avant et après chaque expérience. Le gaz de qualité U, la plus pure livrée en bouteille de 200 Kg, contient couramment de 15 à 100 vpm de vapeur d'eau, moins de 5 vpm d'oxygène et de CO₂, d'après les analyses faites par B. Schaub et J.P. Nolin (9).

L'utilisation d'un simple piège à zéolithe ne permet pas de déoxygéner complètement l'argon. En effet, la température d'ébullition et le diamètre moléculaire de ces gaz sont très voisins, - 183°C et 2,8 Å pour l'oxygène, et - 185°C et 3,83 Å pour l'argon.

Le circuit de purification comprend :

- une ampoule en verre de diamètre 80 mm, de longueur 650 mm remplie d'un mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de manganèse, connu sous le nom commercial de BTS. Cette ampoule est chauffée à 125°C par l'intermédiaire de 5 rubans chauffants de 180 watts enroulés sur toute sa périphérie Régénéré par un courant d'azote hydrogéné, ce produit est très avide d'oxygène. La capacité de cette cellule est prévue pour fonctionner avec un débit maximal d'argon de 3000 l/h

- un piège à tamis moléculaire servant à absorber la vapeur d'eau sur laquelle le BTS n'a pas d'action. Un vase dewar protège ce piège contre les radiations des résistances chauffantes afin de maintenir sa température aux environs de 25°C. A cette température l'absorption par la zéolithe de porosité 5A, encore importante pour la vapeur d'eau, est négligeable pour l'argon.

- un filtre en bourre de téflon et un filtre en verre fritté retiennent toute poussière venant du tamis moléculaire.

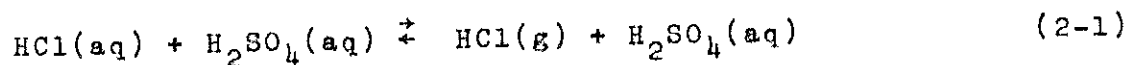
Après le passage dans ce système de purification un argon contenant 5 vpm d'oxygène à l'entrée voit cette teneur descendre à moins de 0,5 vpm à la sortie.

II-2-3 Gaz chlorhydrique

a) Le circuit de gaz chlorhydrique a subi plusieurs modifications au cours des expériences. On a d'abord utilisé du gaz chlorhydrique Péchiney livré en bouteille de 150 Kg. Ce gaz est ensuite détendu et stocké dans un réservoir en acier inox à une surpression de 1 à 2 bars. Cette faible surpression permet d'avoir un réglage plus facile des faibles débits à l'aide d'un robinet pointeau lui aussi en inox.

Le train de filtrage (fig.5) se compose de deux pièges identiques à ceux utilisés pour l'hydrogène et refroidis à -80°C dans un bain d'acétone par un serpentín dans lequel circule de l'azote liquide. Deux filtres à bourre de téflon et un filtre en verre fritté complètent cette ensemble de purification.

b) Générateur de gaz chlorhydrique. Afin d'obtenir un gaz plus pur que le gaz Péchiney, on a fabriqué un générateur qui fonctionne à partir des acides chlorhydrique et sulfurique aqueux. Dans ce dispositif (fig.6) on fait tomber goutte à goutte, par l'intermédiaire d'un tube capillaire, de l'acide chlorhydrique dans un ballon contenant de l'acide sulfurique concentré. Etant donnée sa grande affinité pour l'eau, l'acide sulfurique réagit violemment sur l'acide chlorhydrique avec libération du gaz chlorhydrique (10) suivant la réaction :



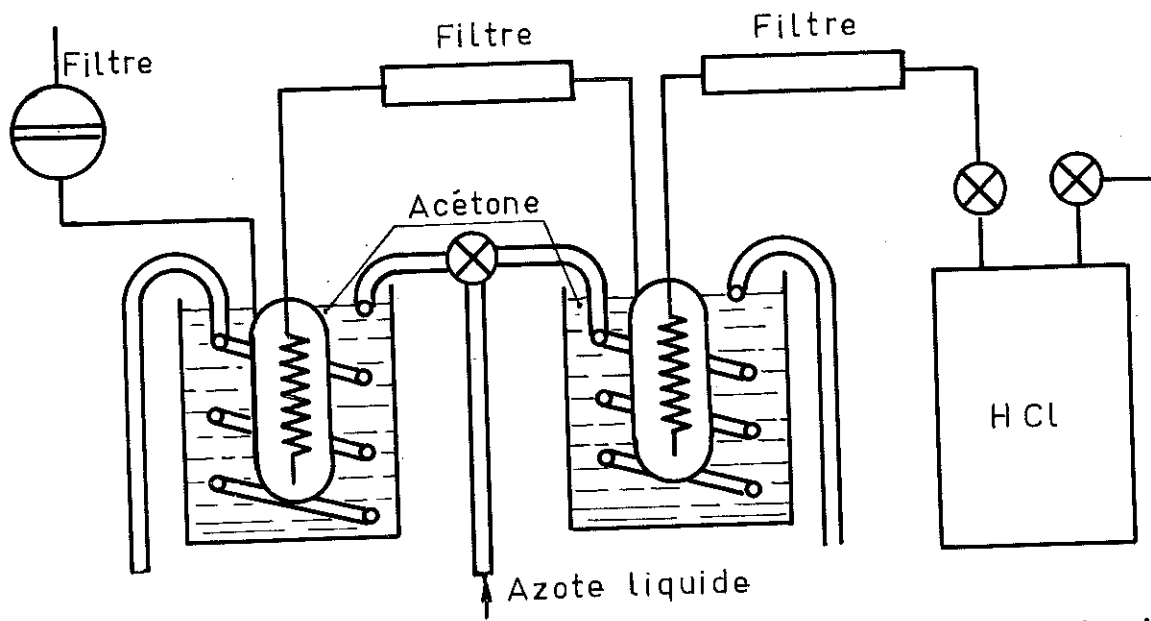


Fig:5

Schéma synoptique du circuit de purification de l'acide chlorhydrique

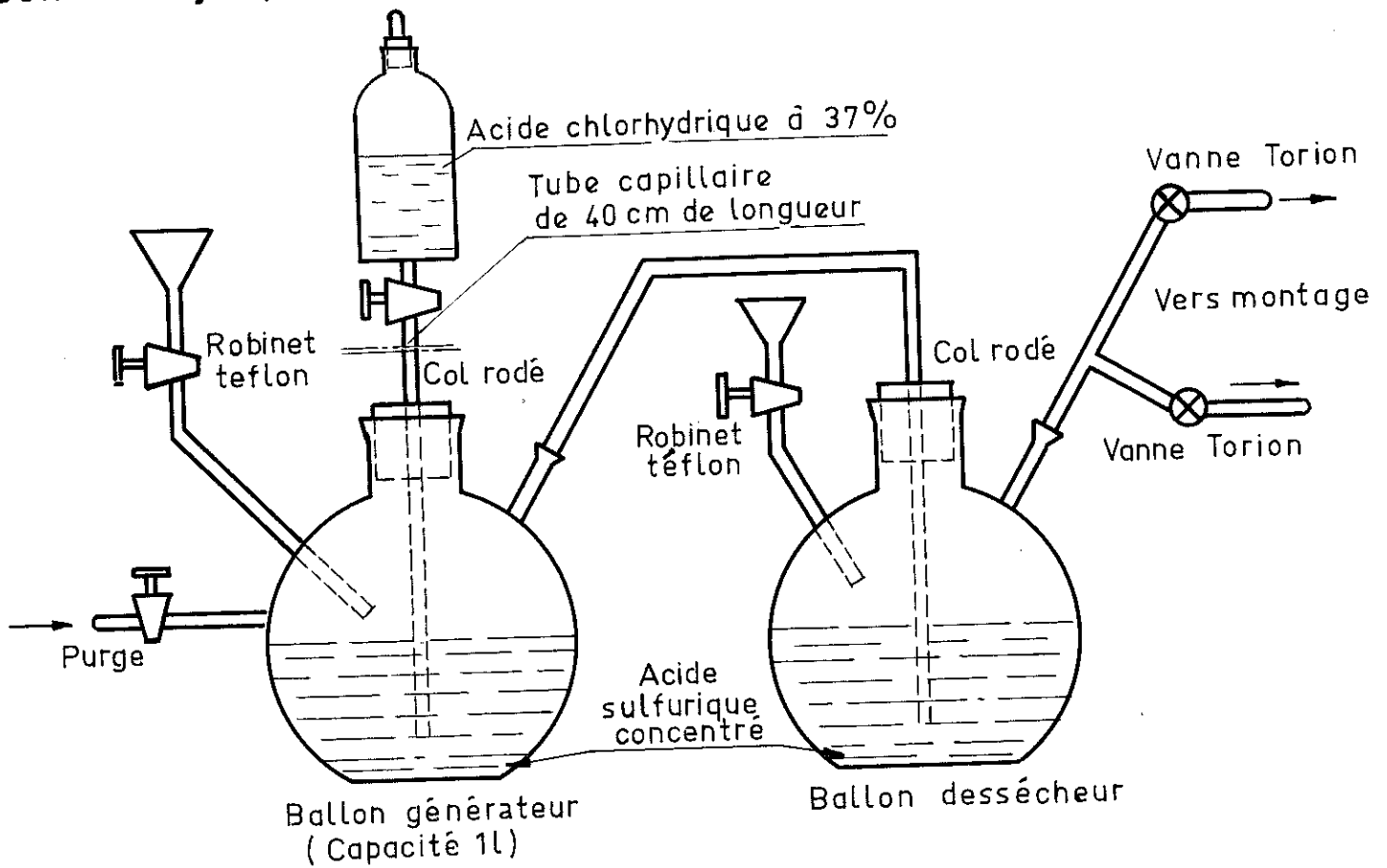


Fig:6 Générateur de gaz chlorhydrique

Ce gaz est ensuite desséché par barbotage dans un autre ballon rempli d'acide sulfurique concentré. La vitesse de génération du HCl gazeux est réglée par le débit d'acide chlorhydrique. Au cours du fonctionnement, l'acide sulfurique devient de plus en plus dilué et la réaction s'affaiblit. En pratique, on doit renouveler l'acide sulfurique à 98 % lorsqu'il a absorbé un volume égal d'acide chlorhydrique à 37 %.

c) Par la suite, on a pu se procurer du gaz chlorhydrique à pureté 99,8 % (impuretés résiduelles : 0,1 % de H₂, 0,1 % de N₂, traces de CO), fourni par la firme allemande BASF. Le circuit de distribution comporte un mano-détendeur en acier inoxydable avec membrane en téflon, construit spécialement pour le HCl gazeux par la firme américaine MATHESON. La liaison entre la bouteille de gaz et le circuit de purification est assurée par du tube en inox NSMC. Un robinet pointeau installé à la sortie du mano-détendeur et une microvalve à aiguille Mathéson à l'entrée du filtre permettent d'avoir des réglages précis des faibles débits gazeux de l'ordre de 1 - 2 cm³/mn. Une dérivation est aussi prévue pour purger tout le circuit entre deux expériences afin de minimiser les risques de corrosion par le gaz chlorhydrique.

II-3 OBTENTION DES PROFILS DE TEMPERATURE A 2 OU 3 PALIERS.

La synthèse des couches épitaxiales de GaAs nécessite des profils de température bien définis. Lorsqu'on utilise des sources de gallium et d'arsenic séparées le profil de température doit posséder 3 paliers horizontaux dans lesquels sont placés séparément l'arsenic, le gallium et le support. Lorsqu'une seule source est utilisée, cas du GaAs massif ou du transport avec le trichlorure d'arsenic comme gaz réactif, 2 seuls paliers sont nécessaires, l'un pour la source et l'autre pour le support.

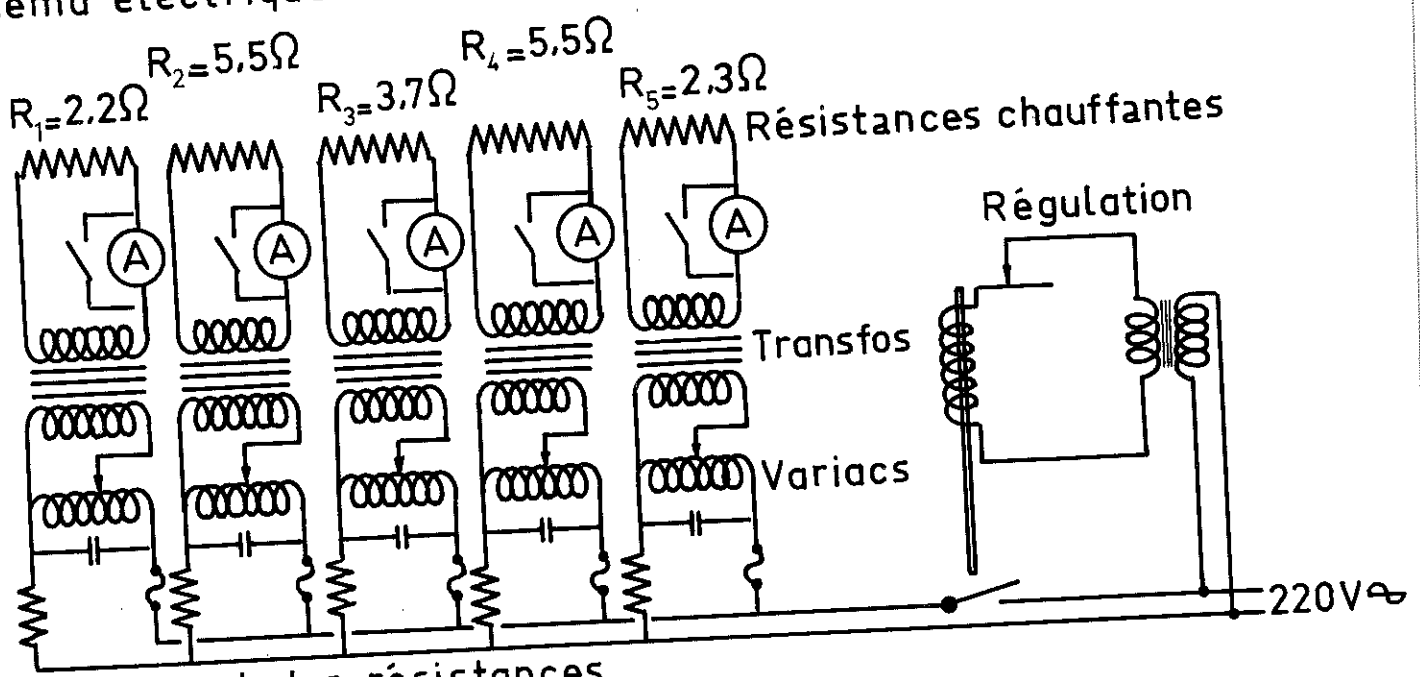
II-3-1 Profil de température à 2 paliers.

La source est placée dans la zone chaude (800 - 850°C) et le support dans la zone de température plus basse (650 - 750°C). On utilise un four ADAMEL de type T7, de puissance 2650 watts. Ce four est prévu pour fonctionner sous 220V et possède 5 résistances chauffantes de 2,2 - 5,5 - 3,7 - 5,5 et 2,3 Ω montées en série. Afin d'obtenir 2 plages de température séparées par un gradient, l'alimentation a été modifiée. Les résistances sont séparées et chacune est alimentée individuellement à partir du secteur par l'intermédiaire d'un système variac-transformateur d'intensité. On peut de cette manière faire varier la tension d'alimentation de chaque enroulement chauffant, donc la puissance rayonnée et la température locale. Un circuit RC est placé dans la partie primaire du variac pour amortir l'effet de self induction.

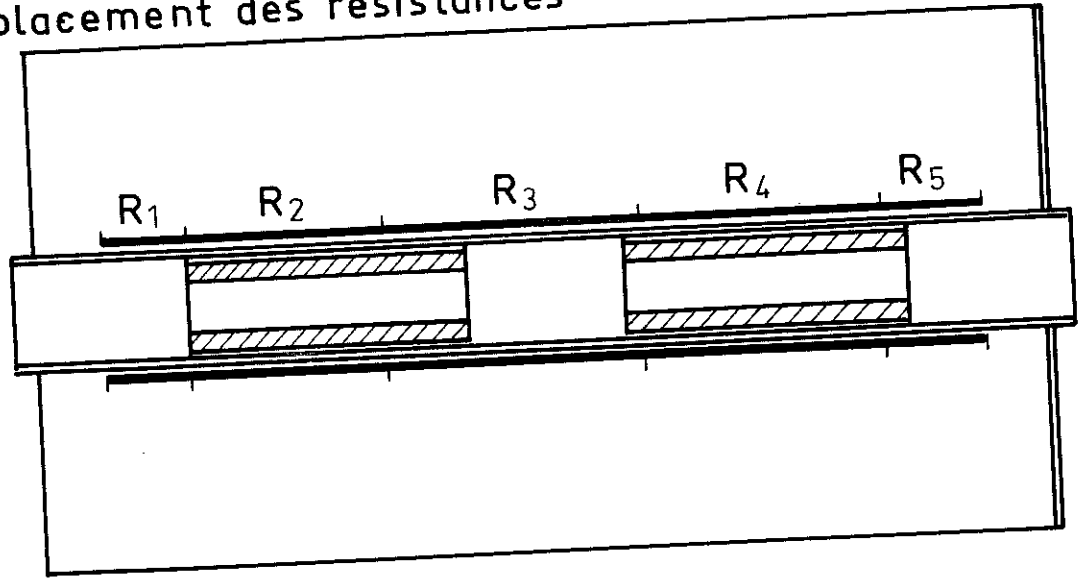
La régulation générale du four est assurée par un dispositif à fil dilatable qui actionne un relais. Ce relais coupe l'alimentation totale du four dès qu'une température moyenne préalablement affichée est atteinte. Le contact est ensuite rétabli quand la température du four devient inférieure à cette valeur.

En jouant sur cette régulation et en agissant sur l'alimentation des résistances on arrive assez facilement à obtenir des profils de température. Les valeurs des courants sont d'abord dégrossies par l'emploi des formules classiques reliant la puissance rayonnée par cm^2 et la température puis ensuite réglées aux valeurs appropriées par tâtonnements. D'autre part, deux cylindres en acier inoxydable pouvant coulisser à l'intérieur du four permettent d'améliorer la répartition thermique dans les paliers.

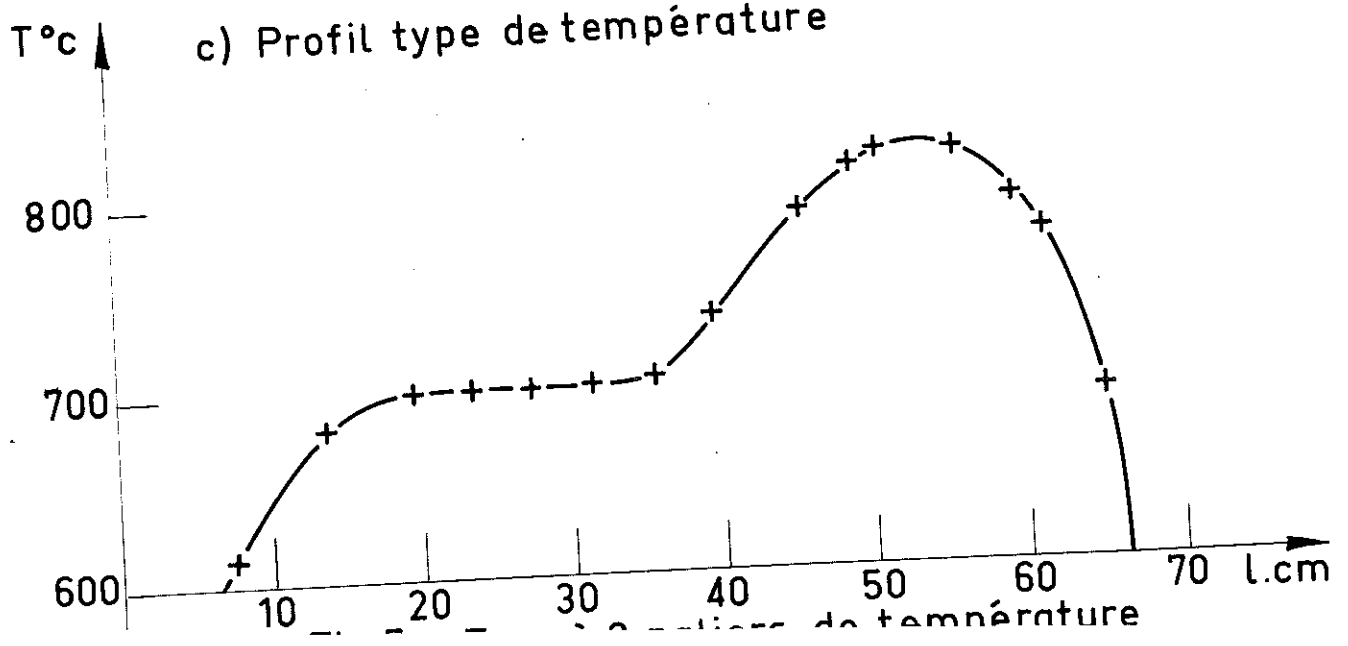
a) Schéma électrique



b) Emplacement des résistances



c) Profil type de température



Le profil classique le plus utilisé comporte une plage de 820°C située à 15 cm d'une plage de 700°C. La température à l'intérieur de ces plages est régulée à mieux que $\pm 3^\circ\text{C}$ près sur une longueur de 5 cm pour la première et de 10 cm pour la seconde. Les tensions d'alimentation sont alors les suivantes : $V_1 = 17,6 \text{ V}$; $V_2 = 38,5 \text{ V}$; $V_3 = 9 \text{ V}$; $V_4 = 55 \text{ V}$; $V_5 = 25,3 \text{ V}$, la régulation générale étant alors réglée à la division 740.

