

Université de Montréal

**Comprendre et maîtriser le passage de type I à type II de puits quantiques
d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur substrat de GaSb**

par

Guillaume Gélinas

Département de Physique

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.) en Physique

Décembre 2015

©Guillaume Gélinas, 2015.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :
**Comprendre et maîtriser le passage de type I à type II de puits quantiques
d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur substrat de GaSb**

présentée par
Guillaume Gélinas

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur Sjoerd Roorda, président-rapporteur
Professeur Richard Leonelli, directeur de recherche
Professeur Patrick Desjardins, codirecteur de recherche
Professeur Remo A. Masut, membre du jury
Professeur Simon Fafard, examinateur externe
Professeur Patrick Hayes, représentant du doyen

Thèse acceptée le : 10 mai 2016

Résumé

Les antimoniures sont des semi-conducteurs III-V prometteurs pour le développement de dispositifs optoélectroniques puisqu'ils ont une grande mobilité d'électrons, une large gamme spectrale d'émission ou de détection et offrent la possibilité de former des hétérostructures confinées dont la recombinaison est de type I, II ou III. Bien qu'il existe plusieurs publications sur la fabrication de dispositifs utilisant un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ qui émet ou détecte à une certaine longueur d'onde, les détails, à savoir comment sont déterminés les compositions et surtout les alignements de bande, sont rarement explicites. Très peu d'études fondamentales sur l'incorporation d'indium et d'arsenic sous forme de tétramères lors de l'épitaxie par jets moléculaires existent, et les méthodes afin de déterminer l'alignement des bandes des binaires qui composent ces alliages donnent des résultats variables.

Un modèle a été construit et a permis de prédire l'alignement des bandes énergétiques des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ avec celles du GaSb pour l'ensemble des compositions possibles. Ce modèle tient compte des effets thermiques, des contraintes élastiques et peut aussi inclure le confinement pour des puits quantiques. De cette manière, il est possible de prédire la transition de type de recombinaison en fonction de la composition.

Il est aussi montré que l'indium ségrègue en surface lors de la croissance par épitaxie par jets moléculaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb, ce qui avait déjà été observé pour ce type de matériau. Il est possible d'éliminer le gradient de composition à cette interface en mouillant la surface d'indium avant la croissance de l'alliage. L'épaisseur d'indium en surface dépend de la température et peut être évaluée par un modèle simple simulant la ségrégation. Dans le cas d'un puits quantique, il y aura une seconde interface GaSb sur $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ où l'indium de surface ira s'incorporer. La croissance de quelques monocouches de GaSb à basse température immédiatement après la croissance de l'alliage permet d'incorporer rapidement ces atomes d'indium et de garder la seconde interface abrupte.

Lorsque la composition d'indium ne change plus dans la couche, cette composition correspond au rapport de flux d'atomes d'indium sur celui des éléments III. L'arsenic, dont la source fournit principalement des tétramères, ne s'incorpore pas de la même manière. Les tétramères occupent deux sites en surface et doivent interagir par paire afin de créer des dimères d'arsenic. Ces derniers pourront alors être incorporés dans l'alliage. Un modèle de cinétique de surface a été élaboré afin de rendre compte de la diminution d'incorporation d'arsenic en augmentant le rapport V/III pour une composition nominale d'arsenic fixe dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Ce résultat s'explique par le fait que les réactions de deuxième ordre dans la décomposition des tétramères d'arsenic ralentissent considérablement la réaction d'incorporation et permettent à l'antimoine d'occuper majoritairement la surface. Cette observation montre qu'il est préférable d'utiliser une source de dimères d'arsenic, plutôt que de tétramères, afin de mieux contrôler la composition d'arsenic dans la couche.

Des puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb ont été fabriqués et caractérisés optiquement afin d'observer le passage de recombinaison de type I à type II. Cependant, celui-ci n'a pas pu être observé puisque les spectres étaient dominés par un niveau énergétique dans le GaSb dont la source n'a pu être identifiée. Un problème dans la source de gallium pourrait être à l'origine de ce défaut et la résolution de ce problème est essentielle à la continuité de ces travaux.

Mots clés : Alignement de bande, antimoniure, diffraction des rayons X, épitaxie, GaSb, puits quantique, ségrégation, spectroscopie.

Abstract

Antimonide-based semiconductors are promising in the development of optoelectronic devices considering that the high electron mobility, the possibility to emit or absorb light for a large number of wavelengths in the infrared region and the change in recombination type for confined heterostructure make them a prime subject of research. A good number of publications are aimed at developing devices based on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ alloys to emit or detect a specific wavelength without giving much information about the composition determination or the band alignment. There are only a few fundamental studies about the incorporation of indium and none about the incorporation of arsenic tetramers by molecular beam epitaxy. Also, the values of the band offsets between binary compounds forming the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ alloys diverge and the methods used to do so are sometimes arbitrary.

A model was constructed and predicts the band alignment between $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ alloys and GaSb for any values of x and y . This model considers thermal effects, strain and confinement for quantum wells. Therefore, it is possible to predict the type of recombination for any composition.

Indium atoms tend to segregate on the surface while the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ on GaSb is taking place by molecular beam epitaxy. This behavior has already been seen before and the work presented here corroborates this observation. It is possible to build up a thin layer of indium on the surface prior to the growth of the alloy to avoid a change of composition in the layer. The thickness of this layer is dependent on the temperature of the substrate and can be evaluated with a simple model of segregation. In the case of a quantum well, there will be another interface where the indium floating on the surface will incorporate. To avoid the formation of a long gradient of composition at this interface, it is recommended to grow a few monolayers of GaSb at low temperature without a growth interruption. This way, the indium will incorporate rapidly and leave a sharp interface.

The ratio between the indium beam equivalent pressure and the beam equivalent pressure of indium and gallium gives the nominal composition and is the same as the measured composition by XRD in the alloy. The incorporation of arsenic tetramers is not as straightforward in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ alloys and is shown to decrease when the V/III ratio is increased as measured by XRD. A simple kinetic model explained that this behavior is caused by antimony occupying a large fraction of the surface. The dissociation of tetramers into dimers is a reaction of second order and the tetramers occupy two sites on the surface and makes the incorporation a slower process. Therefore, the use of arsenic tetramers is not the best choice for a good control on the arsenic composition in the layer.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ quantum wells were grown on GaSb and were optically characterized to observe the transition of type I recombination to type II. This transition could not be corroborated because all the measurements showed an unknown transition related to the GaSb buffer layer. The origin of this optical signature could not be identified, but may be related to a contaminant in the gallium cell. Identifying the source of this problem and solving it will be essential to go further and observe the transition of type I to type II.

Keywords : Antimonide, band alignment, epitaxy, GaSb, quantum well, segregation, spectroscopy, x-ray diffraction.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract	iv
Abréviations et symboles	xxxii
Abréviations	xxxii
Symboles	xxxiii
Dédicace	xli
Remerciements	xlii
Introduction	1
Les semi-conducteurs III-V	1
Les antimoniures	4
Dispositifs et applications	6
Objectifs de la thèse	11
1 État des connaissances	13
1.1 Énergie et alignement de bandes	13

1.1.1	L'énergie de bande interdite d'alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	14
1.1.2	L'alignement des bandes et les transitions directes et indirectes	17
1.1.3	La courbure de bande des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	21
1.2	Croissance d'antimoniures	23
1.2.1	Les substrats de GaSb	23
1.2.2	Préparation et croissance de GaSb	25
1.2.3	L'incorporation d'indium dans les antimoniures	28
1.2.4	L'incorporation d'arsenic dans les antimoniures	34
1.2.5	Les interfaces : les échanges As/Sb et In/Ga dans les systèmes In-As/GaSb	36
1.3	Caractérisation optique	40
1.3.1	La photoluminescence en continue, résolue en temps et la diffusion Raman d'antimoniures	40
1.3.2	La spectroscopie modulée : les travaux de Kudrawiec, Motyka et coll.	44
1.4	Conclusions	48
2	Théorie et concepts de base	50
2.1	Calculs de l'énergie de bande interdite d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	50
2.2	Les effets thermiques : la loi de Varshni	51

2.3	Les effets de contrainte	54
2.3.1	La contrainte hydrostatique	56
2.3.2	La contrainte de cisaillement	57
2.3.3	Effets sur l'énergie de bande interdite	57
2.4	Calculs des masses effectives	59
2.4.1	Masse électronique	60
2.4.2	Masse trou lourd et trou léger	61
2.5	L'alignement des bandes	63
2.5.1	Les effets thermiques : variation de volume et couplage électron- phonon	63
2.5.2	Les effets de contrainte : le croisement des trous lourd et léger	65
2.5.3	Le coefficient de courbure : l'impact sur les bandes	66
2.6	Les puits quantiques	68
2.6.1	Calculs des niveaux énergétiques	68
3	Techniques expérimentales	73
3.1	Épitaxie par MBE	73
3.1.1	Système de croissance	74
3.1.2	Nettoyage du substrat de GaSb	76

3.1.3	Mesures par RHEED	76
3.1.4	Calibration	80
3.2	Caractérisation par diffraction des rayons X	85
3.3	Méthodes complémentaires	93
3.3.1	RBS	94
3.3.2	TEM	94
3.3.3	SEM	95
3.4	La spectroscopie modulée : modifier la fonction diélectrique	96
3.4.1	Réflectance photomodulée	98
3.4.2	Réflectance électromodulée sans contact	100
3.4.3	Paramétrisation des spectres	104
3.4.4	Absorption	105
3.4.5	Photoluminescence	106
4	Alignement des bandes d'$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb	108
4.1	Effets thermiques sur l'alignement des bandes	108
4.2	Effets de la largeur et de la composition d'un puits quantique sur l'énergie des niveaux confinés	112
4.3	Effet de courbure sur l'alignement des bandes	117

4.4	Les compositions d'indium et d'arsenic optimales pour observer la transition type I - type II	129
4.5	Conclusions	131
5	Incorporation d'indium et d'arsenic dans le GaSb	133
5.1	Couche tampon de GaSb	134
5.2	Optimisation des conditions de croissance d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb	134
5.2.1	L'effet de la température du substrat	135
5.2.2	L'effet du rapport V/III	137
5.2.3	L'effet du taux de croissance	140
5.3	L'incorporation d'indium en fonction du rapport de flux d'éléments III . .	141
5.4	L'incorporation d'arsenic en fonction du rapport V/III	145
5.5	Puits quantiques et gradient de composition	150
5.6	Modélisation d'incorporation d'indium et d'arsenic dans le GaSb	157
5.6.1	Les réactions et cinétique de surface	158
5.6.2	Simulations de l'effet du rapport V/III sur l'incorporation d'arsenic	162
5.7	Conclusions	164
6	Spectroscopie optique d'antimoniures	166
6.1	Optimisation des montages de modulation de la spectroscopie	167

6.2	Mesures de puits quantiques par modulation de l'électro-réfectance	170
6.3	Mesure optique des substrats de GaSb	178
6.4	Photoluminescence des couches tampon de GaSb	181
6.5	Photoluminescence de puits quantiques d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$	184
Conclusions et perspectives		186
	Conclusions	186
	Perspectives	189
Annexe A		191
	Cinétique de surface	191
	Ségrégation d'indium	194
Annexe B		196
	Calculs des positions énergétiques des bandes	196

Table des figures

0.1	Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille des nitrures, phosphures, arséniures et antimoniures (7).	2
0.2	Schéma des différents types de recombinaison d'une hétérostructure ABA où A et B sont deux matériaux différents.	3
0.3	Exemple d'une hétérostructure menant à un laser à cascade (32).	7
0.4	Niveaux énergétiques et localisation des électrons et des trous dans un système InAs/GaSb en fonction de l'épaisseur des puits quantiques : a) GaSb deux fois plus épais que l'InAs, b) même épaisseur et c) GaSb près de deux fois moins épais que l'InAs (36).	8
0.5	Efficacité des cellules photovoltaïques selon le type de matériau ou de jonction selon le <i>National Renewable Energy Laboratory</i> (40).	9
0.6	Représentation d'une cellule solaire à quatre jonctions sur substrat de germanium (42).	10
0.7	Rayonnement solaire émis et reçu à la surface de la Terre en fonction de la longueur d'onde (43).	10
1.1	Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 293 K selon les équations 1.1 et 1.2.	15
1.2	Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 293 K selon les équations 1.4 et 1.5.	16
1.3	Énergie de bande interdite d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en accord de maille avec le GaSb à 293 K pour différentes méthodes de calculs.	17

1.4	Position relative des bandes des binaires en utilisant les valeurs suggérées de $VBO_{GaAs} = -0.80$ eV, $VBO_{InAs} = -0.59$ eV, $VBO_{GaSb} = -0.03$ eV et $VBO_{InSb} = 0$ eV (7).	18
1.5	Épaisseur critique d'une couche épitaxiale en fonction de la valeur absolue de la différence de paramètre de maille relative (f) selon le modèle de Matthews et Blakeslee (49).	20
1.6	Photoluminescence de GaSb type p où $N_A - N_D = 12, 3.4$ et $1.5 \cdot 10^{16}$ cm ⁻³ et $N_D - N_A = 20 \cdot 10^{16}$ cm ⁻³ (i, ii, iii, iv) à gauche (60) et énergies de recombinaison proposées à droite où V_{GaGaSb} fait référence à un complexe lié d'une vacance et d'un antisite de gallium (59).	24
1.7	Réflectance <i>in situ</i> d'un substrat chauffé de GaSb epi-ready, attaqué au HCl et sans oxyde en haut ; attaqué au HCl et rincé à l'eau DI, au méthanol et à l'isopropanol en bas. La température se stabilise à 550 °C à 460 s (63).	26
1.8	Réflectance du GaSb chauffé marquant la désorption de l'oxyde de surface (63).	26
1.9	Incorporation d'indium dans un alliage d'InGaSb en fonction du rapport de flux incidents de TMGa et TMIIn et de la température du substrat (68).	29
1.10	Profils de la composition d'indium dans la couche en fonction de la distance par rapport à l'interface GaSb/InGaSb pour des compositions nominales de 10, 20, 30 et 40 % (69).	30
1.11	Longueur de ségrégation de l'indium à l'interface InSb/GaSb en fonction de la température du substrat (70).	31

1.12 Morphologie de surface d'alliages d'InGaSb pour des rapports V/III de 1, 1.5 et 2, menant aux compositions d'indium de 4, 6 et 7%, de haut en bas (71).	32
1.13 Coefficient de ségrégation (R) de l'indium en fonction de la température de croissance d'InGaAs sur GaAs à gauche et épaisseur d'indium en surface (x_s) en fonction de l'épaisseur de la couche selon l'épaisseur d'indium prédéposée (x_0) (67).	33
1.14 Incorporation d'arsenic dans une couche volumique d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction de la pression partielle d'arsenic d' As_2 pour un flux constant de Sb_2 (73).	34
1.15 Incorporation d'arsenic pour différents taux de dépôt de gallium et d'arsenic pour des couches de GaAsSb en fonction de la température et pour un flux constant d'antimoine à 1.25 MC/s (74).	35
1.16 Incorporation d'arsenic en fonction du flux d'antimoine pour des couches de GaAsSb (74).	36
1.17 Taux de désorption d'antimoine (MC/s) en fonction du temps pour une interruption de croissance et une surpression d'arsenic (a), lors de la croissance d'InAs (b, c, d) mesuré par spectrométrie de masse <i>in situ</i> (75).	37
1.18 Hétérojonction InAs/GaSb et GaSb/InAs vue par image STM en (a) et vue de côté en (b), positions relaxées des atomes dans la direction 0 0 1 en (c) et contrainte dans leur position en (d) (78).	38
1.19 Tomographie à sonde atomique d'un super-réseau d'InAs/GaSb montrant la reconstruction 3d en (a) et les profils de concentration du gallium (b), de l'antimoine (c), de l'indium (d) et de l'arsenic (e) (37).	39