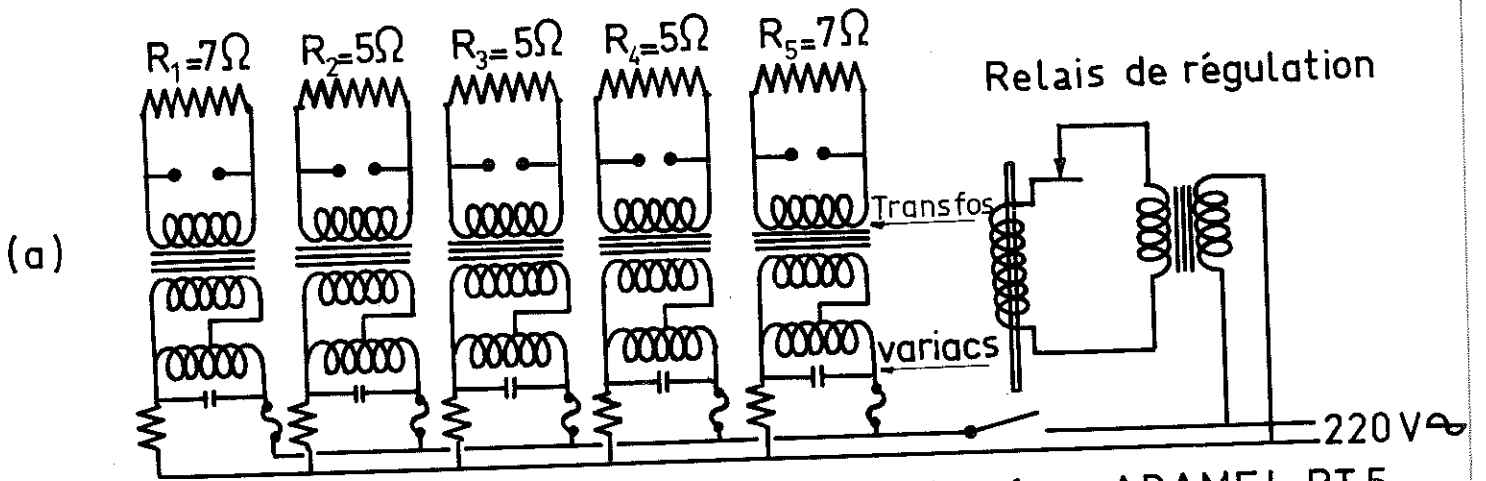
La figure 7 donne le schéma électrique, le détail du four et le profil de température obtenu.

II-3-2 Profil de température à 3 paliers.

Ce profil est obtenu par l'emploi d'un système de 3 fours accolés, comprenant 2 fours ADAMEL de type RT5, de puissance 1700 W, pour les plages de 800 et 700°C, et d'un petit four à résistance de fabrication locale pour le palier de 450°C. Comme dans le cas du four RT7, les 5 résistances chauffantes de 7 - 5 - 5 - 5 et 7 Ω des fours RT5 sont alimentées individuellement par des dispositifs variacs-transformateurs d'intensité. Le réglage de la tension d'alimentation du petit four est assuré par un variac.

Les températures des plages sont fixées par l'affichage de la régulation générale de chaque four et le profil de température est modifié en agissant sur les alimentations individuelles de chaque enroulement.

L'emploi de deux cylindres en inox placés aux jonctions des fours permettent souvent de supprimer les creux de température qui ont tendance à se former à ces endroits.



- a) Alimentation four ADAMEL RT 5
- b) Alimentation four 450°C
- c) Système de 3 fours accolés
- d) Profil de température

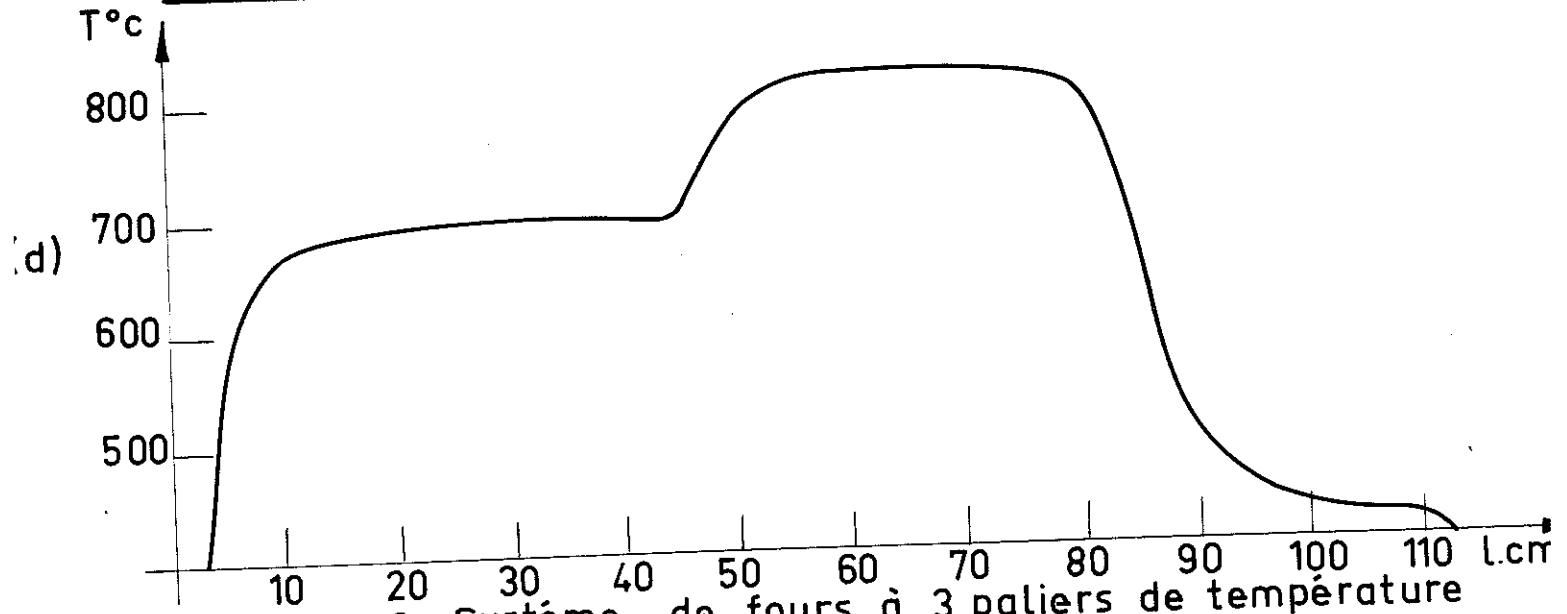
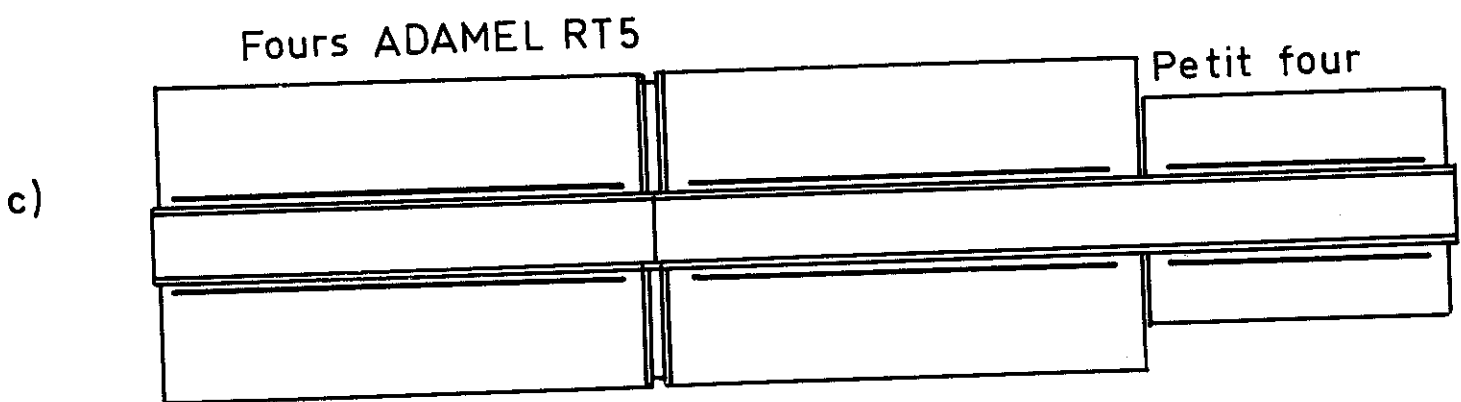
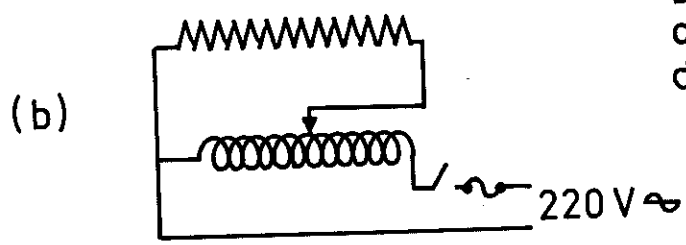


Fig:8 Système de fours à 3 paliers de température

Un profil typique de température et le schéma de montage sont montrés par la figure 8. Les plages de 820°C et de 700°C ont une longueur supérieure à 15 cm, avec une régulation de $\pm 3^\circ\text{C}$ près. Celle de 425°C couvre 5 cm. Les tensions suivantes ont été utilisées :

four 1 : tension d'alimentation de 150 V pendant la montée en température puis 100 V en fonctionnement normal.

four 2 : régulation sur 830, $V_1 = 53 \text{ V}$, $V_2 = 35 \text{ V}$, $V_3 = 35 \text{ V}$,
 $V_4 = 39 \text{ V}$, $V_5 = 53 \text{ V}$.

four 3 : régulation sur 690 $V_1 = 53 \text{ V}$, $V_2 = 40 \text{ V}$, $V_3 = 40 \text{ V}$,
 $V_4 = 35 \text{ V}$, $V_5 = 53 \text{ V}$.

II-4 MONTAGES EXPERIMENTAUX.

II-4-1 Montages utilisant le gaz chlorhydrique comme agent de transport.

En utilisant le gaz chlorhydrique comme agent de transport, l'épitéxie peut être obtenue soit avec des sources d'arsenic et de gallium séparées (11) soit avec une source unique de GaAs massif (12)

a) Montage à sources séparées. A la sortie des circuits de purification l'hydrogène et le gaz chlorhydrique sont dosés par des débitmètres BROOKS R215 AAA à robinet pointeau avant d'être mélangés dans un ballon en verre de 200 cm³ et envoyés dans le tube de réaction. Ce dernier est un tube de quartz de diamètre 27/25 mm et de 1300 mm de longueur, placé dans le système de fours à 3 paliers horizontaux de température. L'arsenic est placé dans la première zone (425°C), le gallium dans la deuxième zone (800°C) et les supports dans la troisième zone (700°C).

A l'entrée du tube de réaction un système de 2 robinets à deux voies permet de dériver l'hydrogène vers l'évacuation et d'admettre de l'argon. On peut ainsi purger le tube de réaction ou chasser l'hydrogène de ce tube lors d'un éventuel risque d'explosion de ce gaz à haute température.

Etant donné que le débit global des gaz utilisé dans ces expériences est faible, un point froid formé d'une ampoule de verre plongé dans un vase dewar contenant de l'azote liquide, est placé à la sortie du tube de réaction pour éviter une éventuelle rétro-diffusion de l'air.

b) Montage à source unique. On utilise un four ADAMEL RT7 à 2 paliers de température. L'arséniure de gallium massif est placé dans la zone chaude et les supports dans la zone plus froide. Le faible encombrement du four permet de le monter sur rail. On peut ainsi le laisser continuellement en fonctionnement, et à la fin de chaque manipulation il suffit de le déplacer pour sortir le tube de réaction. Cet arrangement permet aussi de faire des attaques chimiques par le HCl anhydre à haute température ; le support et la source occupant des positions fixes dans le tube de réaction, il suffit alors de positionner le four de manière que le premier palier de température couvre le support et que la source reste en dehors du four.

Le tube de quartz a une longueur totale de 1200 mm et se compose de deux parties de diamètres différents. Le diamètre intérieur de l'un des tronçons est de 17 mm, celui de l'autre 27 mm.

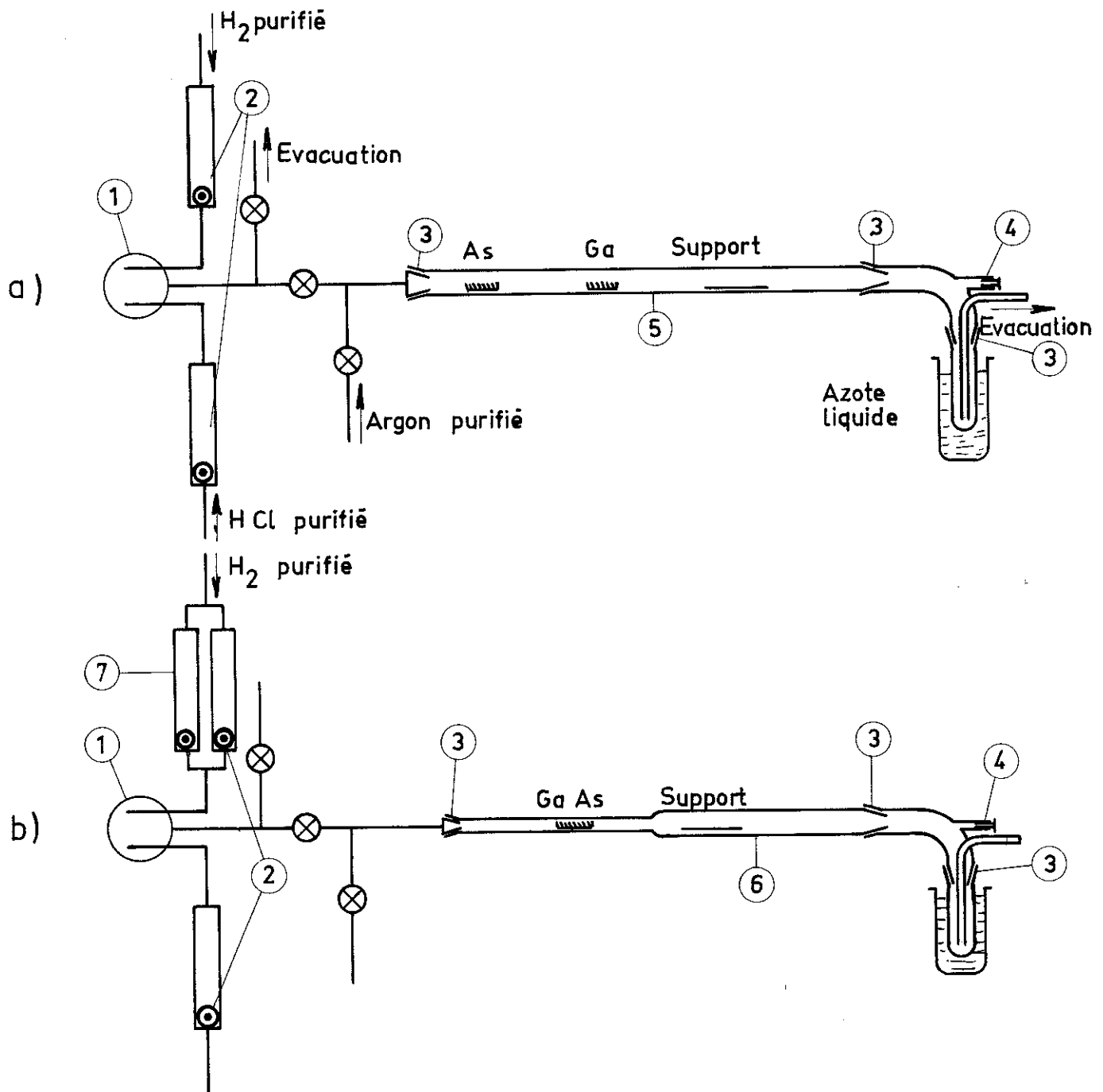


Fig: 9. Montages à gaz chlorhydrique

a) Sources séparées

b) Source unique

- ① Ballon mélangeur
- ② Débitmètre BROOK R 215 AAA
- ③ Raccord conique
- ④ Prise pour gaine de thermocouple
- ⑤ Tube de quartz placé dans un profil de température à trois paliers
- ⑥ Tube de quartz placé dans un four à deux paliers de température
- ⑦ Débitmètre BROOK R 215 A
- ⊗ Vanne "Torion"
- ⊙ Robinet pointeau

Dans la première partie est placée la source, dans la deuxième le support. On espère obtenir ainsi à la fois une réaction plus complète entre les gaz et la source, et une quantité plus faible de SiO_2 dégazé dans cette zone de température élevée.

Les circuits d'admission et d'évacuation de gaz sont identiques à ceux du montage précédent à l'exception de l'adjonction dans le circuit d'hydrogène en parallèle sur le débitmètre R215 AAA un débitmètre R215 A pouvant mesurer des débits jusqu'à 20 l/mn et qui sert pour l'étude du nettoyage des supports de germanium par le HCl anhydre, à chaud.

II-4-2 Montage utilisant le trichlorure d'arsenic.

Après le train de purification, le courant d'hydrogène se partage en deux dériviations, l'une se rendant au ballon mélangeur, l'autre se dirigeant vers un barboteur contenant du trichlorure d'arsenic et placé dans un bain à température réglable. Ce courant d'hydrogène, dont le dosage est effectué par le robinet pointeau monté sur le débitmètre, après barbotage se charge de vapeur de trichlorure d'arsenic et vient ensuite se mélanger au courant d'hydrogène de dilution dans le ballon mélangeur.

On utilise le même four à 2 paliers de température et le même tube de réaction que le montage 2-4-1-b.

II-4-3 Montage groupé.

D'après les résultats d'une première série d'expériences, l'utilisation du trichlorure d'arsenic s'est avérée intéressante, à cause principalement de la grande pureté (99,999 %) du produit qu'on peut se procurer dans le commerce. Vient ensuite le transport par le HCl anhydre. Les montages utilisant ces deux gaz sont conser-

vés et sont assemblés sur un même panneau dans une salle dépoussiérée. Les fours sont montés sur une table dural dont la partie inférieure contient les circuits d'alimentation.