1.20	Énergie d'émission expérimentale de puits quantiques d' $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{Sb}$ de largeur variable comparée aux simulations pour des décalages de bande de valence de 37 et 75 meV (80).	41
1.21	Énergie d'émission expérimentale de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ de largeur variable à gauche et alignement de bandes à droite (81).	41
1.22	Photoluminescence de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ où $(x,y) = (0.15,0)$, $(0.30,0.04)$, $(0.30,0.10)$, $(0.30,0.15)$ pour a), b), c) et d) (54).	42
1.23	Photoluminescence résolue en temps de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ où $(x,y) = (0.30,0.04)$, $(0.30,0.10)$, $(0.30,0.15)$ pour a), b), c) (54).	43
1.24	Réflectance photomodulée de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de différentes largeurs à droite (signal brut en (a), signal enveloppe en (b) et signal corrigé en (c)) et traitement des données brutes pour isoler le signal à gauche (47), où la notation nmL/nmH signifie la recombinaison entre le niveau électronique n et de trou m (L pour trou léger et H pour trou lourd) si le niveau m existe.	45
1.25	Niveaux énergétiques simulés en fonction du décalage de bandes de conduction et mesures expérimentales à gauche, alignement de bandes contraintes et relaxées à droite (47).	46
1.26	Niveaux énergétiques simulés en fonction du décalage de bandes de conduction et mesures expérimentales du puits quantique le plus large à droite, mesures expérimentales pour les trois puits à gauche (10 nm en (a), 16 nm en (b) et 21 nm en (c)) (45).	47
1.27	Alignement des bandes de l' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ contraint et relaxé (45).	48

2.1	Énergie de bande interdite en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 0 K selon l'équation 2.1.	51
2.2	Énergie de bande interdite du GaSb en fonction de la température en utilisant l'équation 2.2.	52
2.3	Énergie de bande interdite en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 293 K selon les équations 2.1 et 2.2.	53
2.4	Effet d'une contrainte en tension, nulle et en compression sur les bandes énergétiques où ϵ représente la différence de paramètre de maille f (87).	55
2.5	Représentation en deux dimensions du changement de volume d'un matériau contraint où l'axe horizontal est équivalent à celui perpendiculaire à la feuille (87).	56
2.6	Énergie de bande interdite en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sur GaSb à 293 K.	58
2.7	$\frac{m_0}{m_e^*}$ en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sur GaSb à 293 K.	61
2.8	$\frac{m_0}{m_{hh}^*}$ en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	62
2.9	$\frac{m_0}{m_{lh}^*}$ en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	62
2.10	Schématisation de l'élargissement des bandes par l'interaction électron-phonon.	65
2.11	Position énergétique des bandes de conduction (CB) et de valence (VB) non contraintes en fonction de la composition x d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ à 0 K pour différentes valeurs de u et un VBO GaSb/InSb de -30 meV.	67

2.12 Puits de potentiel carré fini de barrière de potentiel V_0 montrant la fonction d'onde du premier niveau confiné E_1 où les zones I et III sont à l'extérieur du puits et la zone II à l'intérieur.	69
2.13 Schéma des différents niveaux confinés dans un puits quantiques pour différentes largeurs.	72
3.1 Représentation à l'aide de la sphère d'Ewald de la condition de diffraction pour sonder les tiges de l'espace réciproque (90).	76
3.2 Patron RHEED d'un substrat de GaSb rincé à l'isopropanol en a) et rincé à l'eau DI en b).	77
3.3 Processus de surface lors de la croissance d'une couche par épitaxie (87).	78
3.4 Figure de diffraction RHEED après la croissance d'une couche de GaSb de 100 nm. Les deux lignes secondaires entre les points plus intenses montrent la reconstruction 1×3	78
3.5 Reconstruction de surface du GaSb en fonction de la température et de la surpression d'antimoine (Torr) où la pression d'antimoine limite pour une croissance stoéchiométrique est de 1.0×10^{-6} et 1.3×10^{-6} Torr pour le Sb_2 et le Sb_4 (91). Les transitions de reconstructions de surface sont montrées à droite en fonction de la température.	79
3.6 Schématisation de l'intérieur de la chambre de croissance montrant le point de lecture de la jauge ionique et les positions des cellules.	79
3.7 Pression partielle de gallium mesurée par BFM en fonction de la température de la cellule.	81

3.8 Pression partielle d'antimoine mesurée par BFM en fonction de la température de la cellule et de l'ouverture de la valve.	82
3.9 Flux d'atomes ou de molécules d'antimoine en fonction de la température du « <i>cracker</i> » (92).	83
3.10 Sphère d'Ewald et condition de von Laue (87).	86
3.11 Position des plans de diffraction dans l'espace réciproque pour des couches contraintes ou relaxées par rapport au substrat selon les composantes parallèles et perpendiculaires de la variation du nombre d'onde du faisceau (Δk) (87).	88
3.12 Représentation des différentes diffractions d'une hétérostructure (95).	90
3.13 Composantes parallèle et perpendiculaire de la distance entre les plans sondés (95).	91
3.14 Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 1 1 5 de l'échantillon InGaAsSb2835c.	92
3.15 Balayages $\omega - 2\theta$ du plan -1 -1 5 de l'échantillon InGaAsSb2835c.	92
3.16 Schématisation du montage de réflectance photomodulée. (1) Laser, (2) secteurs tournants, (3) détecteur, (4) cryostat, (5) spectromètre, (6) lampe blanche, (7, 8) miroirs, (9) ADS.	99
3.17 Efficacité du détecteur InSb en fonction de la longueur d'onde telle que donnée par le fabricant (98).	101

3.18 Schématisation du montage de réflectance électromodulée sans contact. (1) Lampe blanche, (2) spectromètre, (3) cryostat et électrode, (4) détecteur, (5) amplificateur de signal, (6) ADS, (7) générateur de fonction, (8) amplificateur.	101
3.19 Schématisation du porte échantillon et de l'électrode de l'expérience de réflectance électromodulée sans contact. (1) Source de tension variable, (2) électrode transparente d'ITO, (3) échantillon, (4) ruban de téflon, (5) porte échantillon relié à la mise à terre.	102
3.20 Transmission de deux verres recouverts d'ITO servant d'électrode en CER, le verre A a été utilisé pour les expériences d'électroréflectance.	103
3.21 Intensité lumineuse réfléchie lorsqu'un miroir remplace l'échantillon.	104
3.22 Montage d'absorption à basse température. (1) Lampe blanche, (2) cryostat, (3) spectromètre, (4) détecteur.	105
3.23 Montage de photoluminescence à basse température. (1) Laser, (2) obturateur, (3) cryostat, (4) spectromètre, (5) détecteur.	106
3.24 Efficacité quantique de la caméra OMAV :1024-2.2 (en rouge) en fonction de la longueur d'onde donnée par le fabricant.	107
4.1 Position énergétique du minimum de la bande de conduction (E) et du maximum des bandes de trous lourds et légers (HH, LH) d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ à 0 K pour un décalage énergétique de bandes de valence GaSb/InSb de 110 meV et $u = 0.75$	112

4.2	Position énergétique des niveaux confinés électroniques (E1, E2) et de trous lourds (HH1, HH2) de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de largeurs variables pour un décalage de bandes de valence de 93 meV et un décalage de bandes de conduction de 52 meV avec le GaSb à 0 K et $u = 0.75$	113
4.3	Position énergétique des niveaux électroniques (E1, E2) et trous lourds (HH1, HH2) de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ de 16 nm sur GaSb où $x = 0.23, 0.24$ et 0.25 pour un décalage de bandes de valence de 89, 93 et 97 meV et un décalage de bandes de conduction de 50, 52 et 54 meV à 0 K et $u = 0.75$	115
4.4	Position énergétique des niveaux électroniques (E1, E2) et trous lourds (HH1, HH2) de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ de 16 nm sur GaSb où $y = 0.07, 0.08$ et 0.09 pour un décalage de bandes de valence de 45, 38 et 31 meV et un décalage de bandes de conduction de 163, 178 et 193 meV à 0 K et $u = 0.75$	116
4.5	Énergie des recombinaisons EHH1 et EL1 d'un puits d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de 10 nm sur GaSb à 10 K observées expérimentalement (47) et simulées pour $u = 0.75$	118
4.6	Énergie des recombinaisons EHH1, EHH2 et EL1 d'un puits d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de 16 nm sur GaSb à 10 K observées expérimentalement (47) et simulées pour $u = 0.75$	120
4.7	Énergie des recombinaisons EHH1, EHH2 et EL1 d'un puits d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de 21 nm sur GaSb à 10 K observées expérimentalement (47) et simulées pour $u = 0.75$	120

4.8 Extrema des bandes de conduction et de valence non contrainte au point Γ du GaSb (CB et VB) et extrema des bandes de conduction et de trous lourds d'une couche contrainte d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb (E et HH) en fonction de la composition d'indium (x) à 10 K pour différents u 122

4.9 Recombinaisons de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ de largeurs variables à 293 K simulées pour $u = 0.75$ et comparées aux résultats expérimentaux de Kudrawiec et coll. (45). 124

4.10 Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 1$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III. 126

4.11 Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 0.75$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III. 126

4.12 Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 0.5$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III. 127

4.13 Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 0$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III. 127

4.14	Épaisseur critique inférieure à 27 nm en bleu foncé, supérieure à 27 nm en bleu pâle et accord de maille avec le GaSb en noir pour des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 0 K.	129
5.1	Figure de diffraction RHEED lors de la croissance de l'échantillon InGaSb08B.	135
5.2	Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 0 0 4 d'échantillons massifs d'InGaSb fabriqués à différentes températures. Tous les échantillons ont été fabriqués à un taux de croissance de 1.44 MC/s, un rapport $\frac{V}{III}$ de 2.9 et une composition nominale $\frac{In}{In+Ga}$ de 17.1 %	136
5.3	Image SEM vue de haut à gauche et vue de côté à droite de la surface de l'échantillon INGASB08B.	138
5.4	Figure de diffraction RHEED lors de la croissance de l'échantillon InGaSb08H.	139
5.5	Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 0 0 4 d'échantillons massifs d'InGaSb fabriqués à différents rapports de flux d'éléments V/III. Tous les échantillons ont été fabriqués à une température de croissance de 460 °, une composition nominale $\frac{In}{In+Ga}$ de 17.1 % et un taux de croissance de 1.44 MC/s pour l'échantillon B et 0.34 MC/s pour les échantillons G et H.	139
5.6	Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 0 0 4 d'échantillons massifs d'InGaSb fabriqués à différents taux de croissance. La température du substrat est de 460 °C, un rapport $\frac{V}{III}$ de 3.8 et une composition nominale $\frac{In}{In+Ga}$ de 17.1 %.	140
5.7	Composition x d'indium d'une couche massive d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ déterminée par XRD en fonction du rapport de flux d'éléments III mesurés par une jauge ionique.	142

5.8	Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaSb08H composé de 15 ± 1 % d'indium.	143
5.9	Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaSb08I composé de 44 ± 1 % d'indium.	144
5.10	Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaAsSb01 composé de 15 ± 1 % d'indium et de 0.3 ± 1 % d'arsenic.	146
5.11	Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaAsSb03 composé de 15 ± 1 % d'indium et de 28 ± 1 % d'arsenic.	147
5.12	Composition y d'arsenic d'une couche massive d' $\text{In}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ déterminée par XRD en fonction du rapport de flux d'éléments V/III ($\frac{\text{As+Sb}}{\text{In+Ga}}$) mesuré par une jauge ionique pour des compositions nominales d'arsenic d'environ 51 et 35 %.	149
5.13	Composition y d'arsenic d'une couche massive d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ déterminée par XRD en fonction du rapport de flux d'éléments V/III ($\frac{\text{As+Sb}}{\text{In+Ga}}$) mesuré par une jauge ionique pour des compositions nominales d'indium de 20 et 28 %.	150
5.14	Figure de diffraction RHEED lors de la croissance de l'échantillon PQ2835b montrant légèrement deux franges secondaires entre les principales, signature de la reconstruction 1×3	151
5.15	Image TEM de l'échantillon PQ200a montrant le substrat, la couche tampon, le puits quantique et la couche chapeau en observant la direction pour $g = 0\ 0\ 2$ près de $[1\ 1\ 0]$	152

5.16 Image TEM de l'échantillon PQ200c montrant le substrat, la couche tampon, le puits quantique et la couche chapeau pour $g = 0 \ 0 \ 2$ près de $[1 \ 1 \ 0]$	152
5.17 Spectre EDS du puits quantique PQ200c montrant les différentes espèces chimiques présentes dont une composition de l'ordre de 6 % d'indium dans le puits. L'axe vertical montre le nombre de comptes sur une échelle de 1114 comptes, tel qu'indiqué sous la courbe.	154
5.18 Simulation de la composition d'indium dans la couche (x) et de l'épaisseur en surface d'indium (x_s) d'un puits quantiques d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ de 12 nm avec un coefficient de ségrégation de 0.75 et une couche initiale d'indium en surface (x_0) variable.	154
5.19 Simulation de la composition d'indium (x) et de l'épaisseur en surface d'indium (x_s) d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ de 12 nm avec un coefficient de ségrégation variable et et une couche initiale d'indium en surface (x_0) de 0.2 MC.	155
5.20 Simulation de la composition d'indium (x) de puits quantiques d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$ de 16 nm (14.5 nm pour f) avec un coefficient de ségrégation (R) dépendant de la température de croissance.	157
5.21 Simulation du taux de croissance de GaSb en fonction du rapport V/III selon les équations 5.11 à 5.13, sans arsenic.	161
5.22 Composition d'arsenic simulée d'une couche massive d' $\text{In}_{28}\text{Ga}_{72}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction du rapport de flux V/III où $y = 0.35$ et 0.51	162
5.23 Composition d'arsenic simulée d'une couche massive d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{51}\text{Sb}_{49}$ en fonction du rapport de flux V/III où $x = 0.20$ et 0.28	163

6.1	Signal $\Delta R/R$ de modulation de la photo-réfectance d'un substrat de GaAs en fonction de la puissance d'excitation d'un laser à 532 nm à température pièce.	167
6.2	Signal $\Delta R/R$ de modulation de la photo-réfectance d'un substrat de GaAs excité par un laser à 405 nm à température pièce.	168
6.3	Signal $\Delta R/R$ de réflectance photomodulée du substrat D de GaSb excité à 405 nm à température pièce.	169
6.4	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée du substrat D de GaSb à température pièce.	169
6.5	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ260, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i , Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.	172
6.6	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ2835c, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i , Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.	173
6.7	Signaux $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée des échantillons PQ2835e1, PQ2835e2, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i , Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.	174
6.8	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ2835f, recombinaisons EH11, EH22, EL1 et EL2 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i , Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.	174