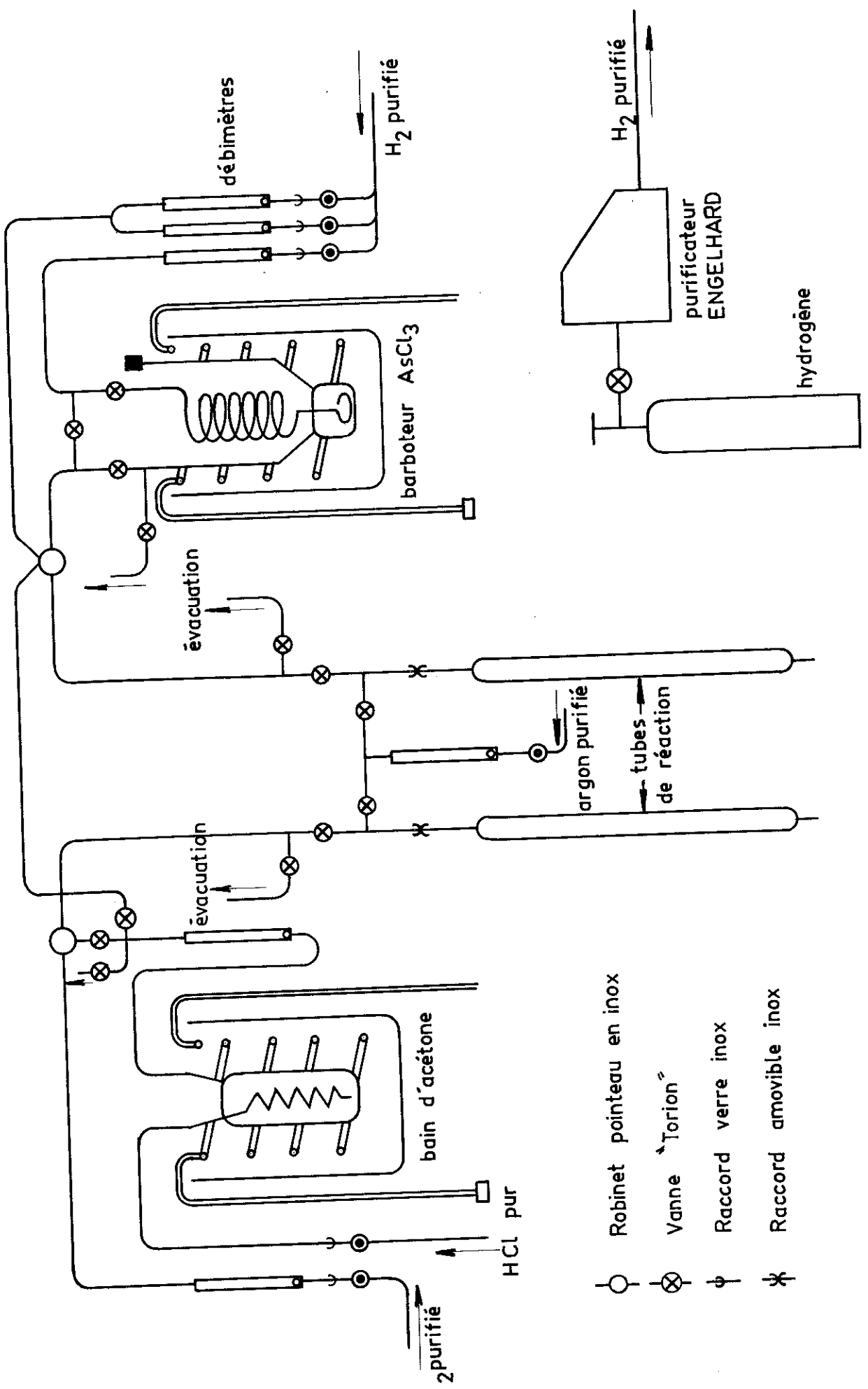
Le schéma synoptique de ce montage est donné par la figure 10.

La distribution des gaz à partir des bouteilles se fait par tube inox. Le réglage fin des débits d'hydrogène est assuré par des robinets DAM à aiguille, celui du HCl par une microvalve MATHESON placée en amont d'un débitmètre Manostat.

Les jonctions entre les tubes en inox et en verre s'effectuent à l'aide des raccords dont la partie mâle est soudée directement sur le tube en inox et dont la vis de serrage comprime un joint torique en caoutchouc enrobé d'une garniture de téflon. Par écrasement, cette garniture vient se plaquer contre le tube de verre et la partie mâle du raccord, assurant ainsi l'étanchéité.

Les pièces en verre sont soudées sur place afin d'éliminer tout risque de contamination par la graisse qui sert habituellement à assurer l'étanchéité des rodages sphériques et coniques.

Les robinets utilisés sont uniquement de type Torion dans lesquels seuls le verre et le téflon voient le gaz. Des robinets d'évacuation sont prévus pour canaliser les gaz réactifs vers les tuyaux de sortie pendant les périodes de réglage afin d'éviter toute fluctuation de débit dès qu'une expérience est commencée.



- Robinet pointeau en inox
- ⊗ Vanne "Torion"
- φ Raccord verre inox
- ✱ Raccord amovible inox

Fig: 10. Montages d'épitaxie de GaAs - Schéma synoptique .

Sur la partie droite du panneau sont fixées les canalisations et le barboteur du système à AsCl_3 . Le montage à gaz chlorhydrique occupe la partie gauche. Un tube de verre connecte la sortie du circuit HCl au ballon mélangeur du système à AsCl_3 . Cette canalisation permet d'envoyer du gaz chlorhydrique au tube de quartz placé dans un four à 2 paliers de température afin de pouvoir utiliser ce tube pour des études de dépôt à partir d'une source unique GaAs avec le HCl anhydre comme agent de transport. Elle permet aussi de faire une attaque chimique des supports de Ge avant le dépôt.

Les tubes de réaction sont connectés aux montages par des raccords en inox amovibles et flexibles.

C H A P I T R E III

PREPARATION ET OBTENTION DES COUCHES EPITAXIALES

L'obtention d'une couche épitaxiale de bonne qualité est conditionnée par plusieurs facteurs. Le support destiné à recevoir le dépôt doit présenter une surface atomiquement propre et non endommagée. Les diverses manipulations et opérations pendant l'expérience ne doivent ni détériorer cette propreté, ni introduire de corps étrangers dans le système. Le mécanisme de croissance des films dépend étroitement des valeurs des paramètres du montage et l'épitaxie ne réussit que dans une certaine gamme de ces valeurs.

III-1 HETEROEPITAXIE GaAs/Ge - RAPPELS DES PRINCIPALES PROPRIETES DU GaAs et du Ge.

1) L'épitaxie permet de faire croître l'un sur l'autre deux matériaux semi-conducteurs qui possèdent des propriétés physiques et cristallographiques voisines. Leurs propriétés électriques et chimiques peuvent être par contre très différentes. On réalise ainsi des hétérojonctions qui peuvent trouver d'intéressantes applications (13, 14, 15).

Sans pénétrer dans le détail des lois de l'épitaxie, on peut prévoir que l'épitaxie a d'autant plus de chance de réussir que le désaccord paramétrique du dépôt et du support, dans le plan d'accrolement, est plus faible et que les coefficients de dilatation thermique dans ce même plan sont plus rapprochés.

Pour l'étude du transport et de la croissance du GaAs, le germanium constitue un support de choix car la constante du réseau de ces deux corps diffère de moins de 0,1 % et leur coefficient de

dilatation thermique de moins de 4 % dans la gamme de température comprise entre 20 et 600°C (16). Le germanium présente d'autre part l'appréciable avantage d'être un des semi-conducteurs les plus répandus et les mieux connus.

2) Les principales propriétés caractéristiques du germanium et du GaAs sont rappelées dans le tableau récapitulatif suivant :

Tableau II - Principales propriétés du Ge et du GaAs d'après (17) et (18).

Propriétés	Germanium	GaAs
constante du réseau, en Å	5,657	5,6534
point de fusion, en °C	936	1237
coefficient de dilatation thermique à 25°C, en deg ⁻¹	6,19.10 ⁻⁶ (a)	5,7.10 ⁻⁶
poids spécifique, en g.cm ⁻³	5,323	5,4
conductibilité thermique, en cal.s ⁻¹ .cm ⁻¹ .deg ⁻¹	0,14	0,125
constante diélectrique	16	11,1
dureté de Moh	6	4,5
hauteur de bande interdite à 0°K, en eV	0,78	1,53
mobilité des électrons à 300°K, en cm ² v ⁻¹ s ⁻¹	3800	8500(b)
mobilité des trous à 300°K, en cm ² v ⁻¹ s ⁻¹	1800	435(c)

(a) d'après Traumanis (19)

(b) valeur maximale signalée (20)

(c) valeur théorique (20)

La structure du germanium est de type diamant. Comme la plupart des semi-conducteurs III-V, le GaAs cristallise dans le réseau blende. Chaque atome occupe le centre d'un tétraèdre régulier dont les 4 sommets sont formés d'atomes de l'autre espèce. On peut considérer que le réseau blende est la juxtaposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées formées respectivement par les atomes III et V et décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$ (fig. 11a).

3) Les propriétés physicochimiques et électriques du GaAs sont différentes de celles de son élément isoélectronique du classement de Welker (20), le germanium. Ces différences peuvent être expliquées par le réseau de type blende dans lequel il cristallise et par la nature des liaisons entre ses atomes. Signalons principalement l'existence des directions polaires et les propriétés électriques particulières du GaAs.

a) Le réseau blende ne comportant pas de centre d'inversion, les matériaux possédant cette structure présentent des directions polaires et sont piézoélectriques.

Dans les semi-conducteurs III-V on convient de définir la direction $[111]$ comme celle allant de l'atome III à l'atome V (21). Pour un cristal dont les faces terminales sont $\{111\}$, la face (111) est celle par laquelle on sort du cristal en suivant la direction $[111]$ définie ci-dessus ; la face $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ correspond à la direction opposée $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Comme les plans (111) sont formés d'une série de doubles couches d'atomes III et V (fig.11) la face (111) pourrait être formée soit d'atomes V reliés au cristal par une liaison, soit d'atomes III reliés au cristal par 3 liaisons. Cette dernière éventualité est plus probable et d'une manière générale on définit les faces (111) ou $(111)A$ comme celles qui contiennent des atomes III, et les faces $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou $(111)B$ celles qui sont formées par les atomes V. Les directions $\{111\}$ forment alors des axes polaires et les plans (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ne sont pas équivalents.

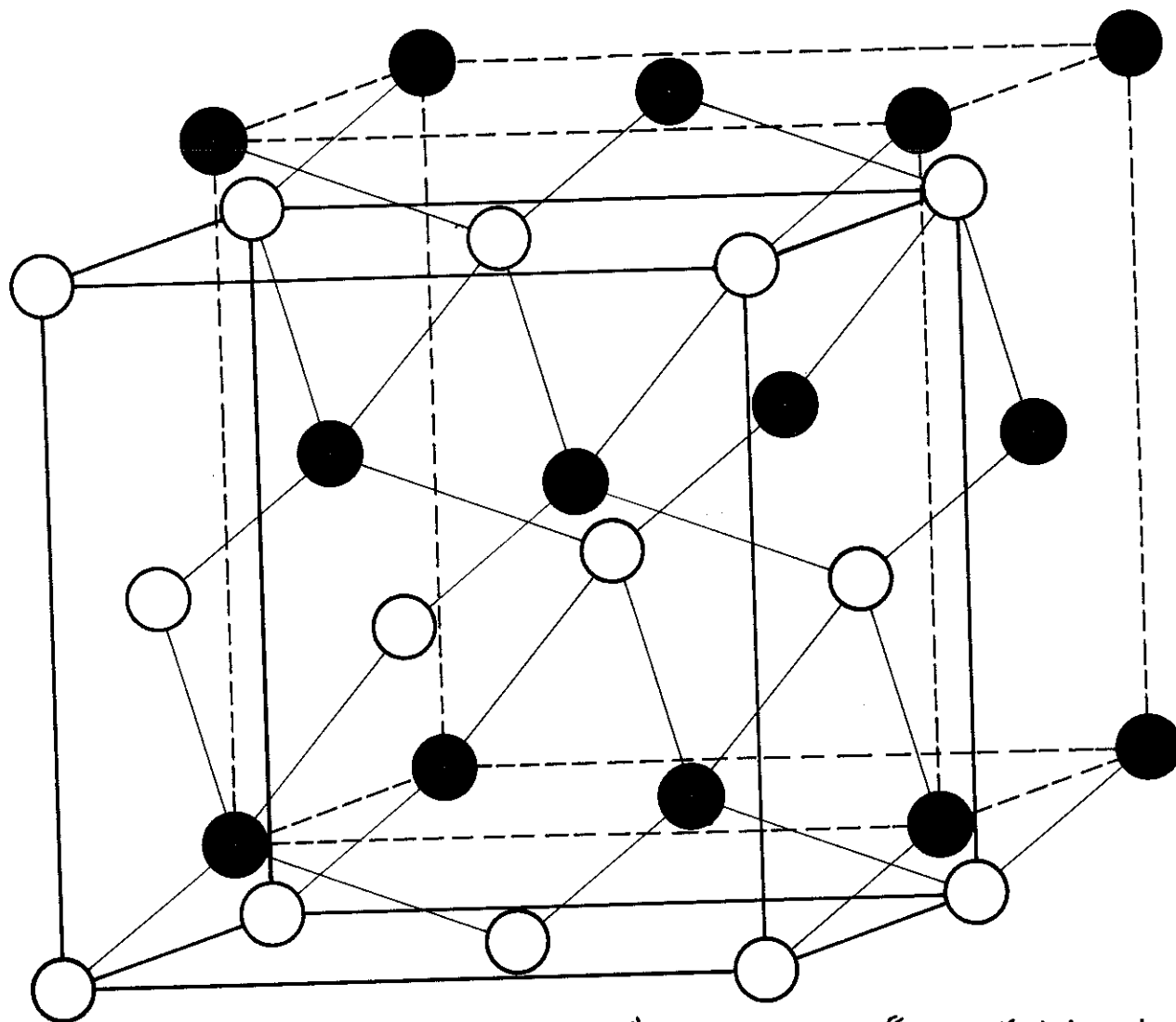


Fig: 11 a . Structure blende . Les "sous réseaux" se déduisent par une translation $(\frac{a}{4} \frac{a}{4} \frac{a}{4})$. Les 2 voisins les plus proches sont de nature différente .

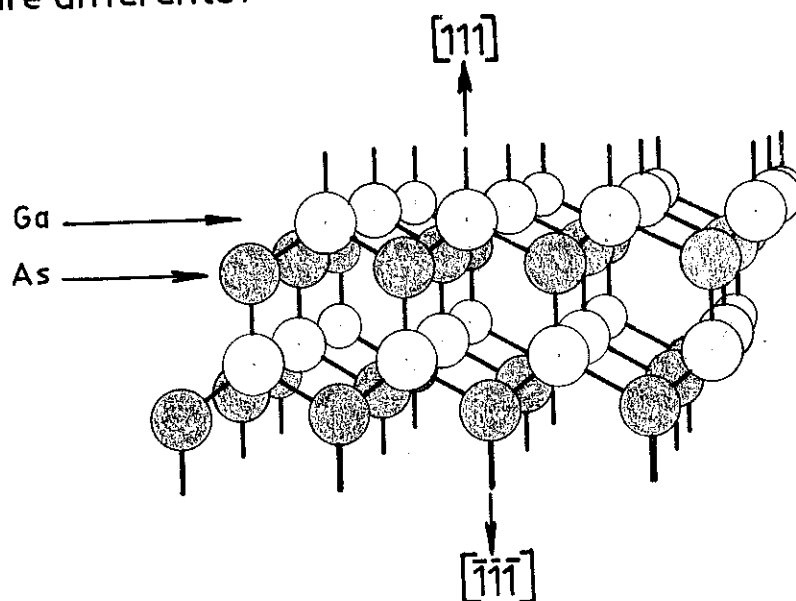


Fig: 11 b . Directions polaires $[111]$ et $\bar{[111]}$

b) En règle générale, la hauteur de bande interdite d'un semi-conducteur est d'autant plus élevée que la force de liaison entre ses atomes est plus grande. Le caractère légèrement ionique des liaisons entre les atomes de Gallium et d'arsenic renforce la rigidité du réseau du GaAs et lui confère une grande hauteur de bande interdite. Il a aussi pour effet de diminuer les interactions entre les porteurs de charge et le réseau, et contribue à donner une mobilité plus grande à ces porteurs.

Ce caractère ionique détermine aussi le plan de clivage de ces matériaux. Le GaAs ne se clive que suivant les plans {110}. Ces plans contiennent un nombre égal d'atomes de Ga et d'As et sont par conséquent électriquement neutres. Aucune attraction électrostatique n'existe entre eux, ils se séparent donc beaucoup plus facilement que les plans (111) et (100).

III-2 PREPARATION DES SUPPORTS DE GERMANIUM.

L'état de surface des supports a une influence prépondérante sur l'épitaxie. Les dommages laissés par les traitements mécaniques ainsi que toute trace de corps étrangers peuvent provoquer des incidents de croissance. Après leur découpage, les échantillons de germanium sont polis. Avant de recevoir les dépôts ils subissent un nettoyage chimique suivi d'un traitement thermique sous courant d'hydrogène.

III-2-1 Orientation et découpage.

Les monocristaux de germanium livrés par l'industrie ont la forme de barreaux cylindriques de diamètre moyen de 15 mm environ, tirés suivant les axes (111) et (100). L'orientation s'effectue par la méthode de Laue en retour, ces barreaux étant montés

sur un étau possédant deux libertés de mouvements, en x et en y. La précision de l'orientation est estimée à ± 15 minutes près. Après orientation, ces barreaux sont tronçonnés en tranches de 500μ à 1000μ à l'aide d'une scie à diamant CAPCO.

III-2-2 Polissage mécanique.

Les plaquettes sont d'abord rodées à l'émeri sur appareil "Lapmaster" pour enlever les traces de sciage. Elles subissent ensuite un polissage optique sur appareil BUEHLER soit à la pâte diamantée, soit à l'alumine. La finition se fait avec de la pâte diamantée de $1/4$ de μ ou de l'alumine 24 heures. D'après nos essais, le polissage à la pâte diamantée donne une surface finale moins endommagée que l'alumine.

III-2-3 Polissage chimique.

Le phénomène de dissolution du germanium dans une solution d'hypochlorite de sodium a été étudié par B.A. Irwing (22) et appliqué par A. Reisman et R. Rohr (23) pour polir le germanium.

Nous avons utilisé cette technique pour le polissage du germanium et avons trouvé, après un grand nombre d'essais, que seuls le germanium de faible résistivité ($\rho < 1\Omega.cm$), et en particulier de type P, peuvent avoir un poli optique. Pour les autres matériaux l'attaque est préférentielle et la surface a la forme de peau d'orange. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une concentration de $1/30$ d'hypochlorite de sodium à 5 % de Cl libre (Baker, Adamson) dans l'eau, les échantillons étant alors fixés sur un disque de verre qui flotte sur un feutre Hyprez type V, collé au plateau de la machine Lapmaster. L'alimentation en solution dissolvante se fait en goutte à goutte à partir d'un réservoir.

III-2-4 Polissage électrolytique.

a) Un bon poli optique obtenu par un polissage mécanique cache de nombreuses rayures qui apparaissent dès qu'on fait subir à l'échantillon une attaque chimique. Ces rayures sont causées par l'action mécanique des abrasifs sur la surface polie. Avant l'épitaxie, on fait subir aux supports une attaque chimique d'une durée convenable afin d'enlever cette couche perturbée mécaniquement. Mais malgré le grand nombre de mélanges et de "recettes" cités dans la littérature, les résultats sont loin d'être satisfaisants. L'attaque chimique est plus ou moins préférentielle et on arrive à supprimer les dommages mécaniques mais au détriment de la planéité du substrat.

Devant ces difficultés, le polissage électrolytique semble pouvoir apporter une solution élégante. L'action mécanique des grains abrasifs est évitée ; les échantillons formant l'anode d'une cellule de polissage flottent sur une mince couche d'électrolyte qui les sépare de la cathode et l'enlèvement du matériau s'effectue par dissolution anodique.

b) Description de l'appareil.

L'appareil utilisé est à cathode verticale (24). La cathode est formée d'un disque en acier inoxydable rainuré de diamètre 226 mm et de 5 mm d'épaisseur monté en bout d'arbre sur un variateur continu de vitesse zéro-Max. Ce variateur dont l'entrée est actionnée par un moteur asynchrone tournant à 1400 t/mn donne à la sortie une vitesse de rotation continuellement réglable entre 0 et 475 t/mn. La tolérance mécanique obtenue est de 5 centièmes de mm sur un tour de rotation.

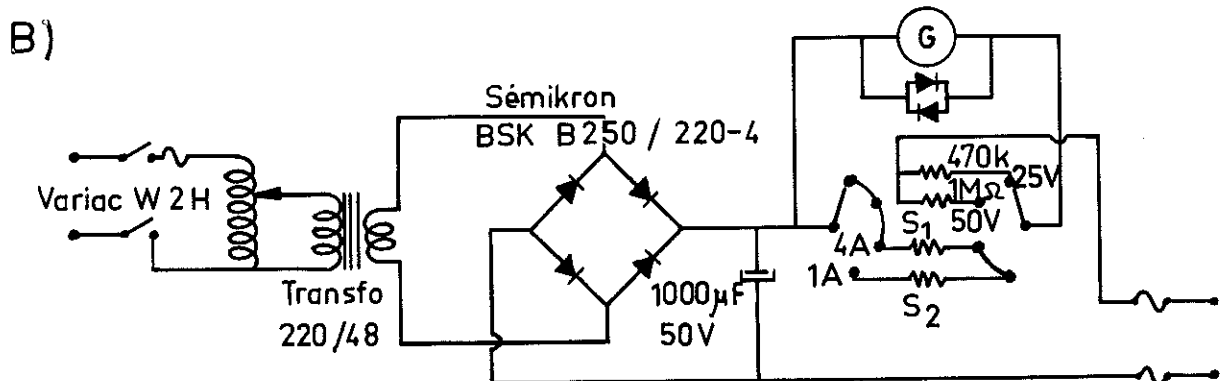
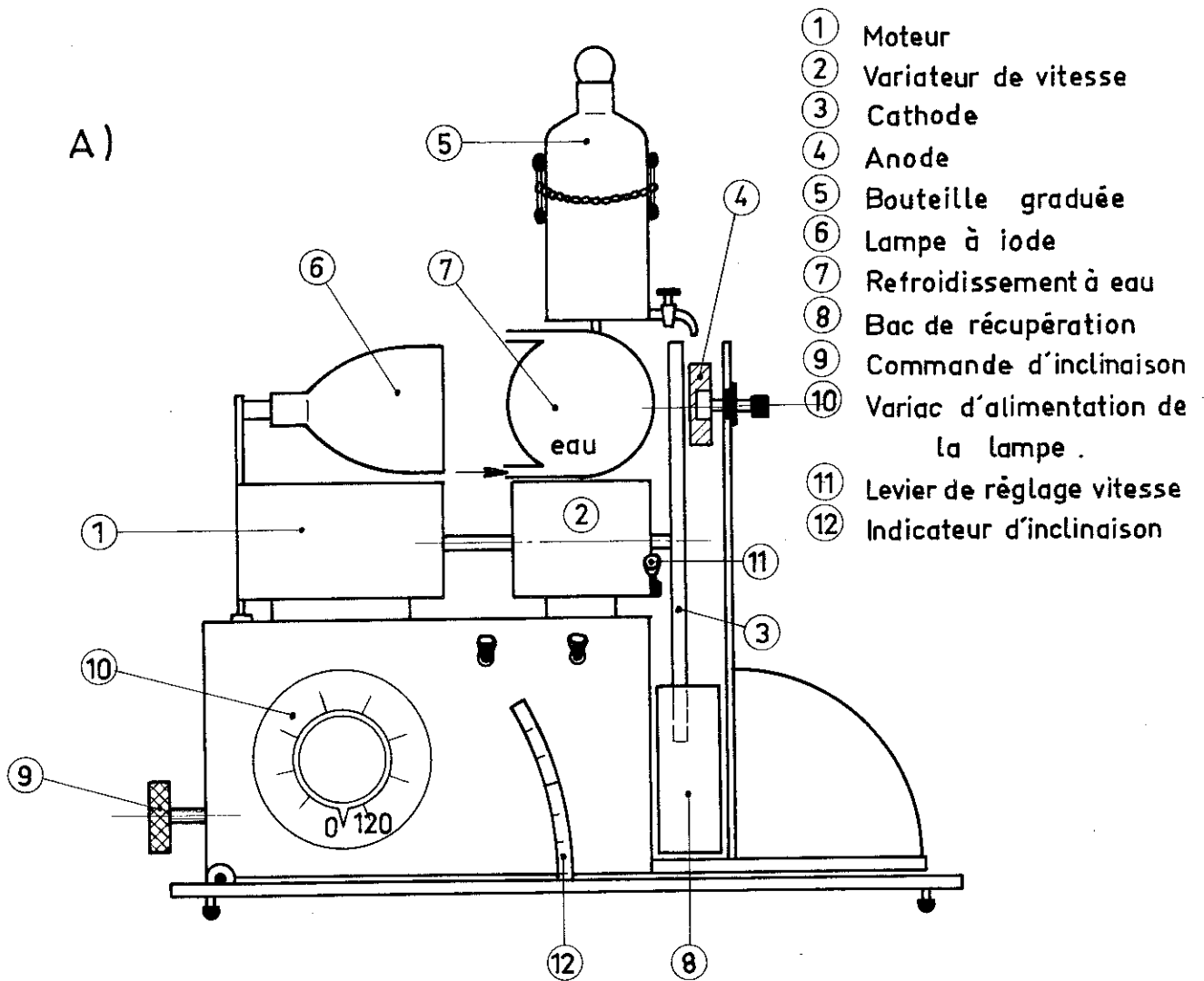


Fig: 12 . Electropolisseuse

A . Vue d'ensemble

B . Alimentation électrique

Les échantillons à polir sont collés sur un disque en téflon de diamètre 70 mm et d'épaisseur 15 mm fixé sur un support central en inox. L'ensemble tourne autour d'un joint à rotule par lequel arrive le courant. Les connexions électriques se font ensuite par l'intermédiaire des fils directement soudés au dos des pastilles et reliés au support en inox. Ce procédé simple a donné de meilleurs résultats que les contacts à ressort ou au graphite colloïdal.

La source de tension continue variable est constituée par un redresseur classique. Pour la détermination de la tension optimale de polissage d'un matériau donné il est cependant plus commode d'utiliser une alimentation stabilisée.

Une lampe à filament de tungstène de 600 Watts, dont la puissance est réglable par l'intermédiaire d'un variac, est utilisée pour l'injection de lumière.

L'électrolyte, contenue dans une bouteille, coule par gravité sur la cathode. Il est ensuite récupéré dans un bac en lucoflex.

L'ensemble est monté sur un châssis rigide qui peut pivoter, à l'aide d'un système de levier, d'un angle de 0 à 30° avec l'horizontale.

c) Polissage.

Pour obtenir un bon polissage, il faut maintenir un brassage intense de l'électrolyte qui se trouve entre l'échantillon et la cathode. A cet effet, on fait tourner la cathode à une vitesse convenable (entre 50 et 250 t/mn). L'électrolyte doit avoir une viscosité assez grande pour entraîner, par réaction, l'anode lorsque la cathode tourne. Afin d'éviter un court-circuit possible entre ces électrodes, la cathode est recouverte d'un mince disque de soie ou

de nylon. On incline l'appareil d'un petit angle pour que l'anode, sous l'effet de son propre poids, vienne se plaquer contre la cathode.

Les plaquettes de germanium utilisées sont de type p, de résistivités $0,006\Omega$ cm et $0,6\Omega$ cm, dont une face est polie mécaniquement avec finition à la pâte diamantée de $1/4$ de μ .

Un mélange de 50 % de glycérine bidistillée et de 50 % d'eau donne une viscosité suffisante pour créer la rotation de l'anode, l'appareil étant alors incliné de 15° par rapport à l'horizontale. La densité de la lessive de soude KOH utilisée comme électrolyte est de 1,33.

Les courbes donnant la tension aux bornes de la cellule en fonction de la densité de courant J ont les formes suivantes (fig.13)

courbe A : concentration élevée en électrolyte, il y a attaque et non polissage

courbes B et C : zones de concentrations utilisables pour le polissage.

courbe D : concentration trop faible, le polissage est imperceptible.

La tension utilisée pour le polissage est de 2V, correspondant à la zone de résistance maximale de la cellule. Au début de chaque opération, les dommages mécaniques laissés sur la surface des échantillons sont révélés. On arrête le polissage dès que ces rayures sont enlevées.

III-2-5 Nettoyage des supports de germanium.

Avant de faire le dépôt les substrats polis subissent une attaque, soit par une solution chimique, soit par le gaz chlorhydrique à haute température. Cette opération est destinée à enlever

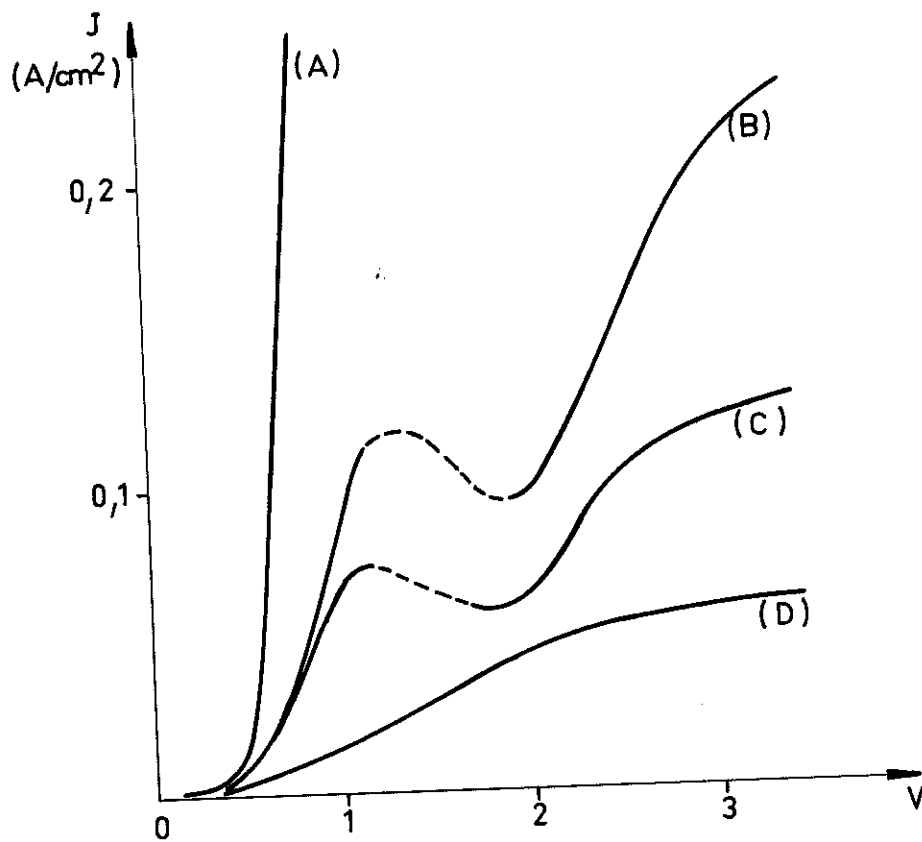


Fig: 13. Polissage electrochimique - Ge P0,006 Ωcm

A.	Concentration	150 g	KOH	par litre.
B.	- -	20 g	- -	
C.	- -	10 g	- -	
D.	- -	5 g	- -	

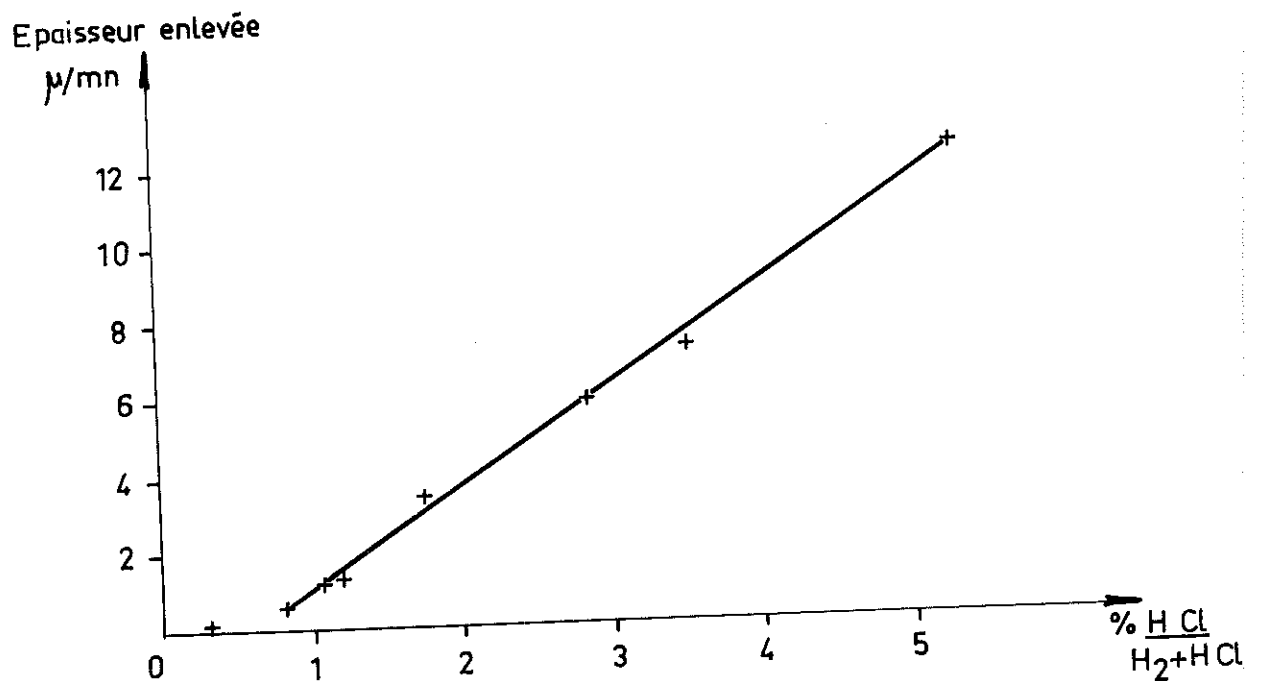


Fig: 14. Attaque par le HCl - débit total 3l/mn

la couche perturbée par les traitements mécaniques ultérieurs ainsi que tout corps étrangers qui peuvent se déposer sur la surface.

a) Nettoyage chimique. Les "etchs" du germanium sont principalement formés d'un oxydant, HNO_3 ou H_2O_2 et d'un agent de complexion, le HF, qui transforme l'oxyde GeO_2 en un ion soluble H_2GeF_6 (22). L'acide acétique et l'eau sont souvent utilisés comme agent modérateur des réactions.

Parmi un grand nombre de "recettes" citées dans la littérature, la solution CP4 A modifiée ($3\text{HF} : 5\text{HNO}_3 : 3\text{CH}_3\text{COOH} : 3\text{H}_2\text{O}$) donne des bons résultats avec le Ge (111) et (100). Pour les orientations (110) la solution superoxol ($1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{HF} : 4\text{H}_2\text{O}$) convient mieux.

L'agitation est assurée par le mouvement de rotation d'un petit moteur électrique qui entraîne un plateau incliné de 15° par rapport à l'horizontale sur laquelle est placé le becher contenant l'échantillon et la solution d'attaque.

Les échantillons sont ensuite rincés abondamment à l'eau déionisée, à l'acétone et à l'alcool puis séchés dans un courant d'azote chaud.

b) Nettoyage par le HCl à chaud. Ce procédé d'attaque est couramment utilisé dans l'épitaxie du Si et du Ge (25,26). Il offre l'avantage d'éviter les contaminations possibles de la surface des substrats pendant la période qui sépare le nettoyage chimique normal et la déposition, l'etching des supports se faisant juste avant le dépôt et dans le même tube de réaction sous courant d'hydrogène.

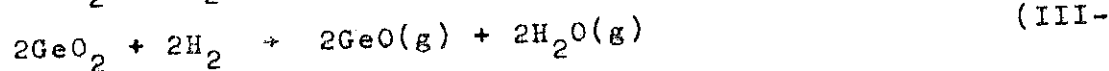
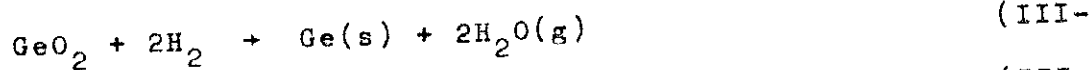
Pour cet effet le four à deux paliers de température RT7 se prête bien à la séquence etching-dépôt.

Pour des températures aux alentours de 800°C et des vitesses linéaires d'écoulement du flux gazeux de 10 cm/sec, à la hauteur des pastilles, correspondant à un débit total H₂ + HCl de 3 l/mn environ, l'attaque est proportionnelle à la concentration de HCl dans le gaz (fig.14). Des débits plus forts donnent des résultats non reproductibles ; des débits plus faibles causent souvent une attaque non régulière sur toute la surface.

Les concentrations les plus utilisées s'échelonnent entre 1 et 5 %, au-dessus de cette valeur la surface est formée de petits trous peu profonds et régulièrement répartis.

III-2-6 Traitement thermique des échantillons de Ge sous hydrogène.

Immédiatement avant de faire le dépôt, un traitement thermique sous hydrogène des supports est nécessaire afin de faire soit désorber le chlore, soit enlever la couche d'oxyde qui peut se former sur la surface pendant le rinçage à l'eau ou au contact de l'air. Les oxydes de germanium existent sous deux formes, le monoxyde GeO et le dioxyde GeO₂. Le monoxyde a une grande tension de vapeur et s'évapore rapidement lorsqu'on le chauffe ; le dioxyde, plus stable, se transforme en GeO à température élevée. Ces transformations sont favorisées en présence d'hydrogène. J.L. Richards (27) a tracé les courbes de variation d'enthalpie libre des réactions de GeO₂(g) avec l'hydrogène.



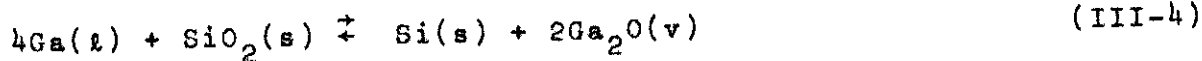
Ces courbes montrent que ces enthalpies deviennent négatives dès 650°K pour la première réaction et 950°K pour la deuxième. Ces réactions sont donc très rapides à température élevée. En pratique, toute la couche d'oxyde est enlevée après 15 minutes environ de chauffage à 700°C sous hydrogène.

III-3 DESCRIPTION DES METHODES OPERATOIRES

III-3-1 Montage à sources séparées.

Plusieurs façons d'opérer ont été essayées ; tout d'abord l'introduction des sources Ga et As et des supports dans le tube de réaction sous hydrogène à froid avant la mise sous tension des fours. Cette manière de procéder a l'avantage d'éviter les oxydations possibles des sources et des supports. Par la suite, on s'est aperçu que la surface des échantillons de germanium est souvent détériorée sous l'effet de la montée de la température et on a adopté la méthode opératoire suivante :

On met d'abord en fonctionnement les deux fours ADAMEL. Deux heures environ après que les fours ont atteint les températures affichées, le profil de température étant stabilisé et préalablement vérifié au thermocouple chromel-alumel, on introduit l'arsenic contenu dans une nacelle en quartz. On fait passer un fort courant d'argon purifié afin de chasser tout l'air contenu dans le tube de réaction. Du gallium contenu dans une nacelle en alumine est ensuite introduit dans le tube. On évite de mettre le gallium en contact avec le quartz car ce métal très réactif attaque le quartz (28) aux températures élevées, suivant la réaction :



avec contamination du GaAs par le Silicium.

Un temps suffisamment long (environ 15 minutes) est laissé au chauffage du gallium sous courant d'argon à la température de l'ordre de 830°C afin d'enlever la couche d'oxyde qui se forme toujours pendant le laps de temps qui sépare son nettoyage à l'acide fluorhydrique et la mise dans le four.

Ensuite on introduit les plaquettes de germanium, préalablement nettoyées dans une solution chimique et gardées dans un béccher contenant de l'alcool méthylique de qualité "électronique". Ces supports sont placés sur un porte-échantillon en quartz plat. On coupe alors l'argon et fait débiter l'hydrogène à 4 litre/mn pour faire subir aux substrats un traitement thermique pendant 30 minutes. En même temps, on met en alimentation le petit four de chauffage de l'arsenic.

Pour faire le dépôt, on injecte dans le ballon mélangeur un faible courant de gaz chlorhydrique convenablement purifié et dosé par un débitmètre. Ce gaz se mélange avec l'hydrogène avant de passer dans le tube de réaction.

Après l'expérience, avant d'arrêter les fours, on fait passer dans le tube de quartz un fort courant d'hydrogène (10 l/mn) pour chasser les gaz de réaction qui s'y trouvent encore. Ensuite on laisse refroidir les échantillons dans les fours sous un courant d'hydrogène de 40 l/h.

L'épaisseur des dépôts est évaluée par l'augmentation de poids des échantillons.

III-3-2 MONTAGES A SOURCE UNIQUE.

Le four ADAMEL RT7 à deux paliers de température dont la montée et la descente en température sont très longues (environ 6 heures pour chaque opération) est laissé constamment en fonctionnemen

L'arséniure de gallium polycristallin est nettoyé dans une solution de H_2O_2 : H_2SO_4 (1:1), rincé abondamment à l'eau déionisée et séché dans un courant d'azote chaud avant d'être introduit dans le tube de réaction préalablement purgé à l'argon. Quand on utilise une source de gallium le nettoyage chimique est le même que celui décrit dans III-3-1.

On laisse ensuite chauffer la source sous courant d'argon pendant 15 minutes et en même temps on vérifie le profil de température à l'aide d'un thermocouple alumel-chromel.

Après l'introduction des pastilles de germanium le four est reculé de façon que la zone de température la plus chaude recouvre ces supports. Une attaque chimique par le gaz chlorhydrique ou un traitement thermique sous hydrogène des supports peut alors être entrepris. La source, après le déplacement du four n'est plus chauffée et ne réagit pas avec le gaz chlorhydrique.