6.9	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ2835g, recombinaisons EH1 et EH2 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.	175
6.10	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ200b, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.	176
6.11	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de la couche tampon Buffer à 100 K.	177
6.12	Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée du substrat C de GaSb à 100 K.	177
6.13	Spectre d'absorption des échantillons PQ260, PQ200 et PQ200b montrant l'absorption à basse énergie des substrats A, B et C à 293 K.	179
6.14	Photoluminescence des substrats A et C à 12 K.	180
6.15	αz de la série PQ200 et de la couche tampon mesurés par absorption à 12 K.	180
6.16	Photoluminescence normalisée des couches tampon de GaSb à 12 K.	182
6.17	Photoluminescence normalisée des puits quantiques de la série PQ300 à 12 K.	184

Liste des tableaux

1.1	Énergie de bande interdite (E_G à 0 K), décalage de bande de valence (VBO à 0 K), paramètre de maille (a à 300K) et variation du paramètre de maille en fonction de la température (Δa) du GaAs, InAs, GaSb et InSb (7).	13
1.2	Paramètres de courbure (C , indépendants de la température) de l'énergie de bande interdite du InGaAs, GaAsSb, InAsSb et InGaSb (7).	14
1.3	Décalage de bande de valence entre le GaAs, InAs, GaSb et InSb mesuré ou calculé et la valeur suggérée par Vurgaftman (7).	18
1.4	Différence de paramètre de maille relative (f) entre les différents binaires et le système $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}$	19
2.1	Paramètres α et β suggérés par Vurgaftman permettant de calculer l'énergie de bande interdite en fonction de la température selon l'équation 2.2 (7).	51
2.2	Potentiels de déformation hydrostatique des bandes de conduction et de valence ($a_{c,v}$), potentiel de cisaillement (b) et décalage d'énergie de la bande « <i>split off</i> » (Δ_{so}) recommandés par Vurgaftman (7).	55
2.3	Coefficients d'élasticité du GaAs, InAs, GaSb et InSb (7).	56
2.4	Paramètres de courbure de Δ_{so} (7).	58
2.5	Paramètres de Luttinger ($\gamma_{1,2}$) et éléments de matrice entre les bandes de conduction et de valence (E_P), et ceux de deuxième ordre entre les bandes de conduction d'ordre supérieur (F) permettant le calcul des masses effectives (m^*) et les paramètres de courbure associés (7).	60

3.1	Angles de Bragg et d'inclinaison du GaSb pour une longueur d'onde de 1.54 Å.	87
4.1	Décalages énergétiques liés à la déformation hydrostatique pour la bande de conduction (ΔE_{CH}) et celles de valence (ΔE_{VH}), aux prédictions empiriques de Varshni (ΔE_G) et au couplage électron-phonon (ΔE_{EP}) pour une variation de volume entre 0 K et 293 K pour différents matériaux.	109
4.2	Proportion de la masse effective électronique sur la somme des masses effectives électronique et trou lourd et décalages liés au couplage électron-phonon sur les bandes de conduction (ΔE_{CEP}) et de trous lourds (ΔE_{HHEP}) à 293 K pour des binaires non contraints et des alliages contraints.	110
4.3	Décalage total en énergie de la bande de conduction (ΔE_C) et de la bande de trous lourds (ΔE_{HH}) pour une variation de 0 K à 293 K.	111
4.4	Variations d'énergie des transitions EHH11 et EHH22 d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ pour une variation de 1 nm d'épaisseur, de 0.01 de composition d'indium et totales à 0 K pour $u = 0.75$	114
4.5	Variations d'énergie des transitions EHH11 et EHH22 d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ pour une variation de 1 nm d'épaisseur, de 0.01 de composition d'indium, de 0.01 de composition d'arsenic et totales à 293 K pour $u = 0.75$	117
4.6	Décalage de bande de valence entre l'InSb et le GaSb en fonction du paramètre u	121

4.7	Compositions d'arsenic (y) nécessaires pour obtenir un accord entre les positions de la bande valence de plus haute énergie d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sans confinement sur GaSb et de la bande de valence (trous lourds pour $u = 1, 0.75$ et 0.5 , trous légers pour $u = 0$) du GaSb à 293 et 10 K.	128
4.8	Variations d'énergie des transitions EHH11 et EHH22 d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.21}\text{Sb}_{0.79}$ pour une variation de 1 nm d'épaisseur, 1 % d'indium, 1 % d'arsenic et totales à 100 K pour $u = 0.75$	131
5.1	Échantillons d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ et leurs compositions nominales ($\frac{\text{In}}{\text{In}+\text{Ga}}$) et déterminées par XRD, la température du substrat, le taux de croissance et le rapport V/III.	135
5.2	Échantillons d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ et leurs compositions nominales ($\frac{\text{In}}{\text{In}+\text{Ga}}$) et déterminées par XRD et RBS, le taux de croissance et le rapport V/III. L'astérisque montre qu'un ou des puits quantiques ont aussi été fabriqués en se basant sur cet échantillon massif et toutes les croissances ont été faites à 460 °C.	141
5.3	Échantillons d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ et leurs compositions nominales ($\frac{\text{In}}{\text{In}+\text{Ga}}$ et $\frac{\text{As}}{\text{As}+\text{Sb}}$) et déterminées par XRD et le rapport V/III. L'astérisque montre qu'un ou des puits quantiques ont aussi été fabriqués en se basant sur cet échantillon massif.	145
5.4	Compositions nominales et déterminées par XRD et RBS des échantillons InGaAsSb01 et InGaAsSb03	148

- 5.5 Épaisseur nominale de la couche tampon de GaSb, couche de mouillage nominale d'indium (x_0), interruption de croissance (t), épaisseur nominale de la couche chapeau de GaSb et température du substrat (T) des puits quantiques PQ200 d'épaisseur nominale de 12 nm (24 nm pour le e), composés nominale de 20 % d'indium et sans arsenic. 153
- 5.6 Puits quantiques d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$ d'épaisseur nominale de 16 nm avec couche chapeau de GaSb de nominale 35 nm fabriqués à des températures (T et T_{GaSb}), épaisseurs nominales de mouillage (x_0), interruptions de croissance (t) et taux de croissance (τ_{GaSb}) variables. 156
- 5.7 Densité atomique surfacique à 300 K du GaAs, InAs, GaSb et InSb par monocouche. 160
- 6.1 Densité de porteurs des différents substrats utilisés, mesurée par le fabricant. 170
- 6.2 Conditions de croissance des échantillons étudiés en réflectance électromodulée. Tous ces échantillons ont une couche tampon de 100 nm d'épaisseur nominale, une couche chapeau de 61 nm d'épaisseur nominale, une épaisseur de puits nominale de 12 nm, une température de croissance de 460 °C, une épaisseur nominale de mouillage d'indium de 0.1 MC et un taux de croissance de GaSb de 0.27 MC/s. Les compositions x_{XRD} et y_{XRD} sont celles déterminées pour l'échantillon massif et t est l'intervalle de temps d'interruption de croissance entre la couche et la couche chapeau. 171
- 6.3 Paramètres de croissance des couches tampon de 200 nm crues à 515 °C. Les pressions d'antimoine indiquées sont celles utilisées lorsque l'échantillon était chauffé ($\uparrow T$) ou refroidi ($\downarrow T$) sans croissance 181

Abréviations et symboles

Abréviations

- BFM : lecture de pression partielle par jauge ionique
- CER : réflectance électromodulée sans contact
- DI : désionisé
- EDS : spectrométrie rayon X à sélection des énergies
- ER : réflectance électromodulée
- HEMT : transistor à électrons de haute mobilité
- HH : trou lourd
- HL : « *hot lip* », zone de chauffage à l'ouverture du creuset
- ITO : oxyde d'indium-étain
- LH : trou léger
- MBE : épitaxie par jets moléculaires
- MC : monocouche

- MESFET : transistor à effet de champ métal/semiconducteur
- MOCVD : épitaxie en phase vapeur aux organométalliques
- MODFET : transistor à effet de champ à dopage modulé
- NREL : Laboratoire National sur les Énergies Renouvelables
- PL : photoluminescence
- PR : réflectance photomodulée
- RBS : spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
- RHEED : diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante
- SEM : microscopie électronique à balayage
- SI : semi-isolant
- TEM : microscopie électronique par transmission
- UHV : ultra haut vide
- VCSEL : cavité verticale émettant par la surface
- XRD : diffraction des rayons X

— ZB : zone de Brillouin

Symboles

— 2θ : position angulaire du détecteur en XRD

— a, a_{rel} : paramètre de maille relaxé

— $a_{c, v}$: potentiel de déformation hydrostatique

— a_{\perp} : composante perpendiculaire du paramètre de maille

— $a_{//}$: composante parallèle du paramètre de maille

— b : potentiel de déformation de cisaillement

— C (eV) : paramètre de courbure

— C : amplitude du signal de réflectance modulée

— $C_{11, 12}$: coefficient d'élasticité

— d_{hkl} : distance entre deux plans cristallographiques d'indice de Miller hkl

— D : densité d'états de phonons

— E : énergie de la bande de conduction contrainte

- E_{CB} : énergie de la bande de conduction non contrainte
- E_{DW} : énergie de Debye-Waller
- E_{EP} : énergie du couplage électron-phonon
- E_G : énergie de bande interdite
- E_{HH} : énergie de la bande de valence trous lourds
- E_{LH} : énergie de la bande de valence trous légers
- E_n : énergie de confinement
- E_P : élément de matrice entre les bandes de conduction de type « s » et celles de valence de type « p »
- E_{SE} : « *self-energy* »
- E_V : énergie de la bande de valence
- E_{VB} : énergie de la bande de valence non contrainte
- EH : transition électron-trou lourd
- EL : transition électron-trou léger
- f : différence de paramètre de maille relative

- F : élément de matrice de deuxième ordre entre les bandes de conduction d'ordre supérieur
- F_{ext} : champs électrique externe
- F_n^c : fonction d'onde confinée
- G_{AB} : valeur d'une grandeur physique d'un binaire
- G_{ABC} : valeur d'une grandeur physique d'un ternaire
- G_{ABCD} : valeur d'une grandeur physique d'un quaternaire
- I : intensité lumineuse
- Imn : recouvrement des fonctions d'onde d'un électron et d'un trou respectivement dans un niveau n et m
- j : indice de résonance
- J : flux d'atomes ou de molécules par seconde et cm^2
- k : nombre d'onde
- k_a : taux d'adsorption d'atomes ou de molécules par seconde et cm^2
- $k_{d,-1}$: taux de désorption d'atomes ou de molécules par seconde et cm^2

- k_i : taux d'incorporation d'atomes ou de molécules par seconde et cm^2

- L : largeur

- m : masse

- m^* : masse effective

- m_0 : masse de l'électron au repos

- N : densité volumique de porteurs de charge

- N_A : densité volumique d'accepteurs

- N_D : densité volumique de donneurs

- p_{cv} : élément de matrice inter-bande

- p : moment dipolaire

- q : charge

- R : coefficient de ségrégation

- $R (\%)$: coefficient de relaxation

- S : coefficient de collage

- $SD_{III, V}$: site disponible en surface
- t : temps
- T : température
- u : coefficient de courbure de la bande de conduction
- V : volume
- V/III : rapport des flux d'éléments V et des flux d'éléments III
- V_0 : énergie potentielle de confinement
- VBO : décalage de bande de valence
- $x(t)$: position
- x : composition d'indium
- x_0 : composition nominale d'indium
- x_s : épaisseur d'indium en surface
- y : composition d'arsenic
- z : épaisseur de matériau

- α : premier paramètre de Varshni
- α : coefficient d'absorption
- β : second paramètre de Varshni
- $\Gamma_{1,2}$: paramètre de Luttinger
- Γ_j : paramètre d'élargissement d'une résonance
- Δ : courbure du formalisme de Glisson
- Δ_{so} : décalage énergétique de la bande « *split off* »
- Δa : variation thermique du paramètre de maille
- ΔE_c : décalage de bande de conduction
- ΔE_C : décalage énergétique de bande de conduction lié au changement de volume
- ΔE_{CH} : décalage énergétique de bande de conduction lié à la déformation hydrostatique
- ΔE_{EP} : décalage énergétique lié au couplage électron-phonon
- ΔE_G : variation de l'énergie de bande interdite
- ΔE_H : décalage énergétique lié à la contrainte hydrostatique

- ΔE_S : décalage énergétique lié à la contrainte de cisaillement
- ΔE_v : décalage de bande de valence
- ΔE_V : décalage énergétique de bande de valence lié au changement de volume
- ΔE_{VH} : décalage énergétique de bande de valence lié à la déformation hydrostatique
- ΔH^o : enthalpie de la réaction d'échange de molécule
- $\Delta R/R$: rapport de la réflectance modulée et de la réflectance
- ϵ : fonction diélectrique
- θ_i : aire relative couverte par une espèce i en surface
- $\theta_{004,115}$: angle de Bragg
- λ : longueur d'onde
- ν : coefficient de Poisson
- τ : taux de croissance
- ϕ_{115} : angle d'inclinaison des plans 115 et -1-15
- Φ : paramètre de phase

- ψ : fonction d'onde

- ω ($^\circ$) : position angulaire de l'échantillon en XRD

- ω : fréquence d'une onde électromagnétique

Dédicace

À mon père qui m'a mené à cette épreuve laborieuse.

Remerciements

Ces nombreuses années de doctorat ont nécessité le soutien de plusieurs personnes et je tiens à les remercier. Je vais répartir ces personnes en trois catégories : science, qualité de vie et santé mentale.

D'abord, je tiens à remercier mes directeurs, M. Leonelli et Patrick. Je leur suis très reconnaissant de l'opportunité qu'ils m'ont offerte car, sans eux, jamais je n'aurais pu faire ce doctorat. Je tiens aussi à les remercier de la confiance et de la patience qu'ils ont eues à mon égard durant toutes ces années. Grâce à eux, j'ai beaucoup évolué ; j'ai pris confiance en mes moyens et je suis devenu un chercheur. Je voudrais aussi remercier certains professeurs qui ont eu une influence directe sur mon cheminement. D'abord, M. Bianchi et M. Francoeur qui m'ont offert leur soutien en laboratoire afin de faire avancer mon projet. J'aimerais aussi remercier M. Côté qui m'a fait apprécier la physique plus théorique dans son cours gradué que j'appréhendais grandement ; il fait parti, à mon avis, de l'élite professorale du département. Enfin, j'aimerais remercier M. Masut pour qui j'ai une grande admiration depuis que j'ai suivi son cours à la maîtrise. J'ai été fasciné par son niveau de connaissances et sa curiosité scientifique. J'ai toujours beaucoup apprécié aller discuter de science avec lui et je lui en suis très reconnaissant.

Toujours dans le volet science, j'aimerais remercier tous mes collègues du A-428 et de l'aile A. J'aimerais remercier Félix pour son intensité et sa naïveté de jeune scientifique qui m'ont vivifié durant les moments difficiles de mon doctorat. Je tiens à remercier Alex Pepsi pour ses nombreuses suggestions face à mes problèmes scientifiques ; il est sans l'ombre d'un doute le plus doué des scientifiques de ma génération que je connaisse. Un de mes collègues m'a vu arriver et me voit finir ; je tiens à le remercier pour toutes ces années et tous ces moments passés ensemble au laboratoire à régler des problèmes. Nous étions très complémentaires dans le laboratoire et ça rendait les journées agréables. Merci Colin. Un autre collègue avec qui j'ai passé énormément de temps est Patrick au MBE. On a vécu

beaucoup de hauts et de bas dans ce laboratoire et j'en garde d'excellents souvenirs. Mon MBE, notre MBE, est à toi maintenant ! J'aimerais finalement remercier Philippe pour l'aide en réflectance électromodulée, Nima au XRD, Jean-Philippe et Philippe au CM², Pierre au PJAB et Martin au Bunker.

La vie au laboratoire est marquée par un nombre infini de bris, de surprises, de problèmes, et il existe quelques personnes qui, magiques, sont là pour nous aider. J'aimerais remercier Martin et Jocelyn au laboratoire étudiant pour le prêt d'appareils. Je veux aussi remercier Robert, Jean-Sébastien et Louis pour les problèmes électriques, mécaniques et thermodynamiques. Enfin, j'aimerais remercier du fond du coeur Joël qui est la définition parfaite d'un homme à tout faire : merci Joël. Je veux aussi remercier certaines personnes chez des fournisseurs : Josée chez MEGS, Jill et Stuart chez Wafertech, Peter et Wolfgang chez Createc et Sven chez Sentys. Le volet administratif peut aussi être pénible, mais heureusement, les gens qui s'occupent de nos dossiers font un travail colossal. Je tiens à remercier Jean-Pierre, Anne, Marie-Lou et Sophie que j'ai souvent fait attendre avec des papiers que je devais remplir. Merci aussi à Louis et Thierry qui, malgré leurs millions de tâches, sont toujours souriants et efficaces. Je veux remercier Lynda qui est toujours tout sourire et qui me convoque pour me donner de l'argent ! Et finalement je veux remercier le FQRNT pour le financement qui m'a été donné.

Finalement, ma santé mentale a été mise à rude épreuve durant ce doctorat et mes proches ont su me garder à flot. J'aimerais première remercier Maude, la femme de ma vie, qui est un ouragan d'intensité en temps normal mais qui, paradoxalement, s'est transformée en immense rocher quand tout s'écroulait autour de moi pendant mon doctorat. Merci ! Je veux aussi remercier mes parents, ma famille et ma belle-famille pour leur soutien et les encouragements. Je veux aussi remercier mes amis Reza, Max, Jean-Christophe, Sébastien, Alexandre et Jonathan de m'avoir aidé à me changer les idées quand c'était nécessaire. Je réserve un merci spécial à Archambault qui m'a ramassé quand je fus découragé de mon projet à quelques reprises ; il va être content de savoir que j'ai finalement

réussi à mettre des lasers dans les yeux des requins et que les 200 pages suivantes en font la démonstration. Je veux aussi remercier Benjamin, Hugo, Louisianne et toute l'équipe de Chez Roger, mon deuxième bureau. Enfin, merci à Julie Achim qui m'a fait comprendre qu'un doctorat n'était pas supposé être facile et que mes moments difficiles étaient parfaitement normaux.

Introduction

Les semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V sont au coeur des dispositifs électroniques et opto-électroniques utilisés aujourd'hui. Que ce soit pour des diodes électroluminescentes (DEL) (1), des cellules solaires (2), des détecteurs (3) ou des transistors (4), ils sont omniprésents. Leur étude et leur développement remontent à plus de 50 ans et sont marqués par une compétition avec d'autres matériaux tels que les composés silicium-germanium et les semi-conducteurs II-VI (5). La miniaturisation et la performance des dispositifs ont toujours été au centre de cette lutte. Les semi-conducteurs III-V offrent une très grande mobilité de porteurs (particulièrement pour les électrons) (6), essentielle à l'efficacité électronique, en plus d'une large gamme spectrale d'émission et de détection optique étant donné leur recombinaison directe dans l'espace réciproque. La figure 0.1 montre cette gamme en unités d'énergie pour les différents alliages. D'un point de vue des longueurs d'onde, il est possible de passer de l'ultraviolet (nitrures) à l'infrarouge lointain (antimoniures).

Le développement des technologies de croissance (épitaxie par jets moléculaires (MBE), épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD)) et de la compréhension de la science des matériaux de ces alliages ont permis d'obtenir des échantillons III-V de haute qualité et d'étudier leurs propriétés fondamentales. De plus, ce contrôle a permis de fabriquer de manière précise des nano-structures de types boîtes, puits et fils quantiques, ce qui permet d'ajuster la longueur d'onde des dispositifs (8).

Les phosphures et les arséniures, principalement les systèmes basés sur l'InP et le GaAs, sont les plus présents dans les dispositifs électroniques et opto-électroniques. D'ailleurs, des symposiums annuels sont offerts depuis plus de 20 et 40 ans sur ces matériaux (*Indium Phosphide and Related Materials* et *Gallium Arsenide and Related Compounds*). Ces composés forment tous une structure cristalline zinc blende et sont d'excellents émetteurs

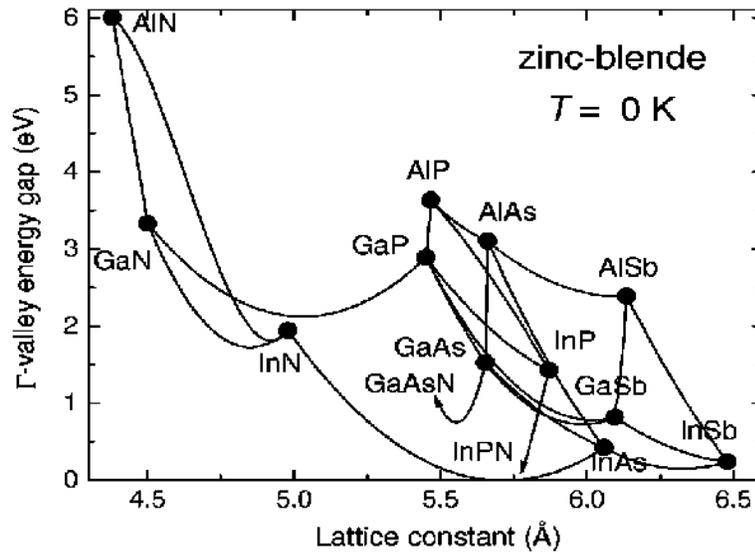


FIGURE 0.1 – Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille des nitrures, phosphures, arséniures et antimoniures (7).

optiques étant donné que la recombinaison optique est directe dans l'espace k . Aussi, la haute mobilité des électrons permet une grande efficacité électronique pour des transistors MESFET (9). Le niveau de connaissance élevé de ces matériaux permet de fabriquer des dispositifs (opto-)électroniques comprenant des hétérostructures à confinement quantique complexes (10, 11).

L'étude des nitrures est plus récente et ceux-ci sont marqués par une structure cristalline zinc blende ou wurtzite. Cette dernière modifiera les propriétés électroniques, les applications comme dispositif et le type de substrats à utiliser (12). L'application la plus répandue est la diode bleue formée à base de $(\text{In,Al})\text{GaN}$, qui permit à Akasaki, Amano et Nakamura (13) de remporter le prix Nobel de physique en 2014. Les dernières recherches sur les nitrures se concentrent sur des structures confinées $(\text{In})\text{GaN}$, particulièrement sur des nano-fils avec ou sans inclusions (14, 15).

Par ailleurs, les matériaux à petite énergie de bande interdite restent les moins étudiés. Les mesures optiques nécessitent à la fois une source capable d'émettre avec une bonne intensité dans l'infrarouge et un système de détection efficace à ces longueurs d'onde. De

plus, l'émission thermique ambiante est une source non négligeable de bruit de fond. Ces raisons expliquent en partie l'étude moins exhaustive des antimoniures et des alliages comprenant du bismuth. Toutefois, le potentiel optique dans l'infrarouge et la haute mobilité électronique sont deux avantages à exploiter (16, 17).

Bien que l'énergie de bande interdite soit la caractéristique la plus importante optiquement pour déterminer le seuil d'absorption ou la longueur d'onde d'émission d'un dispositif, celle-ci devient très dépendante de l'alignement des bandes de valence et de conduction lorsque plusieurs matériaux sont jumelés pour former une hétérostructure. Les types d'alignement sont montrés à la figure 0.2 pour une structure de ABA où A et B sont deux matériaux différents ayant un décalage de bandes de valence (en bas) et de bandes de conduction (en haut). Pour certaines hétérostructures, les recombinaisons peuvent être directes (type I) ou indirectes (type II et III) d'un point de vue spatial. Les premières offrent une bonne émission optique, alors que les secondes offrent une séparation de charges, mécanisme à la base de la détection, du recueil de charges. Cette propriété est dictée par l'alignement des bandes et la compréhension de celui-ci est à la fois complexe, mais essentiel à l'architecture d'hétérostructures.

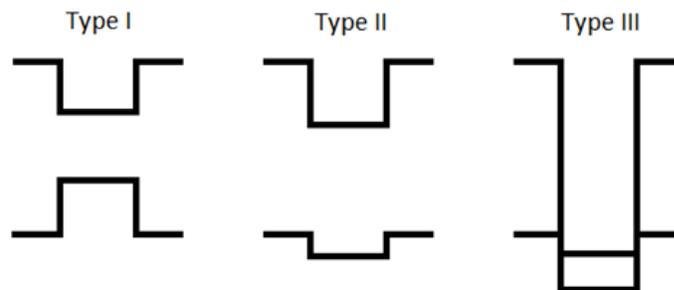


FIGURE 0.2 – Schéma des différents types de recombinaison d'une hétérostructure ABA où A et B sont deux matériaux différents.

Le type I est attrayant par le fait que les charges restent piégées dans les puits de potentiel au centre de la structure (dans le matériau B). Plus le décalage des bandes sera

prononcé, plus il sera difficile pour les porteurs de charge de fuir le matériau central, ce qui assurera des temps de vie radiatifs très courts et une bonne émission. De plus, lorsque la couche sera mince, des niveaux énergétiques discrets se formeront et permettra d'ajuster l'énergie de recombinaison. Le nombre de niveaux accessibles dépendra de la profondeur énergétique des puits. L'alignement de type II fait en sorte qu'un des porteurs (à la figure 0.2 ce sont les trous) se trouve dans A, et l'autre dans B, suite à une excitation. Les charges auront tendance à s'accumuler aux interfaces par attraction coulombienne, ce qui formera un champ électrique interne (l'effet Stark). Toutefois, cette séparation spatiale augmente les temps de vie radiatifs, tout en facilitant la récolte des charges aux bornes d'électrodes pour générer un courant. Enfin, les types III permettent de réduire considérablement l'énergie de recombinaison, ce qui donne la possibilité d'émettre ou de détecter dans l'infra-rouge.

Les antimoniures

Le GaSb est sans aucun doute l'antimoniure le plus étudié. Toutefois, son énergie de bande interdite (0.812 eV à 0 K) est très similaire à celle du germanium (0.742 eV) qui est bien établi dans les dispositifs électroniques. D'un point de vue optoélectronique, le GaSb n'est donc pas un candidat qui vient remplir un vide, mais la recombinaison de bande interdite est directe (dans l'espace réciproque), contrairement au germanium, ce qui procure une meilleure efficacité d'émission. D'un point de vue électronique, l'antimoniure de gallium a une plus faible mobilité de trous et d'électrons (1000 et 3000 cm^2/Vs) que le germanium (1900 et 3900 cm^2/Vs). Toutefois, un avantage dont dispose le GaSb par rapport au germanium est qu'il est possible de former des alliages III-V (In et As) pour modifier son énergie de recombinaison, son paramètre de maille et augmenter la mobilité. Le germanium peut aussi former des alliages avec le silicium, le carbone et l'étain, mais ils ont tous une mobilité inférieure à celle du germanium, à l'exception de l'étain (18).

De par son paramètre de maille similaire à l'InAs, le GaSb est attrayant par la possibilité de joindre ces deux matériaux sans grande contrainte de structure. D'ailleurs le système InAs/GaSb en doubles puits quantiques ou en super-réseau est étudié activement (19, 20). La particularité de ce système est que la recombinaison est de type II (électron confiné dans l'InAs et trou dans le GaSb) et que l'énergie est ajustable en modifiant la largeur des puits quantiques (21) ou la contrainte à l'hétérojonction (22). Ce système sera vu plus en détails au chapitre suivant.

L'AlSb, par sa grande énergie de bande interdite est souvent utilisé comme barrière de potentiel afin de confiner les porteurs dans les hétérostructures quantiques. L'aluminium peut aussi être ajouté aux alliages III-V afin d'augmenter l'énergie de bande interdite. Son paramètre de maille est légèrement supérieur à celui du GaSb (0.65 %), ce qui fait en sorte que son incorporation ne contraint pas beaucoup le matériau. Toutefois, la mobilité des trous et des électrons est très faible (400 et 200 cm^2/Vs), ce qui rend l'AlSb moins attrayant d'un point de vue électrique.

Finalement, l'InSb est intéressant par son énergie de bande interdite très faible (0.235 eV). Son seuil de détection le rend efficace dans l'infrarouge (5.3 μm). La mobilité des électrons est pratiquement le double de celle du germanium à 7700 cm^2/Vs , ce qui le rend intéressant en électronique. Cependant, son paramètre de maille élevé par rapport au GaSb (écart de 6.3 %) rend l'alliage difficile à fabriquer.

Cette thèse a comme point central le GaSb, qui sera utilisé comme substrat pour les croissances ; il sera le binaire majoritaire dans les alliages et il servira aussi de barrière énergétique aux puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ pour les prédictions d'alignement de bande. Les quaternaires d'antimoniures offrent un large éventail de longueurs d'onde allant de 1.5 à 4 μm lorsque contraints sur GaSb. De plus, l'alignement des bandes de valence et de conduction permettra de passer de transitions directes (type I) à indirectes (type II) en changeant la composition. C'est donc dire qu'améliorer la compréhension de l'alignement des bandes des antimoniures permettra ultimement de développer des émetteurs et des

détecteurs. Enfin, en fonction de la composition, les couches seront contraintes en tension ou en compression, ou seront en accord de maille avec le GaSb (sans contrainte). En tension, les trous légers seront ceux de plus haute énergie, alors qu'en compression, ce seront les trous lourds. Les règles de sélection en polarisation ne sont pas les mêmes dans un cas ou dans l'autre, ce qui pourrait mener à des applications intéressantes liées à la localisation de porteurs dans une hétérostructure : les trous lourds dans un matériau et les trous légers ailleurs. Enfin, en accord de maille, puisqu'il n'y aura aucune contrainte mécanique, la croissance du matériau sera simplifiée, mais les bandes de valence seront dégénérées. Il serait possible de faire croître des couches successives allant du GaSb à de l' $\text{InAs}_{0.912}\text{Sb}_{0.088}$ permettant une détection efficace entre 1.5 à 3.6 μm sans que le matériau ne subisse de forces internes liées à une déformation du réseau (23).

Dispositifs et applications

Tel que mentionné de manière générale dans la section précédente, la majorité des applications se trouve dans les dispositifs opto-électroniques. Il existe déjà plusieurs lasers à base d'antimoniures. Qu'il s'agisse de diode (24–30), de laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL) (31), ou de laser à cascade (32), toutes les structures proposées utilisent des alliages d'aluminium (les composés d'aluminium ont une grande énergie de bande interdite) dans les barrières afin d'obtenir un grand confinement et une meilleure émission. Un article de revue (33) a été publié en 2005 sur les dispositifs composés d'antimoine qui comprennent, en plus des émetteurs ci-haut, des transistors qui permettent la réalisation de dispositifs électroniques. La mobilité élevée des électrons, mais plutôt faible des trous, doit être prise en compte dans la conception de ces transistors de type MESFET, HEMT, MODFET et à jonction bipolaire.