Pour effectuer le dépôt, on remet le four à sa position normale et injecte dans le circuit, suivant le cas, un courant de gaz chlorhydrique ou d'hydrogène chargé de vapeur de trichlorure d'arsenic.

A la fin de l'opération, après avoir coupé le gaz réactif on fait débiter un fort courant d'hydrogène puis d'argon pour purger le tube. Le four est ensuite enlevé et on laisse les pastilles refroidir sous argon.

III-4 ETUDE DES DIFFERENTS PARAMETRES DETERMINANT L'EPITAXIE

III-4-1 Ensemble des paramètres.

La concentration en gaz réactif du mélange gazeux, la vitesse d'écoulement de ce gaz dans le tube de réaction, les températures des sources et des supports, et le gradient de température constituent l'ensemble des paramètres déterminant l'épitaxie du GaAs. Ces paramètres influencent en même temps les réactions chimiques de transport et le mécanisme de dépôt au niveau des substrats. Ils ne sont donc pas indépendants mais étroitement liés les uns aux autres.

a) Débits et température de la source. A une température donnée de la source la vitesse linéaire totale du gaz doit être telle qu'à son passage sur la source l'équilibre de la réaction (1-1) soit atteint. Lorsque cette vitesse est trop élevée, cette réaction devient incomplète et la quantité d'agent réactif en excès peut apporter des perturbations dans le processus de disproportionation des composés volatils du gallium au niveau des supports ou attaquer ces supports. Celle-ci ne doit cependant être trop faible afin d'éviter une rétro-diffusion possible de l'air à partir de la sortie du tube de réaction.

b) Température des supports et gradient de température. La vitesse de transfert du matériau de la source au support dépend du changement de l'enthalpie libre de la réaction (1-1), donc de la différence de température entre ces deux endroits. C'est ce gradient de température qui règle, pour un débit donné de gaz réactif, le degré de sursaturation à la surface des supports. La température des supports joue aussi un rôle très important. Pour un nombre donné d'atomes incidents, elle doit être assez grande pour communiquer à ces atomes des mobilités élevées pour leur permettre de venir s'agglomérer autour des nuclei et éviter la formation des couches polycristallines, mais assez faible pour que ces atomes puissent avoir une durée

de vie et un libre parcours moyen appréciables sur la surface et que la croissance puisse se faire à une vitesse utilisable en pratique.

III-4-2 Détermination des valeurs optimales des paramètres.

Nous avons entrepris une étude systématique de ces paramètres, au début de notre travail, pour délimiter les conditions dans lesquelles l'épitaxie peut avoir lieu. Les données bibliographiques concernant ce problème étaient alors plutôt rares et contradictoires.

La variation de la température de la source Ga s'est échelonnée entre 1050°C et 800°C. Pour chaque température de la source et du support, différentes concentrations en HCl et différents débits totaux du courant gazeux ont été utilisés.

De cette étude, il apparaît que les températures de la zone chaude T_1 et de la zone froide T_2 jouent un rôle prépondérant. Nous avons constaté que lorsque le gradient de température séparant ces deux zones dépasse 150°C environ, les dépôts sont toujours polycristallins, non uniformes et recouverts de whiskers. Alors, même avec des supports portés à 800°C et avec des débits de HCl aussi faibles que 3cc/mn, aucun dépôt monocristallin n'a été obtenu. Lorsque ce gradient est inférieur à 150°C et avec des températures du support égales ou supérieures à 680°C environ, les dépôts sont monocristallins. La croissance se fait, par contre, d'une manière irrégulière lorsque ce gradient devient faible (égal ou inférieur à 70°C). Les gradients les plus employés dans nos expériences sont compris entre 100 et 130°C.

Avec les supports de germanium, il existe d'autre part une température supérieure au-delà de laquelle des perturbations

de surface, dont l'origine sera examinée au chapitre V, risquent d'apparaître. Les valeurs des températures susceptibles d'être utilisées pour déposer du GaAs sur le Ge sont les suivantes :

température de la source Ga ou GaAs : 800 - 850°C
température des supports : 680 - 720°C
gradient de température : 100 - 130°C
température de la source Arsenic : 400 - 450°C.

Dans ces limites de températures le débit de HCl peut varier entre 1cc/mn et 15cc/mn; celui de l'hydrogène entre 3 l/h et 18 l/h correspondant aux vitesses linéaires d'écoulement du gaz de 10 cm/mn ou 60 cm/mn, au niveau des supports. La concentration de la vapeur de trichlorure d'arsenic peut s'échelonner entre 0,3 % et plusieurs pourcents.

Les valeurs moyennes les plus utilisées pour nos expériences sont les suivantes : source Ga ou GaAs à 820°C, supports de Ge à 700°C, débit total d'hydrogène 6,6 l/h, débit de HCl 330cc/h. La vitesse moyenne de croissance sur les surfaces (111) est alors de 25μ/h. Elle est de 10μ/h lorsqu'un courant d'hydrogène de 65cc/mn barbote dans du trichlorure d'arsenic maintenu à 24°C.

Les débits cités sont ceux donnés par un débitmètre étaloné DAM à résistance. Les valeurs indiquées par les débitmètres BROOKS sont en excès et doivent être affectées d'un facteur de correction égal, dans la zone de débit qui nous intéresse, à 0,655.

C H A P I T R E IV

ETUDE DES REACTIONS DANS LE MONTAGE A TRICHLORURE D'ARSENIC

IV-1 REMARQUES PRELIMINAIRES

L'étude suivante portée sur le montage à trichlorure d'arsenic peut s'appliquer aux autres montages car, comme nous l'avons vu au paragraphe I-2-1, dans ce cas l'agent réactif qui assure le transport du gallium est aussi du gaz chlorhydrique.

La quantité de trichlorure d'arsenic envoyée dans le tube de réaction pendant la durée d'une expérience est évaluée à partir de sa concentration molaire dans le gaz. Cette concentration molaire est calculée à partir des débits d'hydrogène et de la tension de vapeur du trichlorure d'arsenic à la température du barboteur par la formule suivante, citée par Schwartz (29) et souvent utilisée pour le GeCl_4 et SiCl_4 :

$$M_m = \frac{D_m}{\frac{F}{f} (P - p_m) + P}$$

M_m fraction molaire de AsCl_3

p_m tension de vapeur de AsCl_3 à la température du barboteur

P pression totale

f débit d'hydrogène de barbotage

F débit d'hydrogène de dilution.

La quantité molaire des matériaux constituant la source qui entre en réaction avec les gaz est déduite de la différence de pesées effectuées avant et après chaque expérience.

L'épaisseur des dépôts est aussi évaluée par différence de pesées ou par la méthode du biseau.

IV-2 REACTIONS DE TRANSPORT

Comme nous avons vu au chapitre I, dans un tel système les chlorures de gallium peuvent exister sous formes de GaCl ou de GaCl₃. Il n'est pas possible expérimentalement de déterminer la composition exacte de ces chlorures au niveau de la source de Ga. Par contre, le rapport de la quantité molaire de Ga transportée sur la quantité molaire de chlore admise dans le système peut nous indiquer l'importance relative de l'une ou de l'autre forme. Ce rapport nous fournit aussi un renseignement d'ordre pratique bien utile à savoir la quantité minimale de matériau source à utiliser pour un débit et une température donnée.

A cet effet, une série d'expériences a été effectuée en maintenant fixes les débits et les concentrations de AsCl₃ dans le gaz et en faisant varier la température de la source. Les résultats sont portés dans le tableau suivant.

Tableau III

N°	T _{sourceGa} (°K)	débit de H ₂ (cc/mn)	concentration de AsCl ₃ , n en %	ⁿ Ga	ⁿ AsCl ₃	ⁿ Ga ⁿ AsCl ₃
3Ab	1048	105	0,54	2,15	1,52	1,41
3Ae	1068	110	0,55	1,61	0,945	1,70
3Ad	1078	110	0,55	2,95	1,64	1,79
3Af	1108	115	0,55	3,69	1,69	2,18
3Ba	1128	115	0,55	3	1,26	2,38
2D8	1143	115	0,55	3,94	1,59	2,47
2F1	1023	250	0,55	3,60	2,76	1,30
3Ac	1073	205	0,55	5,45	3,02	1,81
2G1	1118	205	0,55	4,86	2,27	2,14
3Ao	1063	145	1,00	5,23	3,88	1,35
3Al	1083	145	1,00	6,10	3,89	1,57
3Ag	1103	150	0,97	7,05	3,80	1,80
3Aq	1123	145	1,00	5,67	2,91	1,94
3As	1148	145	1,00	8,15	3,88	2,10

notations : n_{Ga} nombre de millimoles de Ga transportées
 n_{AsCl_3} nombre de millimoles de $AsCl_3$ admises.

En traçant $\frac{n_{Ga}}{n_{AsCl_3}}$ en fonction de la température on voit

que ce rapport augmente avec la température et s'approche de 3 indiquant ainsi une formation de plus en plus grande de $GaCl$ et la prédominance de la réaction (1-11). L'importance de cette réaction peut être mise en évidence en analysant ce rapport, traduit sous une forme plus commode de rapport de pressions partielles :

$$\frac{n_{Ga}}{n_{AsCl_3}} = \frac{P_{Ga}}{P_{AsCl_3}} \quad (IV-1)$$

Les équations de conservation donnent :

$$P_{Ga} = P_{GaCl} + P_{GaCl_3} \quad (IV-2)$$

$$P_{AsCl_3} = \frac{1}{3} P_{HCl} = \frac{1}{3} (P'_{HCl} + P_{GaCl} + 3P_{GaCl_3}) \quad (IV-3)$$

P_{HCl} pression partielle de HCl formé

P'_{HCl} pression partielle de HCl en équilibre avec les chlorures.

Pour chaque concentration donnée de $AsCl_3$ dans l'hydrogène P_{AsCl_3} est constante, et le dénominateur du 2e membre de (IV-1) formé de la somme de 3 termes séparément variables reste constant de sorte qu'on a seulement à considérer le numérateur :

$$\frac{n_{Ga}}{n_{AsCl_3}} = \frac{1}{3} \frac{P_{GaCl} + P_{GaCl_3}}{P'_{HCl} + P_{GaCl} + 3P_{GaCl_3}} = \frac{P_{GaCl} + P_{GaCl_3}}{C} \quad (IV-4)$$

C terme constant

D'autre part, l'examen des expressions des constantes d'équilibre des réactions (I-11) et (I-12) calculées à partir des valeurs estimées de leur enthalpie libre

$$\ln K_p(11) = - \frac{\Delta G(11)}{RT} = 8,60 - 0,37 \ln T - 2100 T^{-1} \quad (IV-5)$$

$$\ln K_p(12) = - \frac{\Delta G(12)}{RT} = -23,52 + 1,76 \ln T + 19.900 T^{-1} \quad (IV-6)$$

montre de p_{GaCl} croît et p_{GaCl_3} décroît quand la température augmente. Comme leur somme croît rapidement avec la température on peut affirmer que dans cette gamme de température la forme $GaCl(g)$ est prépondérante par rapport à $GaCl_3(g)$.

On remarque aussi que :

1) pour une même concentration de $AsCl_3$ dans l'hydrogène, le rapport $\frac{n_{Ga}}{n_{AsCl_3}}$ est sensiblement le même aux débits totaux moyens de 110cc/mn et de 205cc/mn. Les réactions au niveau de la source sont donc très rapides et sont complètes pour cette gamme de débits.

2) ce rapport diminue lorsqu'on augmente la concentration de $AsCl_3$ dans l'hydrogène.

Ces résultats peuvent être mis sous la forme du poids de Ga transporté en fonction de la température (fig.16). Aux erreurs d'expériences près, Δp_{Ga} varie linéairement avec la température dans le domaine considéré.

IV-3 VITESSES DE DEPOT

IV-3-1 Remarque concernant la position de l'échantillon.

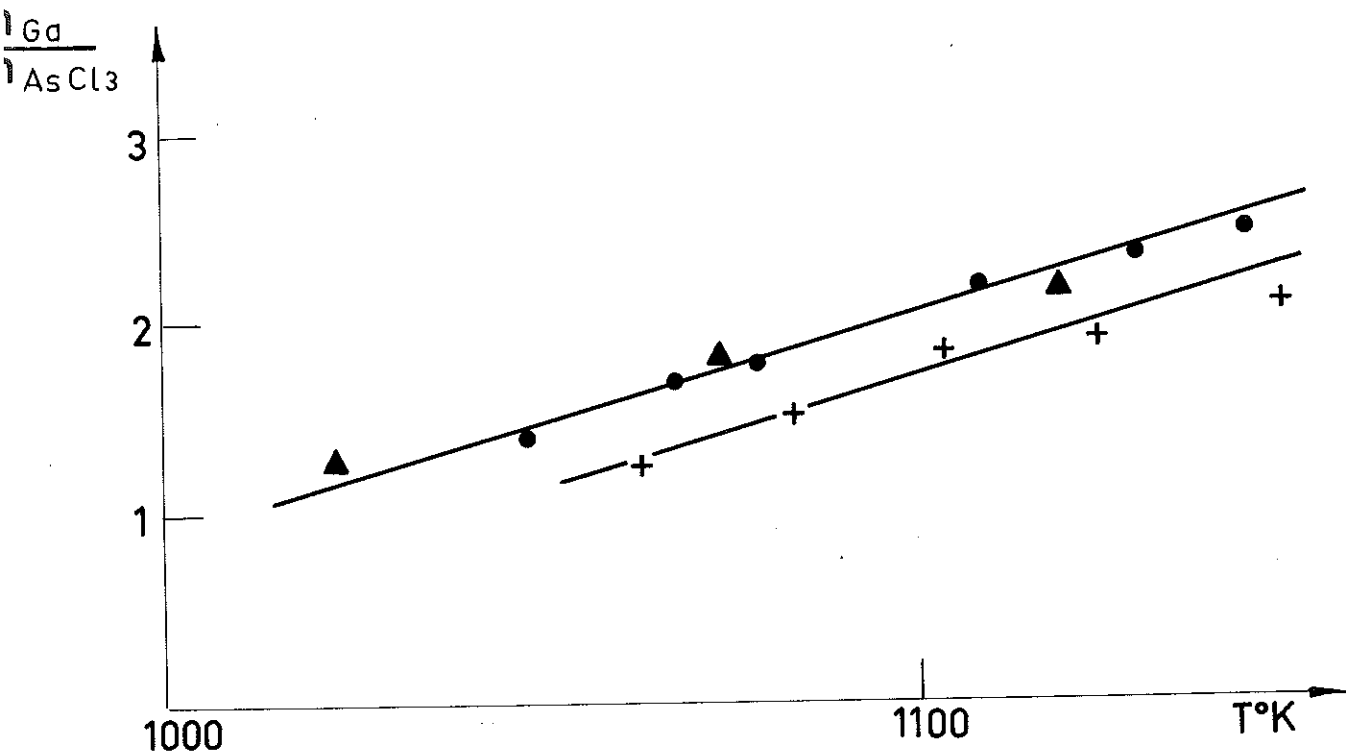


Fig:15 Variation de $\frac{\eta_{Ga}}{\eta_{AsCl_3}}$ en fonction de la température

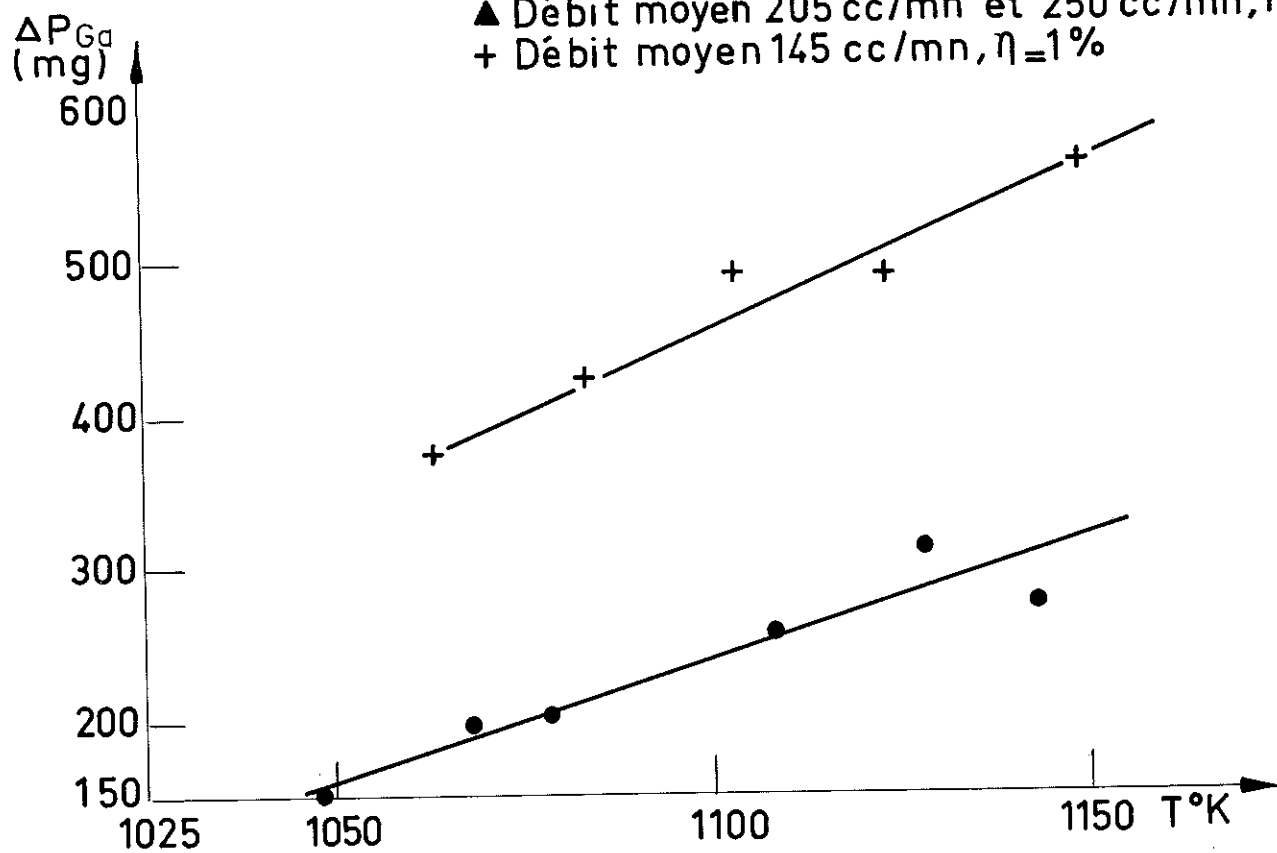


Fig:16 Poids de Ga transporté

Suivant la place occupée par l'échantillon vis-à-vis du profil de température, les épaisseurs des dépôts au cours d'une même expérience sont différentes.

La figure 17 donne un profil type de température et l'emplacement possible des différents supports. Du GaAs commence à déposer sur le support 1 placé en delà du 2e palier de température. Ce dépôt est faible et varie entre le 1/4 et le 1/3 de celui de l'échantillon n°2 placé au commencement du 2e palier et qui correspond au maximum de dépôt. Les épaisseurs diminuent ensuite suivant le sens d'écoulement du gaz. Cette diminution peut varier, suivant la richesse en Ga et en As du gaz et sa vitesse, entre quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents d'un échantillon à celui qui le suit.

Dans la comparaison des vitesses de dépôt nous allons considérer uniquement les échantillons placés dans la position 2.

IV-3-2 Variation de la vitesse de dépôt avec le débit de AsCl_3 .

La quantité molaire de gaz réactif AsCl_3 admise dans la chambre de réaction pendant une durée déterminée peut être variée en réglant soit le débit d'hydrogène de barbotage soit la température du barboteur. Il est plus commode d'exprimer le débit de ce gaz par le nombre de millimoles admises par heure par exemple.

Les supports de germanium (111) et la source Ga sont maintenus aux températures constantes pendant ces expériences. Les moyennes des résultats sont indiquées dans le tableau suivant.