La figure 0.3 montre la complexité d'une structure de laser à cascade de type I. L'alignement des bandes y est très important puisqu'il permettra aux porteurs de passer d'une

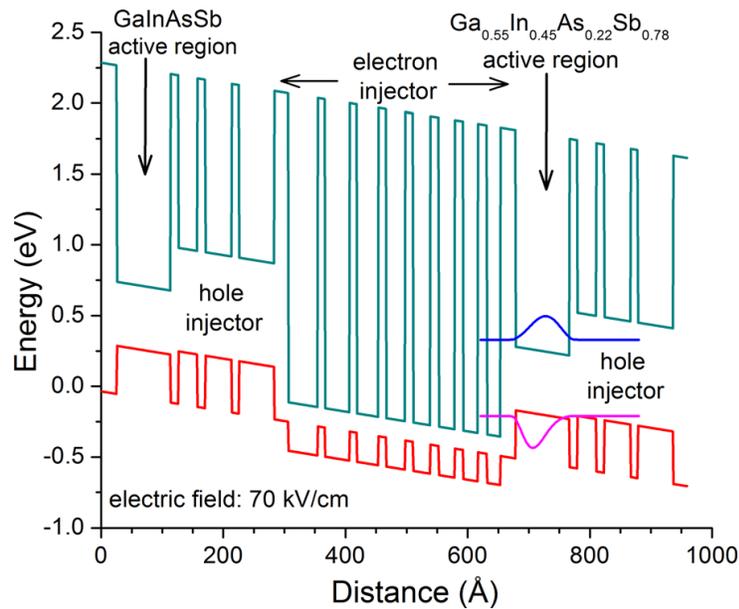


FIGURE 0.3 – Exemple d’une hétérostructure menant à un laser à cascade (32).

couche à l’autre. Les hétérostructures de type I et de type II sont utilisées pour ces lasers. Puisque le second type offre une recombinaison radiative moins efficace, l’arrangement en cascade permet de compenser la délocalisation en accumulant une grande quantité de porteurs confinés de part et d’autre d’une hétéro-jonction.

Le fait de pouvoir utiliser les deux types d’alignement ne limite donc pas la gamme spectrale possible d’émission et les compositions de l’ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. De plus, la contrainte et l’épaisseur des couches permettront aussi d’ajuster la longueur d’onde d’émission souhaitée, comme c’était le cas pour le système InAs/GaSb.

La seconde application en importance se trouve dans les systèmes de détection. L’InSb est déjà utilisé comme matériau à la base de détecteur dans l’infrarouge, mais son seuil d’énergie de détection est fixé par son énergie de bande interdite. Le dopage ou l’application d’un champ électrique peut modifier ses propriétés, mais la formation d’alliages peut aussi permettre d’ajuster ce seuil et son efficacité. Des ternaires d’InGaSb (34) et quaternaires d’InGaAsSb (35) montrent, en effet, des propriétés similaires intéressantes.

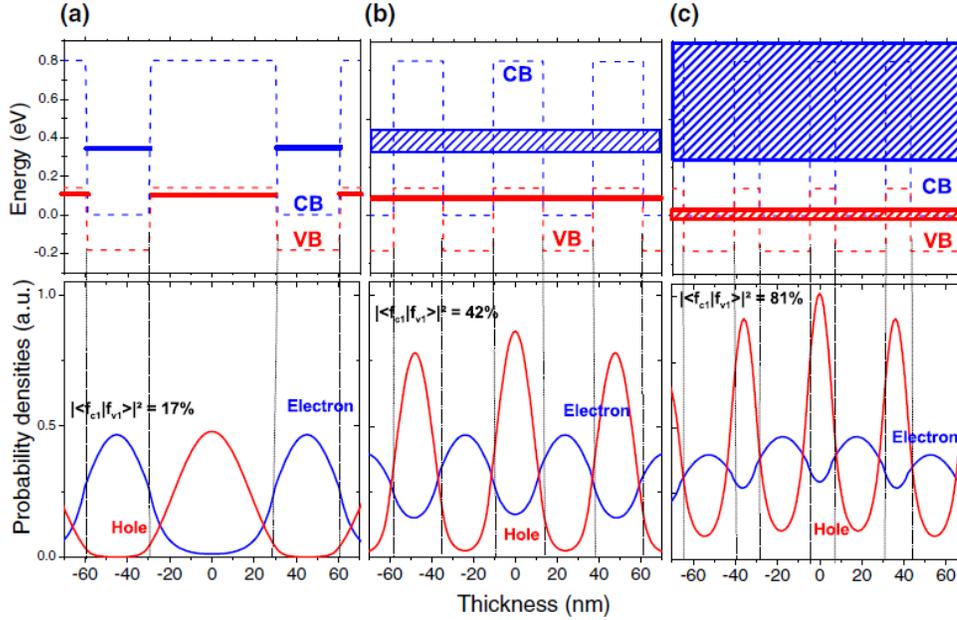


FIGURE 0.4 – Niveaux énergétiques et localisation des électrons et des trous dans un système InAs/GaSb en fonction de l'épaisseur des puits quantiques : a) GaSb deux fois plus épais que l'InAs, b) même épaisseur et c) GaSb près de deux fois moins épais que l'InAs (36).

De plus, en se basant sur le système de super-réseau InAs/GaSb (37–39) (voir la figure 0.4), où la largeur des couches et la contrainte dictent le seuil de détection, il sera possible d'ajouter du gallium et de l'antimoine aux couches d'InAs pour avoir encore plus de contrôle sur ce seuil. Les interfaces restant pratiquement les mêmes, beaucoup du travail fait sur cette structure pourra être utilisé pour réaliser des hétérostructures d'InGaAsSb sur GaSb puisque ce matériau est un cas intermédiaire par rapport aux changements abrupts In pour Ga et As pour Sb du système InAs/GaSb.

Enfin, et cette application est particulièrement intéressante dans un contexte de recherche de nouvelles technologies énergétiques, des couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ peuvent être utilisées comme générateur thermovoltaïque (41) ou photovoltaïque. La figure 0.5 montre l'efficacité des cellules photovoltaïques en fonction des années. Les cellules à multi-jonctions (violet) sont de loin les plus efficaces et leur structure, de manière générale, est

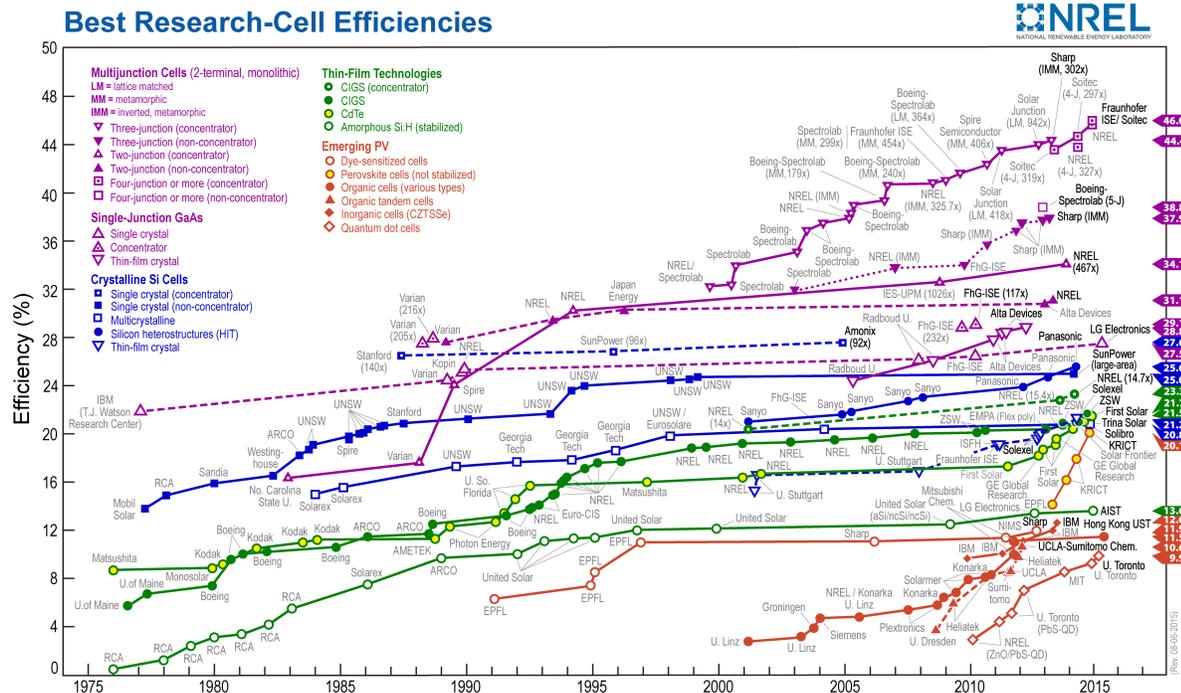


FIGURE 0.5 – Efficacité des cellules photovoltaïques selon le type de matériau ou de jonction selon le *National Renewable Energy Laboratory* (40).

montrée à la figure 0.6.

Le substrat utilisé dans cette architecture est composé de germanium (paramètre de maille de 5.658 Å) et en se référant à la figure 0.1, le Ga(In)As et le Ga(In)P sont alignés sur ce dernier. En se concentrant sur le GaSb, il serait possible de construire une telle structure en y ajoutant des couches d’alliages incluant de l’indium, de l’arsenic et de l’aluminium afin de couvrir une plus large gamme spectrale. Les gains à aller chercher spectralement se situent dans l’infrarouge, puisque cette zone est très importante en intensité, tel que montré à la figure 0.7.

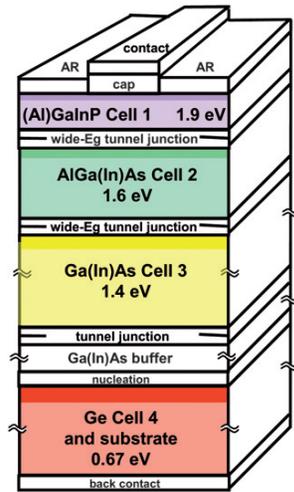


FIGURE 0.6 – Représentation d’une cellule solaire à quatre jonctions sur substrat de germanium (42).

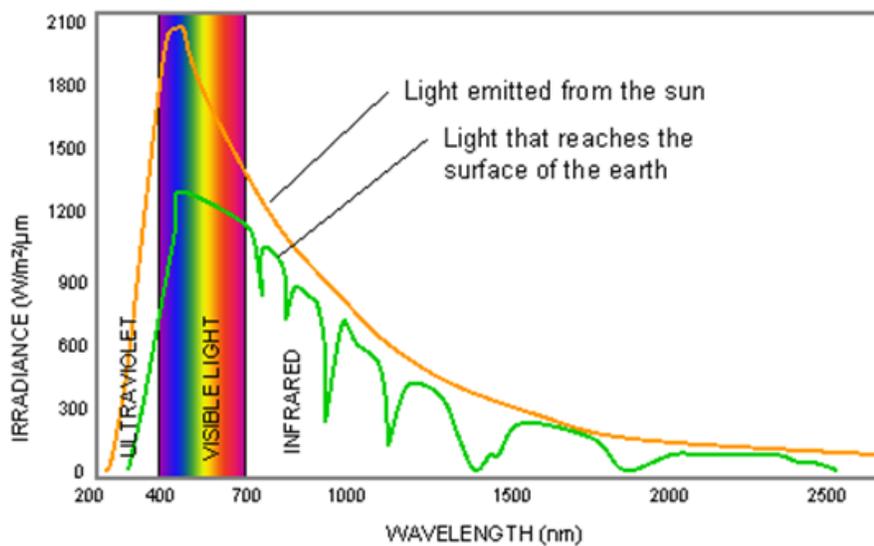


FIGURE 0.7 – Rayonnement solaire émis et reçu à la surface de la Terre en fonction de la longueur d’onde (43).

Objectifs de la thèse

Cette thèse cherchera d'abord et avant tout à comprendre davantage, et de manière fondamentale, la croissance et les propriétés physiques des antimoniures d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur substrat de GaSb. La majorité des publications sur le sujet traite de dispositifs ; ces travaux aboutissent à une densité d'émission maximale, un courant de seuil minimal ou une longueur d'onde optimale sans identifier quels sont les niveaux énergétiques responsables de l'émission. Aussi, certains parlent d'une structure de type I, alors que d'autres d'un type II, et les compositions données sont souvent nominales et peuvent ne pas représenter l'incorporation réelle. Bref, ces études développent un dispositif spécifique et semblent procéder par essai-erreur afin d'optimiser celui-ci.

Le premier objectif de cette thèse est de mieux comprendre l'alignement des bandes des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ pour l'ensemble des compositions. Pour ce faire, un modèle sera développé en se basant sur les connaissances actuelles et cherchera à rendre compte des résultats expérimentaux déjà publiés. Dans un premier temps, les alliages relaxés seront considérés, puis, l'hétérojonction avec le GaSb sera considérée. Ensuite, ce modèle sera adapté à des structures confinées de type puits quantiques. Avec ces résultats, il sera possible de comprendre le passage de recombinaisons de type I vers type II en fonction de la composition du quaternaire. Cette transition change dramatiquement les propriétés optiques du matériau et permet de déterminer l'alignement de bandes. Une fois la transition observée, la modélisation de l'alignement des bandes à cette composition pourra être extrapolé à l'alignement des bandes des binaires. Cette transition est donc très importante dans la détermination de l'alignement des bandes. L'effet de la température sera aussi pris en compte dans ces prédictions. Ce modèle pourra se transposer aux autres semi-conducteurs III-V (azote, bismuth, aluminium, phosphore), et pourrait spécifiquement être appliqué aux mêmes quaternaires, mais sur substrat d'InAs. De plus, ce modèle inclura l'introduction d'un paramètre qui définit la courbure des bandes énergétiques des alliages en fonction de la composition. En général, cette courbure est appliquée

à l'énergie de bande interdite plutôt qu'aux bandes. Cette contribution au domaine est novatrice et permettra de revoir la méthode menant à l'évaluation des positions des bandes énergétiques.

Le second objectif est de maîtriser et comprendre l'incorporation d'indium et d'arsenic dans le GaSb par MBE pour des couches massives. Un modèle de cinétique de surface sera utilisé pour rendre compte des résultats. Aussi, en se basant sur les connaissances relatives à la ségrégation d'indium dans l'InGaAs, des profils d'incorporation d'indium seront simulés afin de représenter les interfaces.

Enfin, le dernier objectif est de comprendre l'origine d'un niveau énergétique lié au GaSb, observé optiquement dans les échantillons fabriqués. Ce niveau est une étape limitante à l'observation et à la réalisation des hétérostructures mentionnées dans le premier objectif.

1 État des connaissances

Ce chapitre brossera un portrait des connaissances actuelles des quaternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. D'abord, il sera question des méthodes empiriques de calcul de l'énergie de bande interdite. Ces méthodes sont indépendantes de l'alignement des bandes d'énergie des composés binaires de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Le positionnement de ces bandes sera ensuite montré en fonction de la revue de littérature faite par Vurgaftman (7). Ensuite, une section sera réservée à la préparation et la croissance de cet alliage sur substrat de GaSb en portant une attention particulière à l'incorporation d'indium et d'arsenic. Enfin, les propriétés optiques de cet alliage seront abordées en mettant l'accent sur les travaux de modulation de la spectroscopie du groupe de Kudrawiec (44–47)

1.1 Énergie et alignement de bandes

La totalité des semi-conducteurs III-V ont été revus par Vurgaftman (7) dont les données sur l'énergie de bande interdite, le décalage de bande de valence et le paramètre de maille des binaires GaAs, InAs, GaSb et InSb sont transcrits dans le tableau 1.1 afin de faciliter les discussions qui suivront.

Binaire	GaAs	InAs	GaSb	InSb
E_G (eV)	1.519	0.417	0.812	0.235
VBO (eV)	-0.80	-0.59	-0.03	0
a (Å)	5.65325	6.0583	6.0959	6.4794
Δa (Å/K)	3.88×10^{-5}	2.74×10^{-5}	4.72×10^{-5}	3.48×10^{-5}

Tableau 1.1 – Énergie de bande interdite (E_G à 0 K), décalage de bande de valence (VBO à 0 K), paramètre de maille (a à 300K) et variation du paramètre de maille en fonction de la température (Δa) du GaAs, InAs, GaSb et InSb (7).

Le nombre de chiffres significatifs du paramètre de maille et de l'énergie de bande interdite montre la précision des mesures qui permettent de les obtenir. Toutefois, et il en sera question plus loin, l'alignement des bandes est beaucoup moins précis et découle souvent d'une extrapolation. D'ailleurs, l'alignement de bande sera couvert en détails aux chapitres 2 et 4, et la valeur obtenue dépendra fortement de la méthode utilisée pour l'isoler. Le paramètre de maille en fonction de la température s'obtient par la formulation $a(T) = a(300\text{K}) + \Delta a(T-300\text{K})$ sans restriction sur la gamme de température (7).

1.1.1 L'énergie de bande interdite d'alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

Différentes publications évaluent l'énergie de bande interdite du quaternaire de manière différente. D'abord, Vurgaftman utilise l'équation 1.1, où le paramètre G est une propriété physique et C est le paramètre de courbure de ce paramètre (7) :

$$G_{ABC}(x) = (x)G_{AC} + (1-x)G_{BC} - x(1-x)C_{ABC}, \quad (1.1)$$

$$G_{ABCD}(x, y) = \frac{x(1-x)[(1-y)G_{ABD}(x) + yG_{ABC}(x)]}{x(1-x) + y(1-y)} + \frac{y(1-y)[xG_{ACD}(y) + (1-x)G_{BCD}(y)]}{x(1-x) + y(1-y)}, \quad (1.2)$$

où les paramètres de courbures liés à E_G pour les ternaires InGaAs , GaAsSb , InAsSb et InGaSb sont présentés au tableau 1.2. En portant en graphique l'équation 1.2 pour l'énergie de bande interdite et pour le paramètre de maille, la figure 1.1 est obtenue.

ternaire	InGaAs	GaAsSb	InAsSb	InGaSb
C (eV)	0.477	1.43	0.67	0.415

Tableau 1.2 – Paramètres de courbure (C , indépendants de la température) de l'énergie de bande interdite du InGaAs , GaAsSb , InAsSb et InGaSb (7).

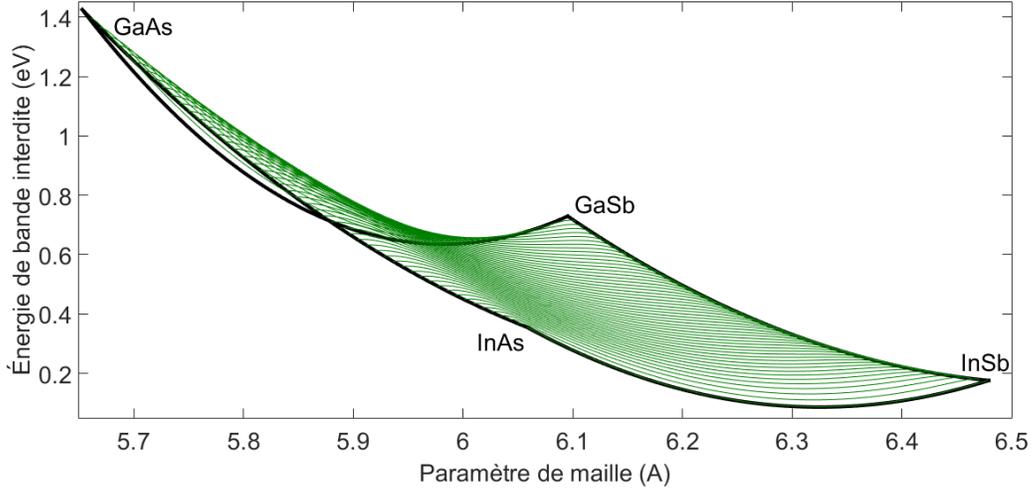


FIGURE 1.1 – Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 293 K selon les équations 1.1 et 1.2.

En remontant à la source de cette formulation, Glisson et coll. (48) met en garde que celle-ci est une solution de l'équation de Laplace lorsque les termes sont linéaires, situant le point $x=0.5$ et $y=0.5$ à la moyenne des points milieux des ternaires. Or, puisque les expressions ne sont pas linéaires, il suggère plutôt les équations 1.4 et 1.5.

$$G_{BCD}(y) = (y)G_{BC} + (1 - y)G_{BD}, \quad (1.3)$$

$$G_{ABCD}(x, y) = (1 - x)G_{BCD}(y) + xG_{ACD}(y) - \Delta, \quad (1.4)$$

$$\Delta = x(1 - x)[(1 - y)C_{ABD} + yC_{ABC}] + y(1 - y)[(1 - x)C_{BCD} + xC_{ACD}]. \quad (1.5)$$

Les ternaires de l'équation 1.3 ne tiennent pas compte des paramètres de courbure, ces derniers étant inclus dans l'équation 1.5. Ces équations génèrent la figure 1.2 et elle montre l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille.

Il est à noter que ces deux méthodes donnent le même résultat pour l'énergie de bande interdite des ternaires et pour toutes les compositions pour le paramètre de maille puisque

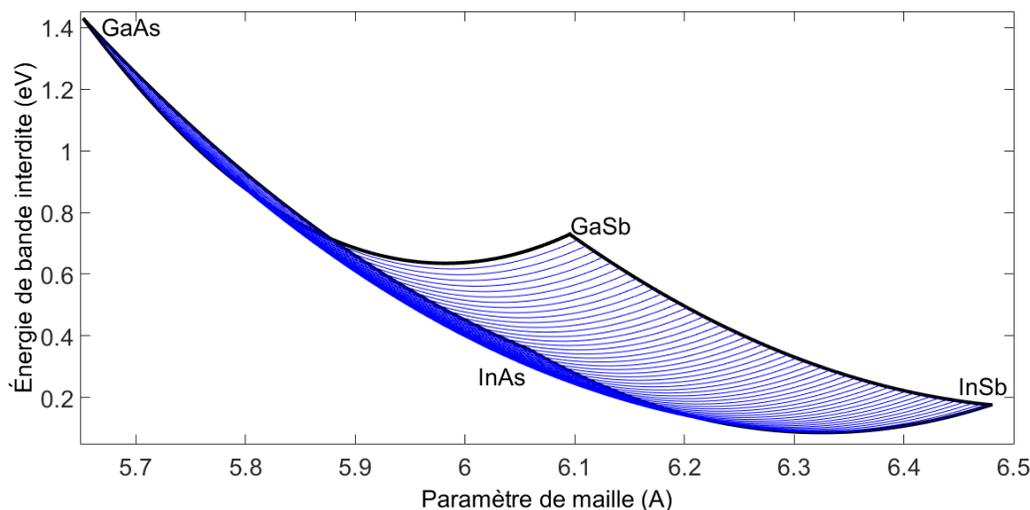


FIGURE 1.2 – Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 293 K selon les équations 1.4 et 1.5.

celui-ci varie linéairement. Toutefois, l'énergie de bande interdite des quaternaires est différente, comme en témoignent les figures 1.1 et 1.2. En analysant les différents travaux de nature expérimentale disponibles, il semble que la méthode de Vurgaftman surestime l'énergie de bande interdite du quaternaire.

En se référant aux travaux de Shim et coll. (23), qui utilisent une autre méthode de calculs (*Correlated Function Expansion*) pour les quaternaires en accord de maille avec le GaSb, il est possible de constater, sur la figure 1.3, que les méthodes de Shim et Glisson sont pratiquement identiques. Pour cette raison, la méthode de Vurgaftman sera rejetée en ce qui concerne les calculs impliquant un paramètre de courbure. Les résultats expérimentaux de Kudrawiec et coll. (45), vont en ce sens pour des puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ sur GaSb où l'énergie de recombinaison la plus basse est surestimée. Cette surestimation est similaire à celle montrée à la figure 1.3.

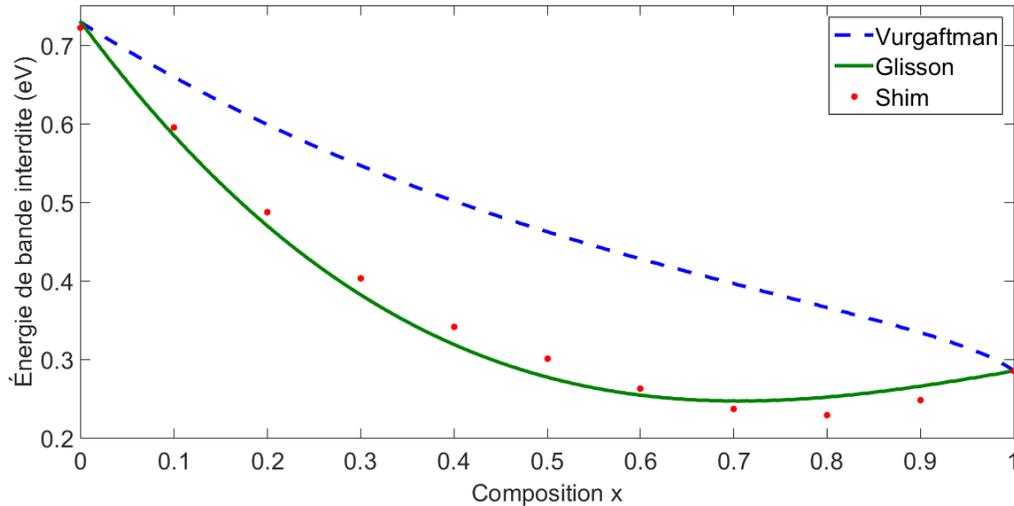


FIGURE 1.3 – Énergie de bande interdite d’un alliage d’ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en accord de maille avec le GaSb à 293 K pour différentes méthodes de calculs.

1.1.2 L’alignement des bandes et les transitions directes et indirectes

Le tableau 1.3 montre les décalages de bande de valence entre chaque binaire mesurés expérimentalement ou évalués numériquement, tel que rapporté par Vurgaftman (7). Toutefois, les écarts observés entre ces valeurs vont de 140 à 260 meV et une telle différence en énergie montre trois choses. D’abord, qu’il est difficile de mesurer l’alignement des bandes directement. Ensuite, que l’interprétation des mesures peut être problématique. Enfin, que les méthodes numériques ne convergent pas. En analysant chaque étude, Vurgaftman propose une valeur représentative d’alignement relatif entre ces binaires. De plus, certaines valeurs ne sont tout simplement pas disponibles puisque l’étude de ces matériaux n’a pas été faite, ou alors, les résultats ne permettent pas d’en tirer une conclusion. En posant la position absolue de la bande de valence de l’InSb à 0 eV, les autres binaires se positionnent par rapport à celle-ci (voir la figure 1.4). La figure 1.4 montre qu’en fabriquant une hétérostructure GaAs/InAs/GaAs, celle-ci aurait une recombinaison directe (type I) puisque les porteurs se trouveraient dans l’InAs. Pour une hétérostructure GaSb/InAs/InAs, il

-	VBO mesuré/calculé (eV)	VBO suggéré (eV)
GaAs/InAs	0.1 - 0.35	0.21
GaAs/GaSb	-	-
GaAs/InSb	-	-
InAs/GaSb	0.43 - 0.59	0.56
InAs/InSb	0.84 - 1.1	-
GaSb/InSb	-0.08 - 0.16	0.03

Tableau 1.3 – Décalage de bande de valence entre le GaAs, InAs, GaSb et InSb mesuré ou calculé et la valeur suggérée par Vurgaftman (7).

s'agirait de recombinaison de type III : les électrons dans l'InAs à une énergie inférieure que celle des trous du GaSb. Enfin, une combinaison GaSb/InSb/GaSb serait de type I, mais en ajoutant de l'arsenic dans l'InSb, il serait possible de faire passer la bande de valence sous celle du GaSb, et ainsi produire une recombinaison type II.

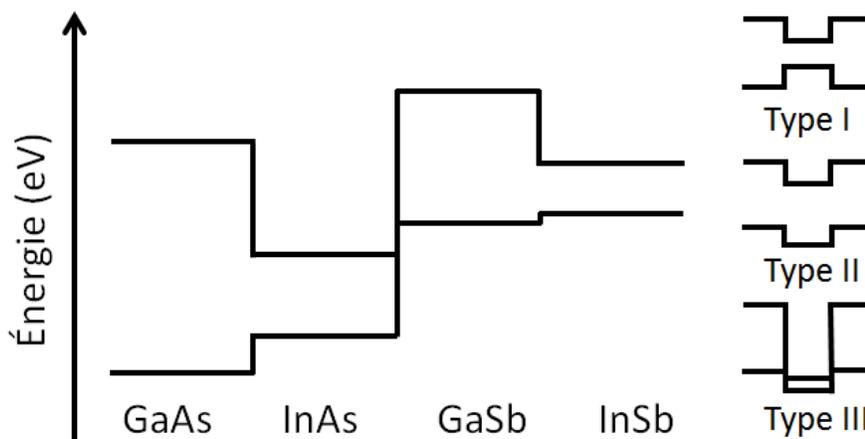


FIGURE 1.4 – Position relative des bandes des binaires en utilisant les valeurs suggérées de $VBO_{\text{GaAs}} = -0.80$ eV, $VBO_{\text{InAs}} = -0.59$ eV, $VBO_{\text{GaSb}} = -0.03$ eV et $VBO_{\text{InSb}} = 0$ eV (7).

Expérimentalement, la difficulté d'observer directement le passage d'un binaire à l'autre réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'obtenir une hétérostruc-

ture composée de deux binaires de haute qualité. Le duo le plus simple à produire est l'InAs/GaSb puisque le paramètre de maille est similaire. D'ailleurs, l'écart des valeurs répertoriées n'est que de 140 meV, le plus faible parmi tous les duos. Pour les autres paires, la différence de maille est telle que le matériau ne peut pas croître sans relaxer. L'action de relaxer signifie que la contrainte élastique, entre la structure du matériau hôte et de celle du matériau en surface, est suffisamment grande pour que la structure en surface se déforme pour s'accommoder à celle du substrat. Les mesures sur un matériau où l'interface est pratiquement la couche elle-même, ne peuvent que donner des résultats peu concluants puisque l'hétérojonction est la région la plus difficile à contrôler d'un point de vue de croissance. Le tableau 1.4 et la figure 1.5 montrent qu'en comparant la différence de maille relative $f \left(\frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{couche}}}{a_{\text{couche}}} \right)$ de chacune de ces paires avec celle du $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ sur Si, l'épaisseur critique est atteinte après quelques monocouches pour tous les couples de binaires (à l'exception du GaSb/InAs). Lorsque cette épaisseur est atteinte, le matériau

-	f
InAs/GaAs	-0.06686
GaSb/GaAs	-0.07261
InSb/GaAs	-0.1275
GaSb/InAs	-0.00617
InSb/InAs	-0.06499
InSb/GaSb	-0.05919
$\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}$	-0.01644

Tableau 1.4 – Différence de paramètre de maille relative (f) entre les différents binaires et le système $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}$.