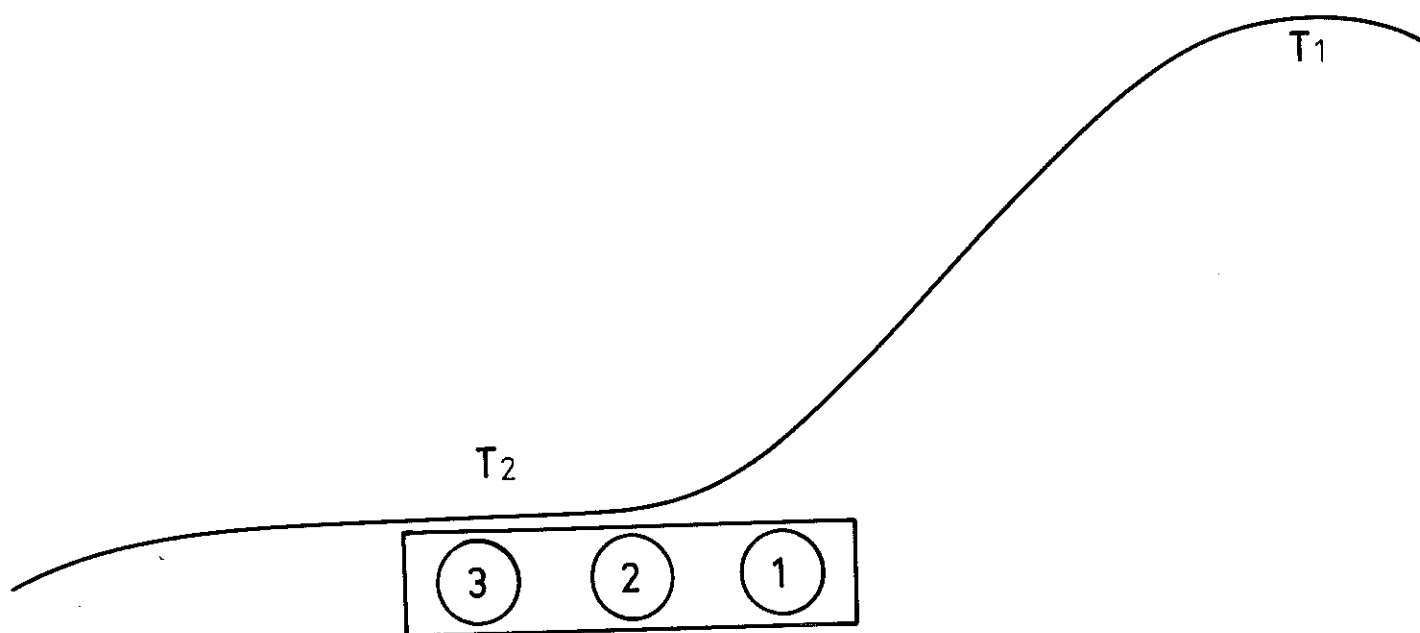


Fig:17 Position des supports vis-à-vis du profil de température

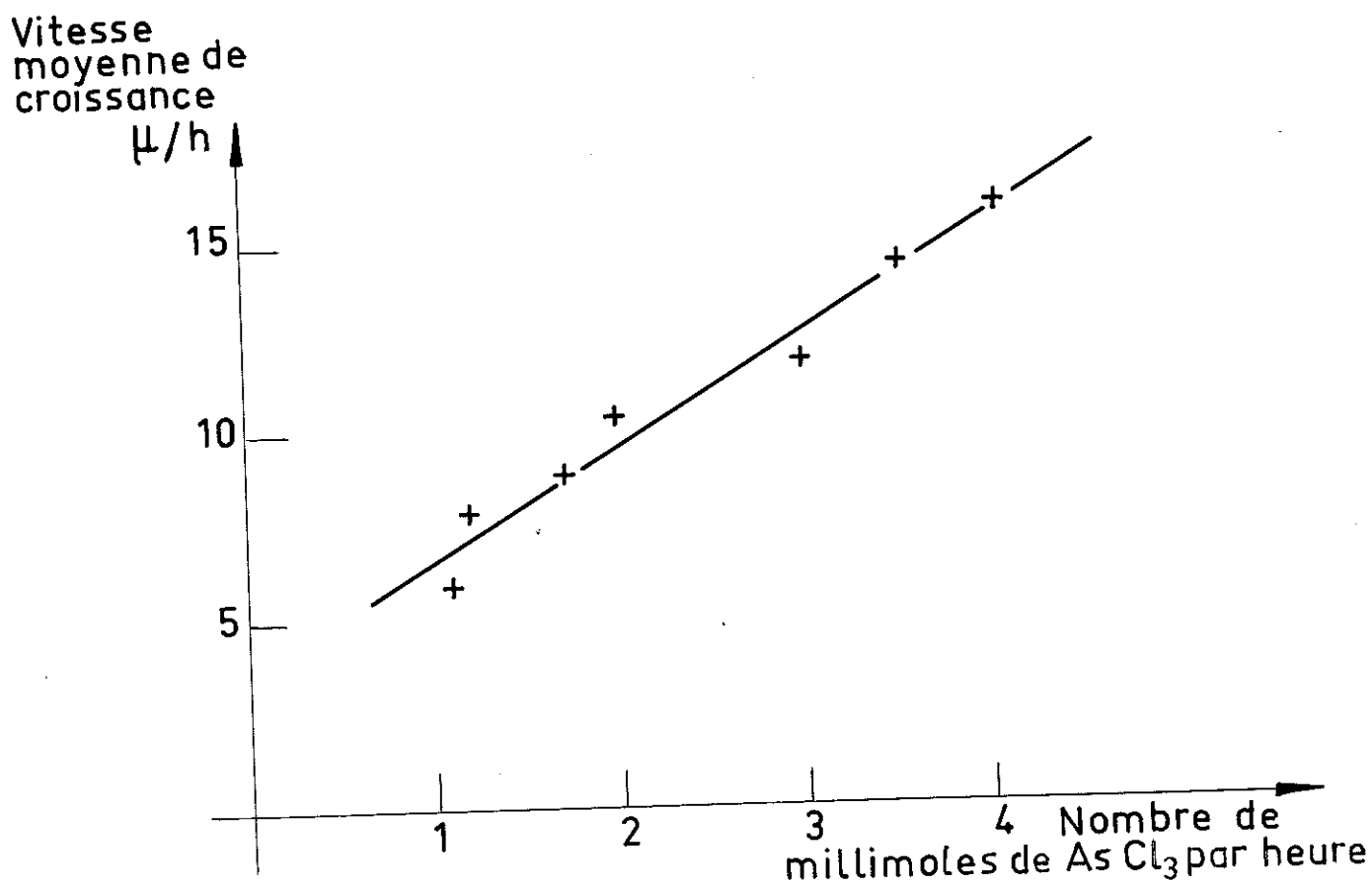


Fig:18 Vitesse de croissance et débit de As Cl₃

Tableau IV

N°	T _{Ga} (°C)	T _{support} (°C)	débit total de H ₂ (cc/mn)	Nbre de millimoles de AsCl ₃ à l'heure	vitesse moyen- ne de crois- sance μ/h
3Ah	820	700	150	4,02	16
3Ai	820	700	140	2,98	12
3Ak	820	700	125	3,50	14,5
3Ap	820	700	80	1,95	10,5
3Ar	820	700	80	1,08	6
3Bd	820	700	100	1,69	9
3Bf	820	700	100	1,18	8

Ces valeurs moyennes sont portées sur la figure 18. La vitesse de croissance croît linéairement avec la concentration en AsCl₃ du gaz.

IV-3-3 Influence de l'orientation cristallographique des support

Afin de déterminer l'influence de l'orientation des supports sur la vitesse de croissance, différents dépôts ont été effectués sur des échantillons de germanium d'orientations (111), (110) et (100) et possédant une même surface géométrique de 3 mm x 10 mm. Ces échantillons placés sur un porte-échantillon plat en quartz occupent la même position dans le four vis-à-vis du profil de température. Les épaisseurs obtenues, portées dans le tableau V montrent que la vitesse moyenne de dépôt se fait plus rapidement sur les surfaces (100), viennent ensuite les surfaces (110) et (111).

Tableau V

N°	3Ax	3Bd	3Be	3Bg	3Bk
dépôt (111) en μ	21,5	8	18,5	8,2	2
dépôt (110) en μ	33	13	25	9	2,5
dépôt (100) en μ	41	15	36	14	4
$\frac{v(100)}{v(111)}$	1,9	1,9	#2	1,7	2
$\frac{v(110)}{v(111)}$	1,5	1,6	1,3	1,1	1,2

Cette différence de vitesse de dépôt est expliquée par la différence de structure de ces surfaces (30). Elle montre aussi qu'il existe une réaction à l'interface entre le support et le gaz environnant. Cette réaction ne détermine cependant pas à elle seule les vitesses de dépôt. D'après les résultats du paragraphe 2, l'influence de la sursaturation en atomes de Ga et d'As au niveau des supports est importante. Il y a donc plutôt un équilibre entre ces deux phénomènes.

C H A P I T R E V

CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DEPOTS

Les dépôts de GaAs obtenus avec les montages à HCl et à $AsCl_3$, dans les conditions optimales d'épitanie définies au paragraphe III-4-2, possèdent des caractéristiques cristallographiques similaires. La morphologie des dépôts est examinée au microscope optique, leur orientation et leur cristallinité sont étudiées par diffraction des RX et par diffraction électronique.

V-1 MORPHOLOGIE DES DEPOTS

L'observation au microscope optique permet d'avoir un premier contrôle de la qualité cristallographique des dépôts.

Lorsque les supports sont chauffés aux environs de $650^{\circ}C$ les dépôts sont formés d'un amas de cristallites d'orientations quelconques caractérisant leur polycristallinité. La surface est très rugueuse (photo 19).

La planéité des couches s'accroît au fur et à mesure que la température du support T_s augmente. Ce phénomène bien connu en épitanie s'explique par l'augmentation de la mobilité des atomes déposés qui peuvent alors circuler plus librement sur la surface et ont moins de tendance à s'agglomérer en flots. Cet effet de la température est montré par les photos (20), (21) et (22) qui donnent les aspects caractéristiques des couches de GaAs déposées sur du Germanium (100) aux températures respectives de $680^{\circ}C$, $700^{\circ}C$ et $720^{\circ}C$. Avec nos montages à gaz chlorhydrique et en employant du Ge comme supports nous avons constaté qu'il existe une température limite,



Photo 21 Pastille 3 Av. - Ga As (100) / Ge (100) - $T_s = 700^\circ\text{C}$



Photo 22 Pastille 2 D5 - Ga As (100) / Ge (100) - $T_s = 720^\circ\text{C}$



Photo 19: Pastille 1 B10 - Ga As polycrystallin / Ge (100) - $T_s = 630^\circ\text{C}$



Photo 20: Pastille 2 C17 - Ga As (100) / Ge (100) - $T_s = 680^\circ\text{C}$

qui est de 730°C , au delà de laquelle la surface des dépôts est souvent tachetée en de nombreux endroits qui semblent être des points de recristallisation d'une phase solide-liquide (photo 23). Ce phénomène serait dû à l'eutectique Ge-As. En effet, l'examen des diagrammes de cristallisation des systèmes binaires Ge-As, Ge-Ga et pseudo-binaire Ge-GaAs (31) montre que les deux derniers sont des diagrammes simples, alors que celui du système Ge-As possède deux points eutectiques situés à 725°C et 736°C (32).

Les photos 24, 25 et 26 montrent les surfaces caractéristiques des dépôts sur du germanium (110) à 680°C et sur du germanium (111) à 680°C et 700°C . La planéité des couches varie avec l'orientation. Dans les mêmes conditions de dépôt, les films (100) présentent les surfaces les plus planes, viennent ensuite les films (110) et (111).

Dans notre cas d'hétéroépitaxie GaAs/Ge, les dépôts possèdent un grand nombre de défauts de croissance et sur leur surface apparaissent toujours des figures géométriques qui sont dues probablement en même temps aux fautes d'empilement classiques et aux précipitations d'impuretés dont la grande partie serait constituée d'atomes de germanium comme nous allons le voir au chapitre suivant. Une réplique de surface (photo 27) montre que ces figures sont en creux. Cette réplique de surface montre aussi que les portions des carrés qui caractérisent les défauts d'empilement dans les couches (100) n'ont pas toutes la même longueur. Ceci suggère que ces fautes ne prennent pas naissance seulement à l'interface, mais proviennent aussi des impuretés incorporées pendant la croissance.



Photo 25: 3Bh - Ga As (111)/Ge (111) -
Ts = 680°C

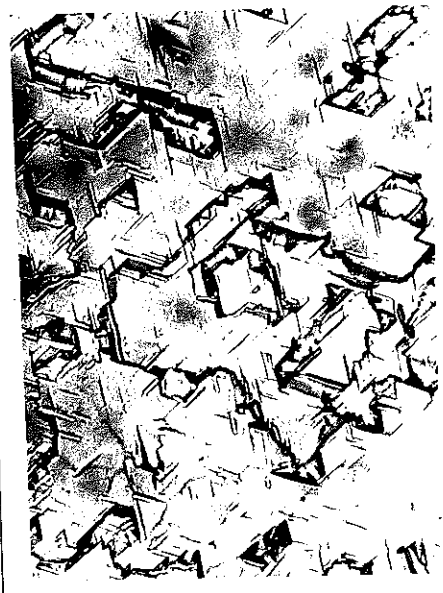


Photo 26: 3An - Ga As (111)/Ge (111) -
Ts = 700°C



Photo 23: 2C6 - Ga As (100)/Ge (100) -
Eutectique Ge-As
Ts = 780°C

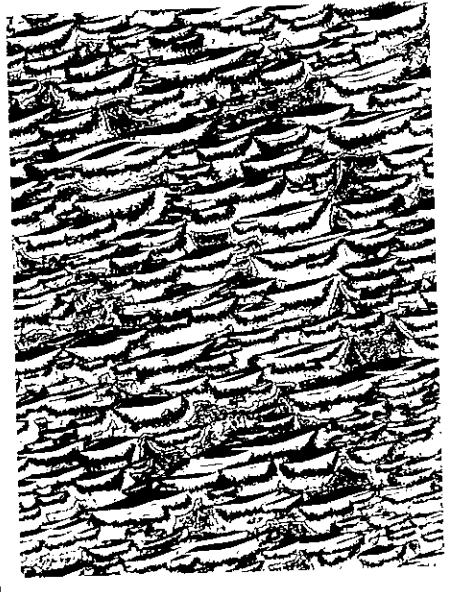


Photo 24: 3Bh - Ga As (110)/Ge (110) -
Ts = 680°C

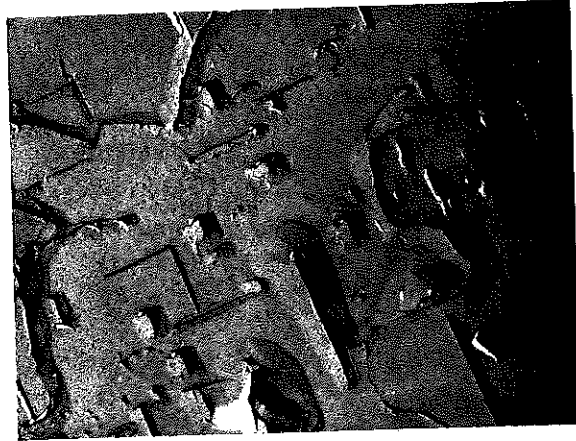


Photo 27 : $\text{GaAs}(100)/\text{Ge}(100)$ - Réplique de surface

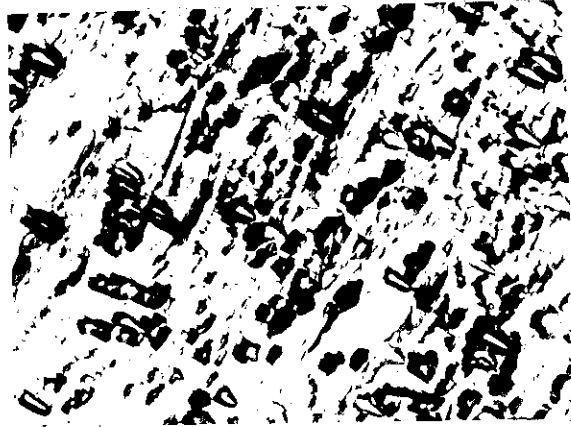


Photo 28 : $\text{GaAs}(110)/\text{Ge}(110)$ - 18 mn d'attaque chimique

V-2 TAUX DE DISLOCATIONS

Les dislocations qui émergent à la surface des couches épitaxiées peuvent être révélées par des attaques chimiques appropriées. Les solutions chimiques utilisées avec succès sont les suivantes :

- a) 2ml H₂O, 8mg AgNO₃, 1g CrO₃, 1ml HF (33)
- b) solution RC-1 (34)

Le comptage du nombre de dislocations contenues dans une surface donnée s'effectue ensuite à l'aide d'un microscope muni d'un microscope oculaire étalonné. Le taux de dislocations est évalué en prenant la moyenne des nombres comptés au centre et aux quatre points, deux à deux diamétralement opposés, sur la périphérie de la surface.

Les taux moyens de dislocations émergentes trouvés sont de $2 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$. Ces valeurs atteignent $7 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$ pour les couches de mauvaise qualité.

La photo 28 montre une couche GaAs (110) après 18 minutes d'attaque avec la solution a). On distingue sur cette photo des dislocations inclinées de type A et des dislocations parallèles à la surface de type B.

V-3 ORIENTATIONS ET CRISTALLINITE DES DEPOTS

Etant donnés les structures blende et diamant du GaAs et du Ge et leur faible désaccord paramétrique l'orientation cristallographique du dépôt est identique à celle du substrat. Des diagrammes de Laue en retour permettent de vérifier rapidement ces orientations.

L'étude de la qualité cristalline des dépôts s'effectue plus commodément par diffraction électronique. En effet, une couche monocristalline de GaAs peut comporter plusieurs macles par mérièdrie réticulaire, qui donnent sur le diagramme de diffraction des taches satellites, lorsque l'azimuth du faisceau électronique incident est bien choisi.

Dans les structures à empilement cubique compact, en particulier dans les structures cubique faces centrées et cubique diamant une macle se manifeste par une déviation de la séquence d'empilement des plans (111) suivant l'axe $[111]$. Cet empilement ne se fait plus dans l'ordre parfait ABCABCA... mais se ferait par exemple suivant ABCA[✓]CBA... (fig.29). Le plan A est appelé plan de macle et l'axe qui lui est perpendiculaire, l'axe de macle. Dans les mêmes conditions une faute d'empilement s'écrira ABCA[✓]CABC ... les deux individus maclés sont symétriques par rapport au plan A.

L'étude des macles dans les structures à empilements compacts a été entreprise par plusieurs auteurs (35). Citons brièvement les résultats concernant le système cubique à faces centrées :

1) les plans (100) et (110) étant plans de symétrie du réseau ne peuvent pas être plans de macle.

2) les plans (111) et (211) conduisent à une même macle d'ordre 3. C'est de loin la plus courante et pratiquement c'est la seule qu'on a à considérer.

Ces macles $\langle 111 \rangle$ sont observables sur les diagrammes de diffraction lorsque l'incidence du faisceau d'électrons se fait suivant les azimuths $\langle 110 \rangle$, ce faisceau se trouvant alors placé perpendiculairement en même temps à un plan du réseau réciproque de la matric

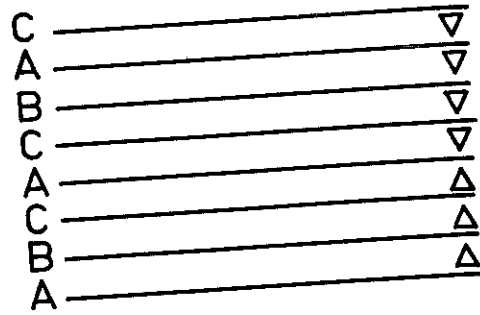


Fig: 29 Macle dans un système CFC

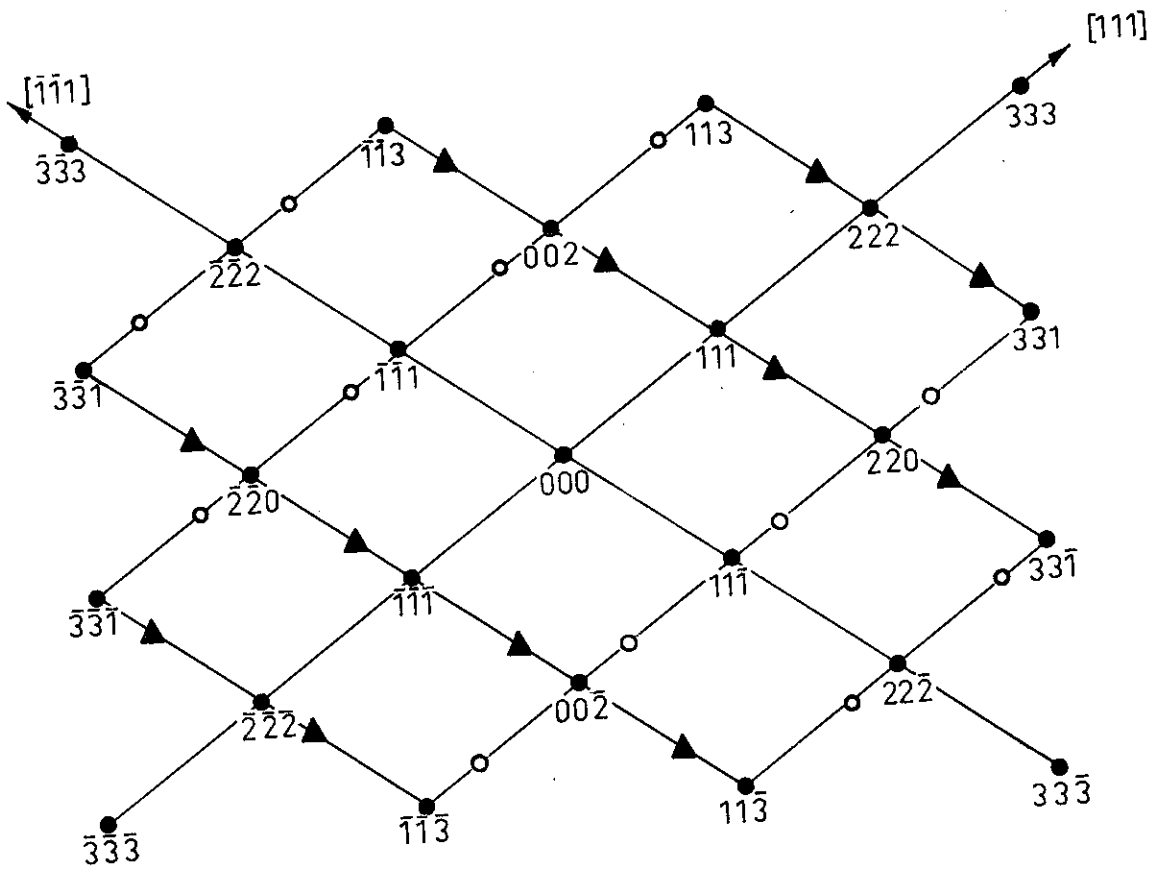


Fig: 30 Réseau réciproque d'un réseau blende - azimuth $[1\bar{1}0]$

- Taches normales
- 1^{ère} macle
- ▲ 2^{ème} macle

et à un plan du réseau réciproque de la macle. Ces azimuths offrent d'autre part l'avantage de donner des diagrammes simples et de faire apparaître un grand nombre de plans à faibles indices.