La figure 1.5 montre l'épaisseur critique, en fonction de la différence de paramètre de maille relative, selon le modèle de Matthews et Blakeslee (49). Ces prédictions théoriques et ce qui est observé expérimentalement ne concordent pas exactement, comme le montre la figure. En effet, les auteurs ont mesuré expérimentalement une épaisseur critique de

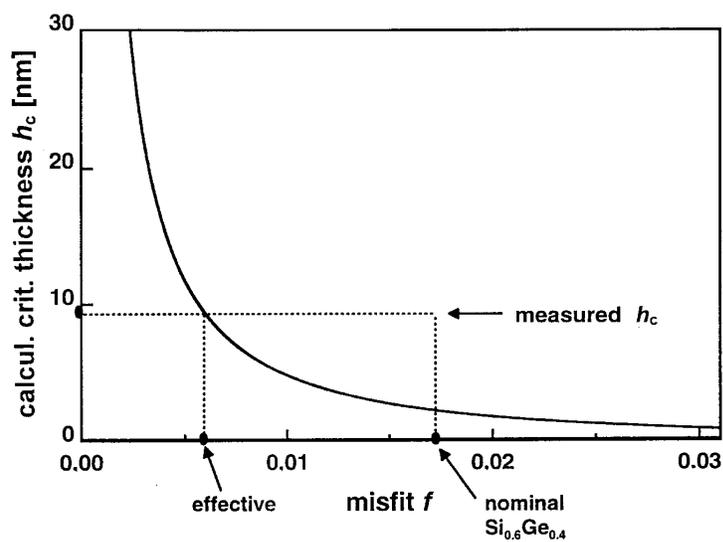


FIGURE 1.5 – Épaisseur critique d’une couche épitaxiale en fonction de la valeur absolue de la différence de paramètre de maille relative (f) selon le modèle de Matthews et Blakeslee (49).

9 nm, alors que le modèle prédit 2 nm. La croissance, contrairement à la théorie, n’est pas parfaitement uniforme et peut être marquée par des changements très localisés qui permettent à la structure de relaxer partiellement. Cette relaxation permet à la couche de croître davantage et donc d’atteindre une épaisseur plus grande que celle prédite avant de complètement relaxer. De manière générale, la figure 1.5 permet d’évaluer l’épaisseur minimale à laquelle pourrait avoir lieu la relaxation.

Puisque les couples de binaires ont une grande différence de paramètre de maille, la majorité des études portent sur des alliages, où la croissance peut atteindre des dizaines ou des centaines de monocouches sans relaxation de la structure. Cependant, l’alignement de bande est entre l’alliage et le binaire, et le décalage entre les binaires se trouve par extrapolation. La manière de faire cette extrapolation demande donc une réflexion sur la relation du paramètre de courbure avec les bandes de valence et conduction. Aussi, les effets de contraintes doivent être considérés, mais le formalisme de Pikus et Bir (50) (celui-ci sera élaboré au prochain chapitre) s’avère très efficace pour évaluer cette contribution énergétique.

En se référant à la figure 1.4, il est clair qu'en passant du GaSb à l'InAs, il y aura une transition de recombinaison type I vers type II. La composition d'indium et d'arsenic, où celle-ci se produit, n'est cependant pas triviale à identifier et dépend de la position prédite des bandes, parfois de manière arbitraire. D'ailleurs, plusieurs publications axées sur les dispositifs titrent une configuration de type II (39, 51–53) ou de type I (25, 32), parfois sans justifications.

Toutefois, Edamura et coll. (54) ont affirmé observer optiquement cette transition dans une étude fondamentale. Selon leurs mesures, la transition se produit à une composition $x = 0.30$ et $y = 0.10 - 0.15$. Cependant, la croissance se fait à un rapport d'éléments V/III élevé et possiblement variable (le chapitre 5 couvrira cette dépendance), ce qui peut avoir une forte influence sur l'incorporation. Aussi, la mesure d'arsenic, faite par microsonde de Castaing, suppose une composition de 30 % d'indium sans l'avoir mesuré en l'absence d'arsenic. De plus, les coefficients de courbure utilisés pour prédire l'énergie de bande interdite du quaternaire datent de 1985 et sont très différents des valeurs plus récentes de Vurgaftman. Enfin, les calculs ne tiennent compte ni du confinement, ni de la contrainte. Les mesures expérimentales montrent une signature de la transition, mais il n'est pas clair que les compositions mentionnées soient fiables. Néanmoins, cette étude reste le point de départ de l'observation de la transition de type I vers type II, mais les compositions x et y restent à corroborer.

1.1.3 La courbure de bande des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

La section 1.1.1 a montré que l'énergie de bande interdite devait inclure un paramètre de courbure pour rendre compte des mesures expérimentales. Toutefois, lorsque le temps est venu de s'attarder à l'alignement de chaque bande plutôt qu'à l'écart entre les deux, l'équation 1.6 nécessite un choix :

$$E_G = E_{CB} - E_{VB}. \quad (1.6)$$

Isoler E_C et utiliser, par exemple, les VBO suggérés de Vurgaftman courberait complètement la bande de conduction en fonction de la composition : E_V dépend linéairement de la composition, alors que E_C dépend de l'énergie de bande interdite qui elle, ne varie pas linéairement. À l'opposé, en isolant E_V (en utilisant le VBO suggéré et en additionnant E_G du binaire pour obtenir E_C), l'énergie de la bande de conduction varierait linéairement et celle des bandes de valence serait courbe. Cette manière de procéder s'applique aussi à toutes les modifications de l'énergie de bande interdite, par exemple, les effets thermiques. Ceux-ci sont souvent ajoutés à l'énergie de bande interdite, mais lorsque ce sont les bandes qui sont étudiées, la correction est appliquée arbitrairement. Les effets thermiques seront aussi traités en détails aux chapitres 2 et 4.

Dans l'article de revue de Vurgaftman, la grande majorité des études optiques rapportées dans le cas de ternaires utilisent la première convention, de manière arbitraire. Il est évident que procéder ainsi affectera la position relative des binaires après extrapolation. Certaines études n'extrapolent pas pour les binaires mais ajustent les positions que devraient avoir les bandes pour rendre compte de leur mesure. En modifiant l'équation 1.6, il serait possible de trouver plusieurs alignements possibles en appliquant la courbure selon un certain facteur u sur la bande de conduction et $1-u$ sur celle de valence. Cette méthode sera testée au chapitre 4 et montrera qu'en effet, différents u donneront différentes positions énergétiques aux binaires tout en rendant bien compte des résultats expérimentaux.

Enfin, plusieurs études théoriques calculent directement les positions des bandes et ne sont donc pas influencées par ce paramètre de courbure (55–58). Toutefois, les résultats de ces études divergent, mais les travaux de Wei et coll. (57), offrent des résultats se rapprochant le plus des valeurs suggérées par Vurgaftman. Ces calculs se basent sur la règle de l'anion, ou du cation commun, et de l'impact que le changement porte aux niveaux

énergétiques.

1.2 Croissance d'antimoniures

La croissance de GaSb a débuté dans les années 60 et l'avènement de l'épitaxie à la fin des années 70 a fortement accentué la fabrication d'antimoniures (59). Toutefois, les études fondamentales sur l'optimisation de croissance sont plus récentes et sont principalement issues des années 90 et suivantes. Encore aujourd'hui, il est impossible de se procurer des substrats semi-isolants (SI) de GaSb. Les procédés de fabrication laissent une quantité non négligeable de défauts, ce qui donne une nature dopée-p aux substrats ($N_A \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Le niveau d'accepteurs est, de manière générale, compensé en dopant n à l'aide de tellure. Ce problème fondamental montre qu'il y a encore des progrès à faire dans l'optimisation des procédés de fabrication du GaSb. L'incorporation d'indium et d'arsenic dans les antimoniures n'a pas été beaucoup étudiée non plus, mais quelques travaux seront présentés. Enfin, les interfaces ont été optimisées pour le système GaSb/InAs/GaSb, ce qui marque précisément le changement d'éléments souhaité pour l'interface GaSb/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ /GaSb : In pour Ga et As pour Sb.

1.2.1 Les substrats de GaSb

Les substrats utilisés dans cette thèse sont fabriqués par le procédé Czochralski et sont marqués par le même genre de défauts que les croissances utilisant la méthode de Bridgman. Ce point commun permet donc de mieux comprendre les défauts des substrats par les études sur des échantillons obtenus par la méthode de Bridgman. Le groupe de Dutta et coll. a étudié la photoluminescence (PL) de GaSb fabriqué par cette méthode et l'effet de le doper au tellure. La figure 1.6 montre que la PL est fortement influencée par la concentration de porteurs. Les échantillons i), ii) et iii) sont de type p à une concentration de porteurs de $12, 3.4$ et $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, alors que le iv) est de type n à $20 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Il est

à noter que l'échantillon i) n'est pas intentionnellement dopé, et donc que la quantité de défauts est grande pour produire une quantité d'accepteurs de cet ordre de grandeur.

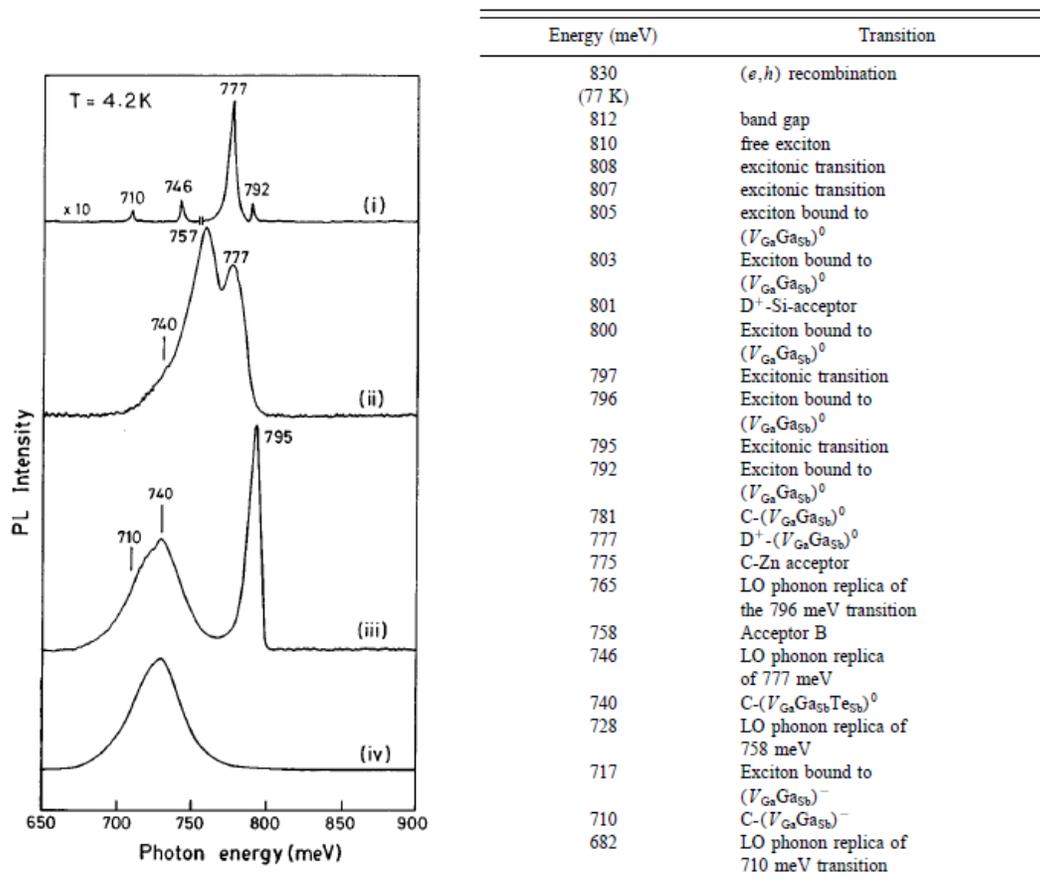


FIGURE 1.6 – Photoluminescence de GaSb type p où $N_A - N_D = 12, 3.4$ et $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $N_D - N_A = 20 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (i, ii, iii, iv) à gauche (60) et énergies de recombinaison proposées à droite où $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ fait référence à un complexe lié d'une vacance et d'un antisite de gallium (59).

Un article de revue du même groupe (59) associe chaque pic d'émission à une recombinaison et cette nomenclature est ajoutée à la figure 1.6. Cette association a été faite à partir de mesures en photoluminescence à basse température pour différentes concentrations d'impuretés ou pour différentes conditions de croissance. Il est à noter que, pour tous ces échantillons, la recombinaison de bande interdite n'est pas observée. Ce sont plutôt des niveaux liés à des complexes neutres (0) et ionisés (-) de sites vacants et des

antisites de gallium qui dominent la PL ($V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$). À forte concentration de tellure, ce complexe se couple à cet élément pour émettre radiativement 60 meV sous l'énergie de bande interdite. Dans tous les cas, les niveaux sont associés à un exciton, un donneur neutre ou chargé (D) ou un atome de carbone (C).

Des études récentes se sont attardées sur la nature des défauts afin de les identifier. Kujala et coll. (61) ont montré que les sites vacants dominants sont liés au gallium, mais que le nombre d'antisites est un ordre de grandeur plus grand. Ces derniers sont responsables de la nature p des substrats étudiés. Il est à noter que les substrats qui ont été utilisés dans cette étude proviennent de Wafer Technology Ltd., endroit d'où proviennent les substrats de cette thèse. Aussi, les travaux théoriques de Virkkala et coll. (62) vont dans la même direction, soit que les antisites de gallium sont responsables de la nature p de la conductivité. Toutefois, ces défauts seront générés préférentiellement en conditions de croissance riches en gallium. Lorsque l'inverse se produit (riche en antimoine), alors ce sera la formation d'antisites d'antimoine qui sera énergétiquement favorable (62).

1.2.2 Préparation et croissance de GaSb

La première étape d'une croissance consiste à nettoyer le substrat afin d'enlever l'oxyde natif en surface. Dutta et coll. (59) font mention de 28 attaques chimiques et de leurs effets sur la surface du GaSb. Le nettoyage par HCl a été optimisé par le groupe de Vineis et coll. (63). La figure 1.7 montre la réflectance du GaSb lorsqu'il est chauffé de température pièce à 550 °C (température atteinte à 460 s). Les différents rinçages montrent que la surface est très différente après ceux-ci.

La structure des spectres de réflectance montre un changement de surface : la désorption de l'oxyde de surface. La figure 1.8 montre les différentes températures où se produisent les mécanismes de désorption.

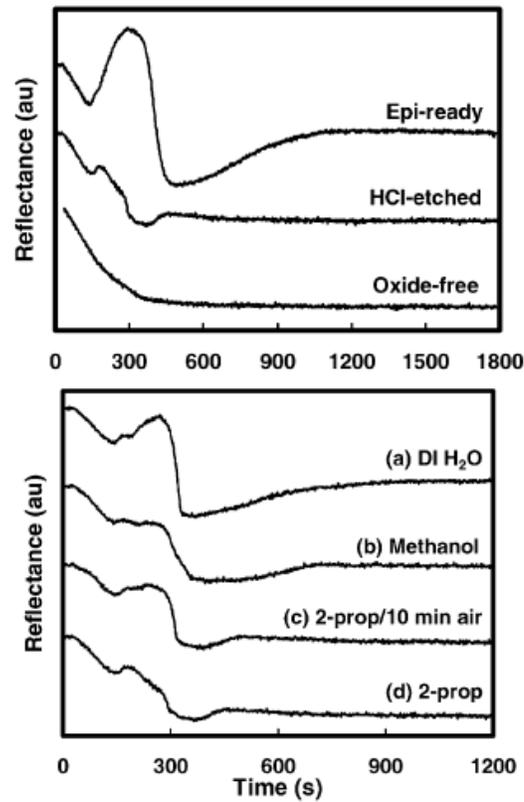


FIGURE 1.7 – Réflectance *in situ* d'un substrat chauffé de GaSb epi-ready, attaqué au HCl et sans oxyde en haut ; attaqué au HCl et rincé à l'eau DI, au méthanol et à l'isopropanol en bas. La température se stabilise à 550 °C à 460 s (63).