Nous avons choisi l'azimuth $|\bar{1}\bar{1}0|$ afin de faire apparaître dans le plan réciproque les directions $[111]$ et $|\bar{1}\bar{1}\bar{1}|$. Le réseau réciproque de la structure blende est alors donné par la figure 30. Une macle (111) donne des taches supplémentaires qui sont symétriques, par rapport à l'axe $[111]$, de celles correspondant aux plans du réseau de la matrice. La même règle de symétrie s'applique pour la macle $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Etude des diagrammes.

Les couches déposées aux températures T_s inférieures à 650°C environ sont polycristallines. Le diagramme de diffraction d'un film de GaAs déposé sur du Ge(100) à 630°C est en anneaux (photo 31). Des orientations préférentielles apparaissent lorsque T_s devient supérieures à 650°C ; les anneaux s'effacent, mais les diagrammes comportent de nombreuses taches parasites en plus des satellites caractéristiques des macles. Ces taches parasites seraient dues aux inhomogénéités de la couche. Les macles persistent jusqu'aux températures T_s de 680°C . Les diagrammes 32 et 33 correspondent aux dépôts de GaAs obtenus à 680°C sur du Ge (100) et (111). Sur le diagramme 32 apparaissent des macles $[111]$ et $|\bar{1}\bar{1}\bar{1}|$ avec de faibles intensités, alors qu'une seule macle $[111]$ est observée sur le diagramme 33 mais avec une intensité comparable à celle des spots normaux. Il existerait dans cette couche une forte densité de plans maclés de type $[111]$. Aux températures de dépôt égales ou supérieures à 700°C les macles peuvent disparaître aussi bien dans les couches (111) que dans les couches (100) et (110) (diagrammes 34, 35 et 36).

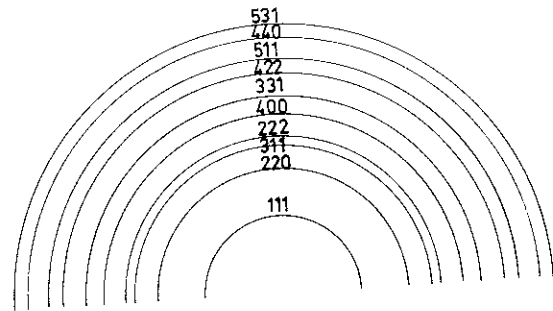
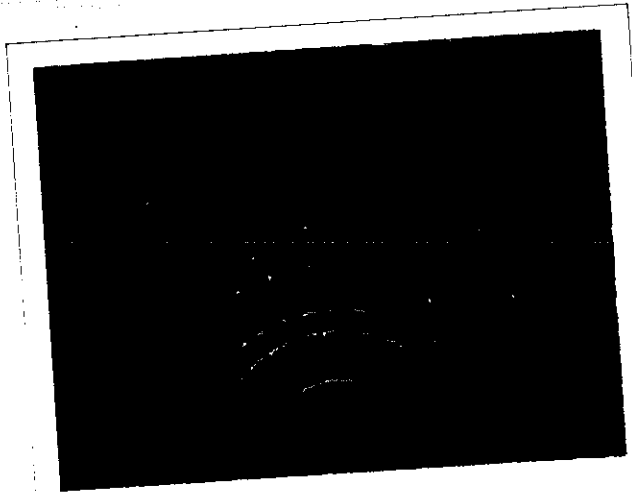


Fig:31. Diagramme de diffraction électronique
 Pastille 2 C17 - GaAs / Ge (100) - $T_s = 630^\circ\text{C}$

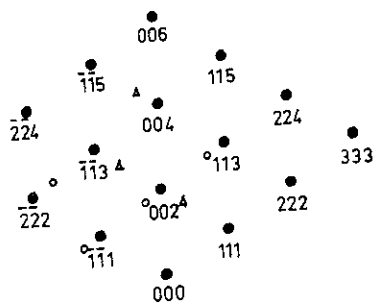


Fig:32. Diagramme de diffraction électronique
 Pastille 2 C1 - Ga As (100) / Ge(100) - $T_s = 680^\circ\text{C}$

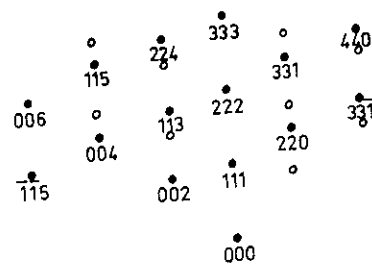
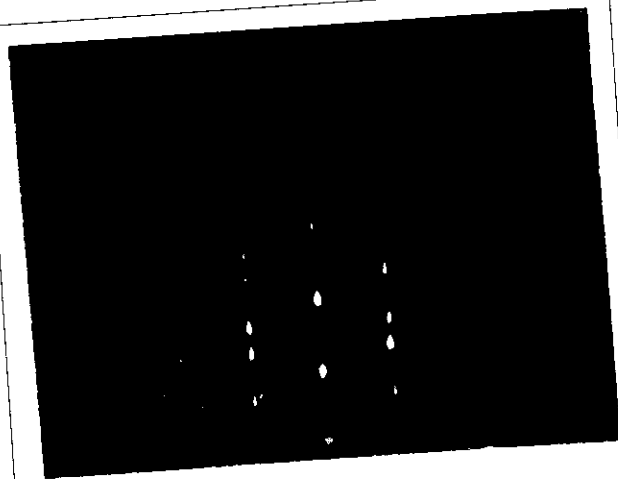


Fig:33. Diagramme de diffraction électronique
 Pastille 3Aj1 - GaAs(111) / Ge(111) - $T_s = 680^\circ\text{C}$

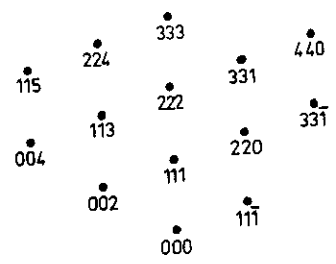


Fig:34 . Diagramme de diffraction électronique
 Pastille 3 Az - GaAs (111) /Ge(111) $T_s = 700^\circ\text{C}$

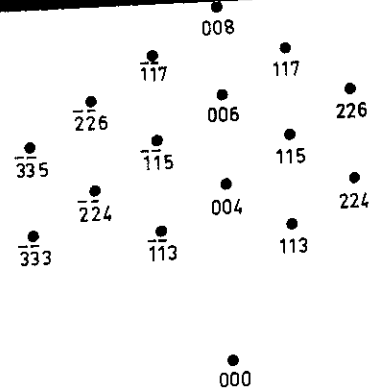


Fig: 35. Diagramme de diffraction électronique
 Pastille 2 D 2 - Ga As (100) / Ge(100) - $T_s = 700^\circ\text{C}$

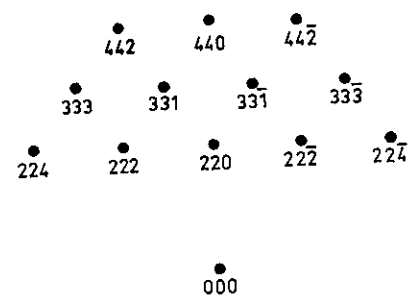
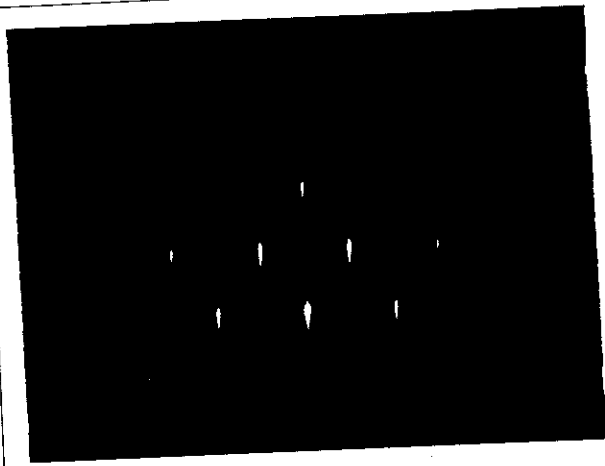


Fig:36. Diagramme de diffraction électronique
 Pastille 3A j 3 - Ga As (110) / Ge(110) - $T_s = 700^\circ\text{C}$

C H A P I T R E VI

CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES DEPOTS

VI-1 MESURES ELECTRIQUES

VI-1-1 Méthodes de mesure.

Les caractéristiques électriques des couches épitaxiales de GaAs sont déterminées généralement par des mesures non destructives de résistivité et de mobilité à l'aide des appareils mis au point dans le laboratoire. La méthode des 4 pointes est utilisée pour évaluer les résistivités (36). Les mobilités sont données par un appareillage basé sur l'effet Corbino (37).

A titre de contrôle, d'autres mesures ont été entreprises par des méthodes classiques nécessitant la réalisation de contacts électriques comme la méthode de Van der Pauw ou l'élaboration préalable de l'échantillon pour des mesures de type pont. Les résultats obtenus sont comparables aux précédents.

Le type électrique des couches est déterminé soit par la technique de la pointe chaude et de la pointe froide, soit plus simplement par la polarité de la tension de Corbino.

VI-1-2 Résultats.

Toutes les couches de GaAs sont de type N.

Les résistivités et les mobilités de ces dépôts varient suivant la technique de synthèse utilisée et la pureté des réactifs.

a) Avec le montage à sources de Ga et d'As séparées, en employant le gaz chlorhydrique Péchiney (qualité commerciale), les mobilités varient entre 80 et 100 $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et les résistivités sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Une amélioration de ces résultats est obtenue avec l'emploi du gaz chlorhydrique généré sur place. Des valeurs moyennes de 150 $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ont ainsi été atteintes.

b) Avec le montage à source unique de GaAs et en utilisant du gaz chlorhydrique généré sur place les mobilités varient entre 300 et 400 $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et les résistivités de 3 à $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

c) L'emploi du trichlorure d'arsenic donne de meilleurs résultats. Les valeurs moyennes des mobilités et de résistivités sont de 500 - 800 $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Certains dépôts particulièrement bons accusent des valeurs avoisinant le millier de $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et quelques centièmes d'ohm-cm. Le tableau suivant donne quelques valeurs types des échantillons couramment obtenus.

Pastilles	Epaisseur (en μ)	Mobilité $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$	Résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$	Température de dépôt
2C8	9	925	$9 \cdot 10^{-3}$	690
2D2	10	980	$12 \cdot 10^{-3}$	695
2D1	8,5	620	$5,0 \cdot 10^{-3}$	690
3AD	15	600	$6 \cdot 10^{-3}$	700
3An	8	520	$8 \cdot 10^{-3}$	700
2E1	10	750	$7,3 \cdot 10^{-3}$	700
2E6	18	625	$6,5 \cdot 10^{-3}$	690
3Ac	17	380	$4 \cdot 10^{-3}$	700
2E2	8	480	$5 \cdot 10^{-3}$	700

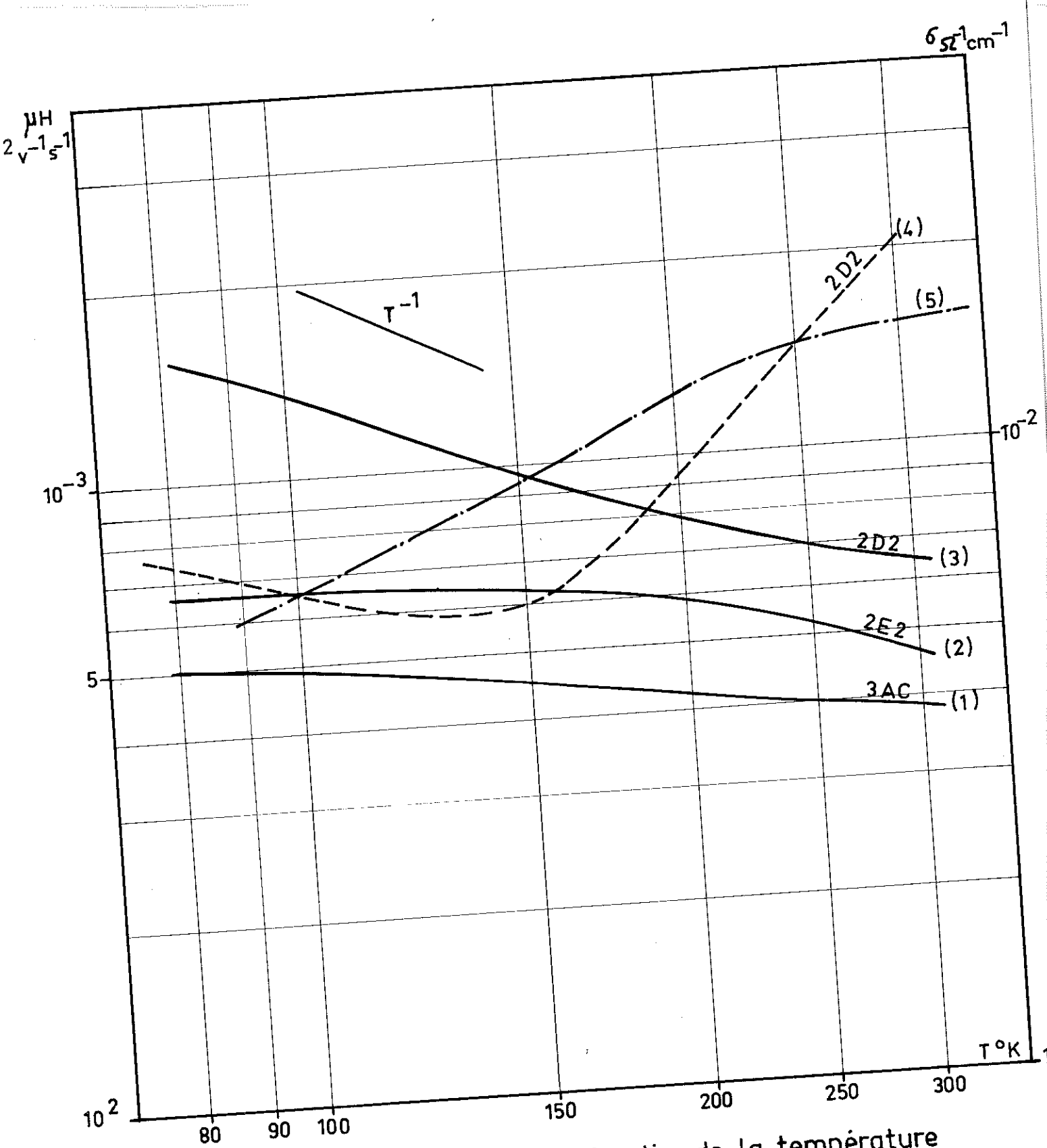


Fig:37 . Mobilité et conductibilité en fonction de la température
 Courbes (1), (2) et (3) : mobilités
 Courbe (4) : conductibilité de l'échantillon 2 D 2
 Courbe (5) : 10×6 d'un échantillon GaAs massif (réf

Les mesures de la mobilité en fonction de la température, (fig.37) entre la température ambiante et celle de l'azote liquide, montrent une très légère variation pour les dépôts à faibles mobilités (échantillons 2E2, 3AC) et une variation plus rapide, avec une pente de la courbe s'approchant la pente en T^{-1} citée dans la littérature pour le matériau massif (38) pour les dépôts plus propres (échantillon 2D1). La variation de la conductibilité de l'échantillon 2D1 est aussi portée sur la figure en même temps que celle d'un échantillon GaAs massif citée par Whelan et Wheatley (39)

VI-1-3 Interprétation des résultats.

D'après les résultats précédents, on remarque que les caractéristiques électriques des dépôts s'améliorent sensiblement avec la pureté du gaz réactif et des matériaux qui constituent les sources. Ainsi le trichlorure d'arsenic 99,999 % donne-t-il les meilleurs et le montage à sources séparées utilisant le gaz HCl les moins bons, car dans ce dernier cas l'arsenic ajoute sa propre part d'impuretés.

Notons aussi que les valeurs citées ci-dessus correspondent à des couches déposées à 690 - 700°C. Pour des températures plus élevées, elles sont plus mauvaises malgré une amélioration cristallographique des dépôts. La nature et le taux de dopants des substrats de germanium n'ont pas une influence décelable sur les caractéristiques électriques des couches.

Ces valeurs restent cependant bien inférieures à celles rencontrées dans le matériau massif. En dehors des atomes étrangers apportés par le gaz et les produits de départ il doit exister d'autres causes qui contribuent à abaisser la mobilité et la résistivité des dépôts.

Une des causes importantes serait le dopage du dépôt par le germanium venant du support. En effet, un atome de germanium peut, par substitution, occuper dans le réseau GaAs soit le site As, soit le site Ga. Il devient ainsi soit un atome donneur, soit un atome accepteur.

Plusieurs études ont montré qu'aux faibles concentrations les atomes de Ge occupent préférentiellement les sites As et qu'aux concentrations élevées ils se partagent entre sites Ga et sites As. Ainsi J.M. Whelan et col (40) ont-ils trouvé que pour une concentration de $1,5 \cdot 10^{18}$ atomes de Ge par cm^3 dans le GaAs le rapport du nombre d'atomes électriquement actifs sur le nombre total d'atomes de Ge n'est égal qu'à 0,2. D'autre part, Kolm et col. (41) ont montré que pour des concentrations de $2 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ les atomes de germanium sont amphotères dans le GaAs.

De ces résultats, il apparaît qu'il existe un important phénomène de compensation, et on doit s'attendre à avoir de faibles mobilités avec des couches de GaAs dopées par du germanium dans la gamme des concentrations de $10^{18} / \text{cm}^3$.

Le germanium peut passer dans le GaAs soit par diffusion soit par transport en phase vapeur. En effet, les supports de germanium, chauffés aux environs de 700°C et placés dans un gaz réactif sont attaqués par ce gaz et transformés en composés gazeux qui se déposent ensuite avec le GaAs. Ceci semble être le mécanisme prépondérant du dopage et peut masquer le phénomène de diffusion : plusieurs expériences faites avec des vitesses de dépôts différentes ($10 \mu/\text{h}$ et $30 \mu/\text{h}$) ont donné des mobilités et des résistivités du même ordre de grandeur, les supports étant maintenus aux mêmes températures et les épaisseurs des couches étant toutes fixées

aux alentours de 10μ . Il n'existe actuellement aucune donnée dans la littérature concernant le coefficient de diffusion du germanium dans le GaAs ; mais les résultats ci-dessus montrent que la distribution des impuretés dans le GaAs ne suit apparemment pas la loi de Fick sur la diffusion des solides.

Une cause secondaire de la faible mobilité serait due à des défauts structurels des couches de GaAs.

L'influence des dislocations sur les propriétés électriques des semi-conducteurs est attribuée à l'apparition des liaisons libres causées par la rupture du réseau aux endroits perturbés. Dans un semi-conducteur de type N, la dislocation devient une ligne de charge négative entourée par un cylindre de charge positive. La mobilité est réduite par l'effet de distorsions des lignes de courant et l'effet de diffusion d'impuretés ionisées (37). Des expériences effectuées sur les matériaux massifs ont montré que cette réduction est relativement faible, par exemple avec du germanium N et pour une densité de dislocations de 10^7 à 10^8 cm^{-2} R.A. Logan et col (42) ont trouvé un abaissement de la mobilité de 10 %. Dans le cas de l'hétéroépitaxie GaAs-Ge cette contribution peut être plus importante, car outre des défauts de croissance de la couche, il existe à l'interface une densité de 10^{12} cm^{-2} de charges libres qui proviennent du désaccord paramétrique entre ces corps (15).

VI-2 ETUDES DES HETEROJONCTIONS

Afin d'étudier le comportement en redresseur de nos couches de GaAs N déposées sur des supports de Germanium N et P, plusieurs diodes ont été fabriquées et leurs caractéristiques statique $I = f(v)$ ont été relevées.

VI-2-1 Réalisation des contacts ohmiques.

Le problème délicat réside dans la prise de contact ohmique sur la couche de GaAs. Plusieurs procédés ont été essayés :

contacts par pression, utilisation d'un mélange pâteux de In-Hg et contacts soudés. Ce dernier procédé qui a donné des meilleurs résultats s'opère de façon suivante :

Le contact ohmique sur le GaAs est obtenu en évaporant de l'étain sur support non chauffé. La diffusion de l'étain se fait en chauffant les échantillons sous hydrogène à 350°C, pendant 30 minutes, lesquels, après ce traitement sont coupés en petits morceaux de quelques mm² de surface et montés sur des embases T05 dorées. Un fil d'aluminium thermocompressé sur la couche d'étain est ensuite relié à une borne de sortie. Le germanium est soudé à l'embase soit par entectique Au-Ge soit par une mince couche d'indium.

VI-2-2 Caractéristiques statiques des hétérojonctions.

A) Hétérojonctions GaAs N/Ge P.

Les meilleures diodes fabriquées avec des couches de GaAs ($\mu = 600 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\rho = 5.10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) déposées sur des supports de germanium de type P et de résistivités 0,006 $\Omega \cdot \text{cm}$, 0,6 $\Omega \cdot \text{cm}$ et 28 $\Omega \cdot \text{cm}$ présentent l'allure générale des caractéristiques $I = f(v)$ des jonctions P - N (fig38) avec cependant des courants de fuite assez importants qui augmentent progressivement avec la tension inverse appliquée. Les tensions de claquage s'échelonnent entre 4 et 10 v, à la température ambiante.

Dans le sens direct, la loi de variation du courant en fonction de la tension appliquée peut être mise sous la forme classique :

$$I = I_0 \left| \exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right| \quad (\text{VI-1})$$

Les courbes représentant $\log I$ en fonction de V (fig. 39) possèdent au départ une pente voisine de 1. Leur courbure s'accroît aux polarisations voisines de 50 mV. Au-dessus de 150 mV, apparaissent des zones à pente linéaire. Dans ces parties, le facteur n de l'exponentielle est compris entre 2, 1 et 2,45 pour les diodes étudiées. Aux polarisations plus élevées, l'effet de la résistance série est prédominant et on observe un aplatissement de ces courbes.

Dans une homojonction P - N idéale de Shockley dont le courant est uniquement dû au mécanisme de diffusion, le facteur n de la loi exponentielle est égal à 1. Les valeurs élevées de n observées avec ces hétérojonctions indiquent que le courant est dû au phénomène de générations et de recombinaisons dans la zone de transition, pour lequel la théorie de Sah, Noyce et Shockley (43) a attribué la valeur de $n = 2$. Ces couches de GaAs correspondent d'ailleurs parfaitement au cas typique de large bande interdite, faibles durées de vie et faible résistivité prédit par ces auteurs. Avec ces hétérojonctions, en dehors de ce courant interne, nous serions en présence des effets de surface et de résistance série qui contribuent à écarter la croissance du courant de la loi idéale

Dans le sens inverse, avant les claquages, la variation de I_i en fonction de V peut être mise sous la forme :

$$I = GV^m \quad (\text{VI-2})$$

dans laquelle G représente une conduction de fuite et m un facteur qui prend la valeur de 0,8 aux faibles polarisations et devient ensuite supérieur à 1 dans la zone de préclaquage (fig.40). Il y a alors, outre le courant de fuite, l'apparition d'avalanche.

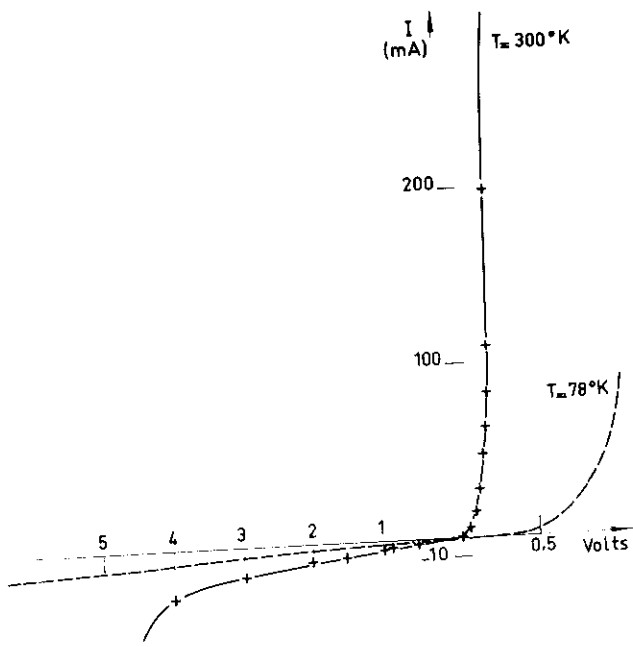


Fig: 38 Hétérojonction GaAs N / Ge P (28 Ω.cm)
3 Be (2)

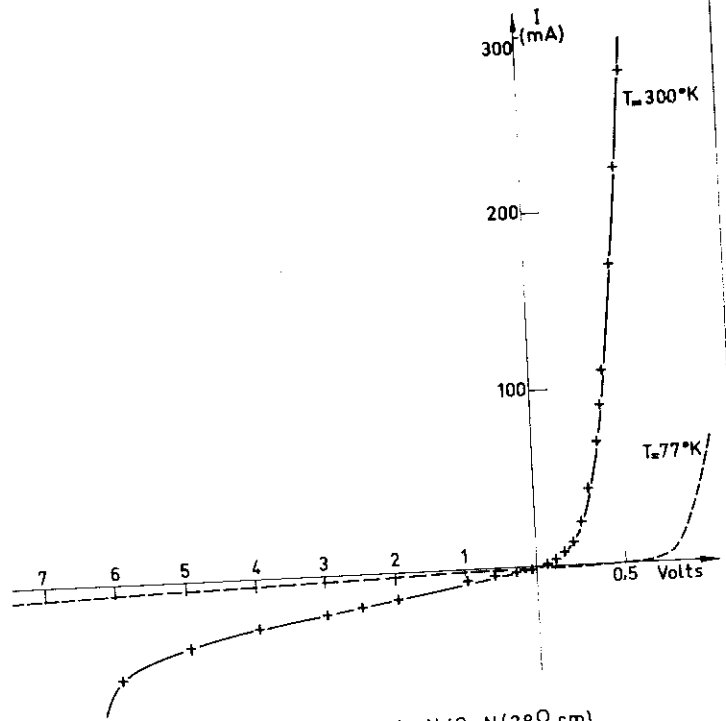


Fig: 41 Hétérojonction GaAs N / Ge N (28 Ω.cm)
3 Ao(1)

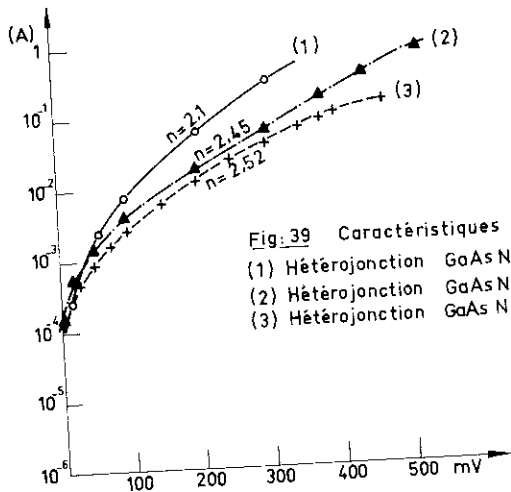


Fig: 39 Caractéristiques directes
(1) Hétérojonction GaAs N / Ge P. 3Be(2)
(2) Hétérojonction GaAs N / Ge P 2D5(1)
(3) Hétérojonction GaAs N / Ge N. 3Ao(1)

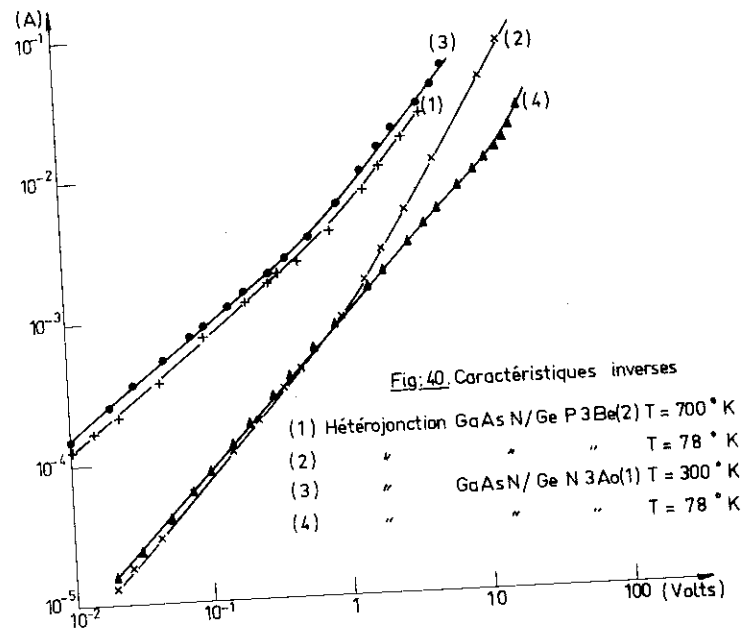


Fig: 40. Caractéristiques inverses
(1) Hétérojonction GaAs N / Ge P 3Be(2) T = 700° K
(2) " " " " T = 78° K
(3) " GaAs N / Ge N 3Ao(1) T = 300° K
(4) " " " " T = 78° K

Le rapport du courant direct sur le courant inverse, à 300 mV, a une valeur moyenne de 150.

B) Hétérojonctions GaAs N/Ge N.

Le GaAs et le Ge possèdent des hauteurs de bande interdite différentes. Il s'en suit que dans ces matériaux les bandes de conduction et de valence se trouvent à des niveaux d'énergie différents et une hétérojonction N - N ou P - P peut présenter un effet redresseur (44).

Des hétérojonctions N - N ont été fabriquées avec des couches GaAs N déposées sur du germanium N de résistivité $28\Omega \text{ cm}$. La caractéristique statique d'une de ces diodes est montrée par la fig. 41. L'examen de la caractéristique directe, Ge polarisé positivement et GaAs négativement, montre que le facteur n dans la formule générale du courant direct est voisin de 1 aux faibles polarisations et prend ensuite des valeurs voisines de 2,5. La courbe s'aplatit aux fortes polarisations sous l'effet de la résistance série. Cette valeur de n suggère que le courant est dû au mécanisme de générations et de recombinaisons. Elle concorde aussi à celle citée par Aladinski et al (45) pour des hétérojonctions formées de Ge N déposé sur du GaAs N. Ces auteurs ont signalé à ce propos l'analogie entre ces hétérojonctions et les contacts métaux-semiconducteurs.

La variation du courant inverse en fonction de la tension suit, à la température ambiante, la même loi $I_i = GV^m$ ci-dessus. A 780°K , le facteur m reste voisin de 1 jusqu'à la zone de préclaquage.

Pour des tensions de 300 mV, le rapport du courant direct sur du courant inverse est égal à 22.

C O N C L U S I O N

Nous avons obtenu de manière reproductible l'épitaxie de l'arséniure de gallium sur des supports de germanium de type N et P, de différentes résistivités et d'orientations (111), (110) et (100).

Dans le but de rechercher une méthode permettant d'obtenir des dépôts de bonnes qualités à la fois cristallographiques et électriques nous avons expérimenté trois montages à tube ouvert dont deux, l'un à sources de Ga et As séparées, l'autre à source unique de GaAs massif, utilisent comme gaz de transport de l'anhydride chlorhydrique. Dans le troisième, le gaz réactif étant du trichlorure d'arsenic seul l'apport du gallium par la source est nécessaire.

La connaissance des réactions de transport et l'influence de différents paramètres d'épitaxie sur les vitesses de transport du matériau source et de croissance des dépôts permet d'exploiter d'une façon optimale un montage. Les domaines de température et de débits à l'intérieur desquels l'épitaxie réussit ont été déterminés pour ces trois montages. Une étude plus détaillée du montage à AsCl_3 a été entreprise.

Les trois montages cités peuvent donner de façon routinière des dépôts épitaxiaux. Les caractéristiques cristallographiques de ces dépôts sont équivalentes quelle que soit leur origine. L'étude en diffraction électronique montre que ces films sont polycristallins lorsque la température du support est inférieure à 650°C . Une orientation préférentielle apparaît au-dessus de cette température. Les couches deviennent ensuite monocristallines mais maclées. La température du support continuant à augmenter, les macles à leur tour disparaissent vers 700°C .

Les caractéristiques électriques des dépôts sont par contre différentes suivant le gaz réactif et les matériaux utilisés. Le trichlorure d'arsenic de pureté 99,999 % donne des résultats meilleurs que ceux du gaz chlorhydrique dont la pureté n'est pas contrôlable. Dans le montage à sources séparées, l'arsenic apporte sa propre part d'impuretés ce qui expliquerait les faibles valeurs de mobilité et de résistivité observées.

Les mobilités et résistivités couramment obtenues avec le montage à AsCl_3 sont en moyenne de $600 - 800 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et de $5.10^{-3} - 8.10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Certains dépôts accusent le millier de $\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et le centième d'ohm cm. Elles représentent une nette amélioration par rapport aux valeurs de $100 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $2.10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ trouvées avec le montage à deux sources dans la première partie de notre travail. Cependant ces chiffres sont faibles devant ceux rencontrés dans le matériau massif (par exemple $5.000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$). Une des causes principales de cette différence est attribuée au dopage du GaAs par le germanium venant du support. Les défauts structuraux dont le nombre est assez élevé dans ce cas d'hétéroépitaxie ajoutent aussi leur contribution. Plusieurs hétérojonctions GaAsN-GeP et GaAsN-GeN ont été élaborées. Leurs caractéristiques statiques montrent que l'effet redresseur est différent de celui des homojonctions P-N idéales de Schockley.

Ce travail, porté sur les dépôts de GaAs sur germanium, peut être utilisé immédiatement pour déposer ce matériau sur d'autres supports semi-conducteurs, isolants ou métalliques.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) H. SAINTE CLAIRE DEVILLE, Ann. 120, 176 (1861).
- (2) H. SCHÄFER - "Chemical Transport Reactions" - Academic Press - New York (1962).
- (3) J.R. KNIGHT, D. EFFER, P.R. EVANS - Solid State Electron. 8, 178 (1965).
- (4) P. PASCAL - "Nouveau Traité de Chimie Minérale" - tome XII Masson Ed., Paris (1958).
- (5) R.R. FERGUSSON, T. GABOR - J. Electroch. Soc. 111, 585 (1964).
- (6) HULTGREN, ORR, ANDERSON, KELLEY - "Selected values of Thermodynamics" - John Wiley and Sons - New York (1963).
- (7) P. PASCAL - "Nouveau Traité de Chimie Minérale" tome VI Masson Ed., Paris (1961).
- (8) M.A. ZUEGEL - J. Electroch. Soc. 112, 237 (1965).
- (9) B. SCHAUB, J.P. NOLIN - Le Vide n°118, 281 (1965).
- (10) "Inorganic Synthens" Vol. 1, H.S. Booth Ed. - Mac Graw Hill Book, New York (1939).
- (11) S.W. ING Jr., H.T. MINDEN - J. Electroch. Soc. 110, 995 (1963)
- (12) F.V. WILLIAMS, R.A. RUEHRWEIN - J. Electroch. Soc. 108, 1127 (1961).

- (13) H. KRÖMER - Proc. IRE 45, 1535 (1957).
- (14) R.L. ANDERSON - Solid State Electron. 5, 341 (1962).
- (15) R.L. LONGINI, D.L. FEUCHT - Trans. Met. Soc. AIME 223, 443 (1965).
- (16) J.A. AMICK - RCA Review Déc. 1963, 555.
- (17) N.A. GORYUNOVA - "The Chemistry of diamond - like semi-conductors" - Chapman and Hall - Londres (1965).
- (18) P. AIGRAIN, M. BALKANSKI - "Constantes sélectionnées relatives aux semi-conducteurs" - Pergamon Press (1961).
- (19) M.E. TRAUMANIS, E.Z. AKA - J. App. Phys. 23, 330 (1952).
- (20) O. MADELUNG - "Physics of III-V compounds" John Wiley and Sons (1964).
- (21) C. HILSUM, A.C. ROSE INNES "Semiconducting III-V compounds" Pergamon Press (1961).
- (22) B.A. IRWING - "The Electrochemistry of semi-conductors" Academic Press (1962).
- (23) A. REISMAN, R. ROHR - J. Electroch. Soc. 111, 1425 (1964).
- (24) M.V. SULLIVAN D.L. KLEIN, R.M. FINE, L.A. POMPLIANO, G.A. KOLB J. Electroch. Soc. 110, 412 (1963).
- (25) K.J. MILLER, M.J. GRIECO - J. Electroch. Soc. 111, 1099 (1964).
- (26) J.A. AMICK, E.A. ROTH, H. GOSENBERGER - RCA Review Déc. 1963, 473.

- (27) J.L. RICHARDS - Rapport scientifique AF CRL 64-407
PHILCO SCIENTIFIC LABORATORY.
- (28) C.N. COCHRAN, L.M. FOSTER - J. Electroch. Soc. 109, 144 (1962).
- (29) B. SCHWARTZ - Rapport MM 64-2641-12 (1964)
BELL TEL. LAB.
- (30) M. RUBENSTEIN, E. MYERS - J. Electroch. Soc. 113, 365 (1966).
- (31) Y. TAKEDA, T. HIRAI, M. HIRAO - J. Electroch. Soc. 112, 363
(1965).
- (32) P. PASCAL - "Nouveau Traité de Chimie Minérale", tome XX
Masson, Paris (1964).
- (33) M.S. ABRAHAMS, C.J. BUIOCCHI - J. App. Phys. 36, 2855 (1965).
- (34) M.S. ABRAHAMS - J. App. Phys. 35, 3626 (1964).
- (35) NGUYEN QUOC TI - Thèse de Docteur-ès-Sciences Physiques
Toulouse (1964).
- (36) I. GYOMLAI, J. VUILLOD - Colloque DGRST sur la microélectroni-
que - Montpellier - Oct. (1965).
- (37) J. VUILLOD - Thèse de Docteur Ingénieur - Grenoble (1966).
- (38) P. GLICKSMAN - "Properties of Elemental and Compounds semi-
conductors" - Vol. 5 Interscience Pub. (1960).

- (39) J.M. WHELAN G.H. WHEATLEY - J. Phys. Chem. Solids 6, 169
(1958).
- (40) J.M. WHELAN, J.D. STRUTHERS, J.A. DITZENBERGER - "Properties
of elemental and compounds semi-conductors" - Vol.5
Interscience Pub. (1960).
- (41) C. KOLM, S.A. KULIN, B.L. AVERBACH - Phys. Rev. 108, 965 (1957).
- (42) R.A. LOGAN, G.L. PEARSON, D.A. KLEINMAN - J. App. Phys. 30,
885 (1959).
- (43) C.T. SAH, R.N. NOYCE, W. SHOCKLEY - Proc. IRE Sept. 1957, 1228.
- (44) R.L. ANDERSON - IBM J. 4, 283 (1960).
- (45) V.K. ALADINSKII, A.A. MASLOV - Sov. Phys. Solid. State 7, 2789
(1966).

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble

Ce travail a été financé par le Centre National
de la Recherche Scientifique et la Délégation Générale
à la Recherche Scientifique et Technique (Contrat 62 FR 150).