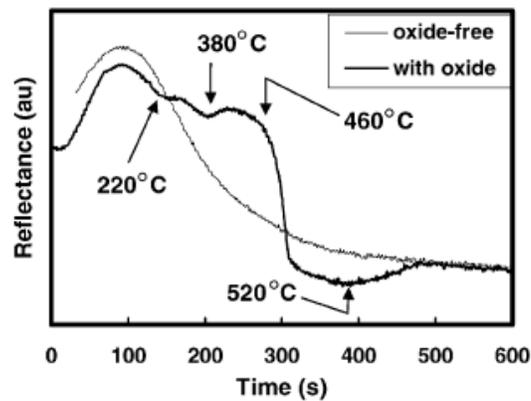


FIGURE 1.8 – Réflectance du GaSb chauffé marquant la désorption de l'oxyde de surface (63).

À 220°C, la production de Sb montrée à l'équation 1.7 se produit et dégrade la surface en consommant le GaSb pour former l'oxyde de gallium. À cette température, l'antimoine restera en surface. Ensuite, à 380°C, la désorption du Sb_2O_3 se produit, et à 460°C, la chute de l'intensité est associée au Ga_2O_3 dominant en surface suite à la désorption de l'antimoine accumulé en surface. L'oxyde de gallium désorbe à 520°C et ce qui explique la remontée du signal. Il est à noter que les variations d'intensité sont fortement diminuées lorsque la surface est traitée au HCl, ce qui indique que l'épaisseur d'oxyde a été réduite sans altérer la surface.



Lorsque l'oxyde est chimiquement enlevé, le substrat est prêt pour les dernières étapes de croissance. Le substrat devra d'abord être amené à haute température afin de désorber thermiquement les restes d'oxyde. Ce faisant, la température devra être amenée au-dessus de 520°C et l'antimoine pourra quitter la surface. La surpression d'antimoine doit être assez forte pour compenser la désorption de Sb, mais assez faible pour éviter que les atomes d'antimoine collent sur eux-mêmes lors du chauffage et du refroidissement du substrat. Ceci est particulièrement important à la fin de la croissance puisque c'est la surface de l'échantillon qui pourrait être marquée par un surplus d'antimoine. Que ce soit pour des contacts ohmiques ou pour une excitation optique, la surface se doit d'être exempte d'un maximum d'impuretés.

Koerperick (64) et Arpapay (65) s'entendent pour que la surpression soit de l'ordre de 10^{-6} mbar lors du chauffage (refroidissement), mais le premier affirme que celle-ci doit être gardée à partir de (jusqu'à) 295°C, alors que le second suggère 400°C. Coupée trop tôt, la surface manque d'antimoine et la PL diminue en intensité, en plus de montrer une émission à basse énergie. Lorsqu'elle est coupée trop tard, l'antimoine s'accumule en surface et le signal Raman est dominé par les raies de Sb, atténuant même celles du GaSb

(65).

Ces études utilisent, respectivement, une température de croissance de 520°C et 515°C. Toutefois, la température est difficile à calibrer dans un système et repose souvent sur la désorption d'un oxyde, ou un changement de reconstruction de surface. Selon les mêmes travaux de Koerperick et coll. (64), en changeant la température du substrat de 440 à 520 °C, l'intensité de la PL augmente de 33 %, le maximum d'émission diminue de 10 meV et la densité de défauts ovales double (les températures intermédiaires ont une densité de défauts légèrement supérieure à celle de 520 °C). Les défauts ovales portent leur nom suite à la forme caractéristique qu'ils ont. Pour une croissance dans la direction 0 0 1, une déformation se formera selon la direction 1 1 0 et formera une ellipse d'une dizaine de micromètres.

Enfin, des rapports de pression de Sb_2/Ga de 2.5 et Sb/Ga de 9 sont utilisés pour Koerperick (64) et Arpapay (65). Les travaux de Brewer et coll. (66) montrent que les atomes d'antimoine ont tendance à reformer un dimère en surface avant d'être incorporés dans le matériau. Cependant, les monomères vont préférentiellement occuper des sites de défauts, ce qui réduit la nature p des couches de GaSb. Pour une couche optimale, la densité de défauts est faible et il est permis de supposer que les monomères formeront des dimères. Un rapport Sb_2/Ga entre 2.5 et 4.5 semble donc être idéal pour la croissance de GaSb.

1.2.3 L'incorporation d'indium dans les antimoniures

Il existe davantage d'études d'incorporation d'indium pour les systèmes InGaAs/GaAs et la conclusion générale est que l'indium a une forte tendance à ségréguer (67). La ségrégation est la tendance qu'a un atome à flotter en surface lors de la croissance, plutôt que de s'incorporer. Le coefficient R de ségrégation peut varier entre 0 et 1 et quantifie la proportion d'atomes qui resteront en surface. La ségrégation dépend de la température

du substrat et du taux de croissance. Il sera assumé que cette conclusion se transpose relativement bien au système InGaSb/GaSb puisque les deux mêmes éléments III sont en compétition. Toutefois, l'énergie des sites en surface ne sera pas la même et entre le GaAs et le GaSb, ce qui pourrait modifier les coefficients de ségrégation pour une température donnée.

L'étude la plus systématique de l'incorporation d'indium est montrée à la figure 1.9, mais il s'agit d'une croissance au MOCVD où la dissociation des molécules (TMGa, TMIIn et TMSb) se fait en surface (68). Par MBE, il n'y a pas cette étape à franchir et la forte dépendance liée à la température du substrat ne s'applique pas. D'ailleurs, Mohammedy (34) n'a observé une différence d'incorporation d'indium que de 0.8 % non corrélée à la température pour une couche massive d' $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{Sb}$ fabriquée entre 450 et 540 °C.

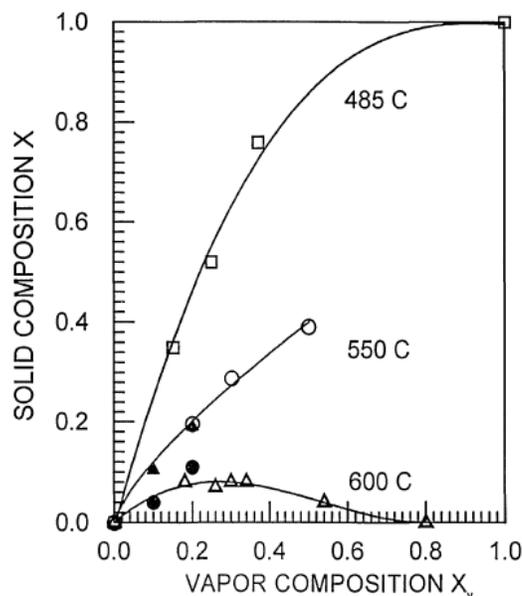


FIGURE 1.9 – Incorporation d'indium dans un alliage d'InGaSb en fonction du rapport de flux incidents de TMGa et TMIIn et de la température du substrat (68).

Le groupe de Meyer et coll. (69) a observé l'incorporation d'indium en fonction de la distance de l'interface de puits quantiques pour des croissances faites par MBE. Alors que des compositions nominales de 10 et 20% sont atteignables, celles de 30 et 40% ne le sont

pas tel que montré à la figure 1.10. Dans les deux cas, l'incorporation d'indium est marquée par un gradient de composition allant de 4 à 12 nm d'épaisseur (13 à 40 monocouches). Les auteurs notent aussi que des structures riches en indium se positionnent dans la direction $1\ 1\ 0$, direction préférentielle pour la relaxation (pour une croissance selon $0\ 0\ 1$). Toutefois, il y a peu de détails expérimentaux quant aux conditions de croissance. Il est possible que la température du substrat, le taux de croissance et le rapport V/III n'aient pas été optimisés pour l'ensemble des couches. D'ailleurs, la désorption de l'oxyde de surface a été faite à 500 °C, ce qui est inférieur à la température nécessaire pour déloger les complexes Ga_2O_3 .

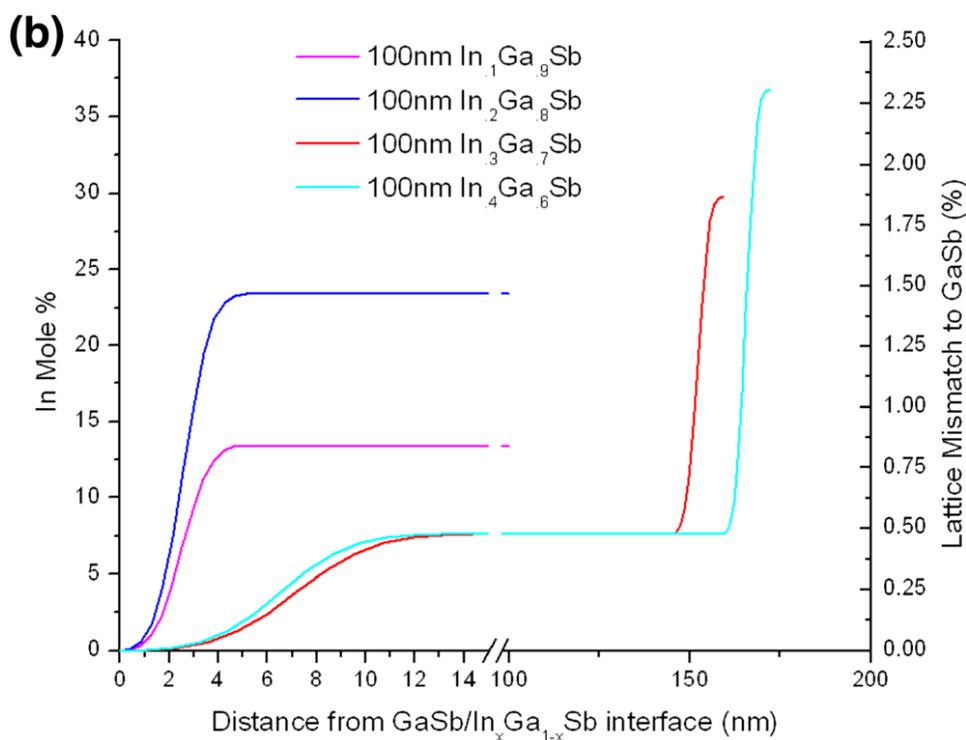


FIGURE 1.10 – Profils de la composition d'indium dans la couche en fonction de la distance par rapport à l'interface GaSb/InGa_{1-x}Sb pour des compositions nominales de 10, 20, 30 et 40 % (69).

En observant les oscillations d'intensité de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) lors de la croissance de GaSb sur un dépôt de 1.5 MC d'InSb, le groupe de Renard et coll. (70) montre que l'intensité du signal est perturbée

pour plusieurs monocouches avant de reprendre une oscillation normale associée au GaSb. La figure 1.11 montre la dépendance de l'épaisseur de cette perturbation en fonction de la température du substrat. Les auteurs affirment que c'est la signature de ségrégation et confirment leur hypothèse par microscopie électronique par transmission (TEM).

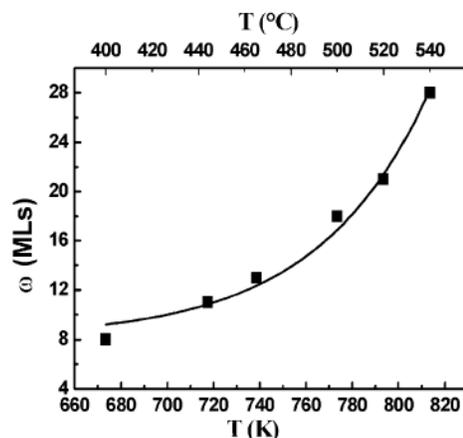


FIGURE 1.11 – Longueur de ségrégation de l'indium à l'interface InSb/GaSb en fonction de la température du substrat (70).

Miya et coll. (71) ont observé qu'en variant le rapport V/III lors de la croissance d'InGaSb, il était possible, en augmentant celui-ci, d'incorporer davantage d'indium par MOCVD (voir figure 1.12). Il semble donc, selon eux, que l'antimoine se lie préférentiellement avec les atomes de gallium lorsqu'il y a compétition entre l'indium et le gallium.

Enfin, une étude a été publiée (72) en ce qui concerne la ségrégation d'indium et sa désorption pour des hétérostructures de semi-conducteurs III-V. Bien que la majorité du développement utilise l'InGaAs, le formalisme de Muraki reste le même et peut s'appliquer aux autres alliages III-V. En conclusion, les auteurs affirment que l'inclusion de la désorption de l'indium est essentielle afin de reproduire les résultats expérimentaux. Toutefois, l'InGaAs est produit à des températures 100°C et plus au-dessus de celles de l'InGaSb. Une telle différence de température correspond à un facteur entre 10 et 100 en termes de pression de vapeur. Il semble donc réaliste de ne pas considérer la désorption d'indium lors de la croissance d'InGaSb pour une température de substrat inférieure à

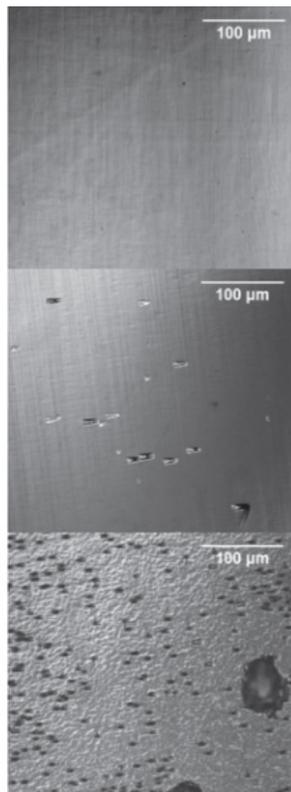


FIGURE 1.12 – Morphologie de surface d’alliages d’InGaSb pour des rapports V/III de 1, 1.5 et 2, menant aux compositions d’indium de 4, 6 et 7%, de haut en bas (71).

500 °C.

Le groupe de Kaspi et coll. (67) a étudié la ségrégation d'indium lors de la croissance d'InGaAs sur GaAs. Afin d'améliorer le profil de composition d'indium à l'interface InGaAs sur GaAs, ils ont évalué l'épaisseur d'indium à l'équilibre flottant en surface ($x_s(ss)$) en fonction de la température afin d'estimer, par le modèle de Muraki, le coefficient de ségrégation R , associé à la température de croissance. Avec cette information, ils ont fait accumuler en surface l'épaisseur x_0 équivalente à $x_s(ss)$ mesurée avant la croissance d'InGaAs. Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 1.13 et montrent qu'en débutant la croissance avec l'épaisseur d'équilibre, la composition dans la couche est stable. Cette méthode sera utilisée pour simuler les profils de composition aux interface de l'InGaSb sur GaSb au chapitre 5.

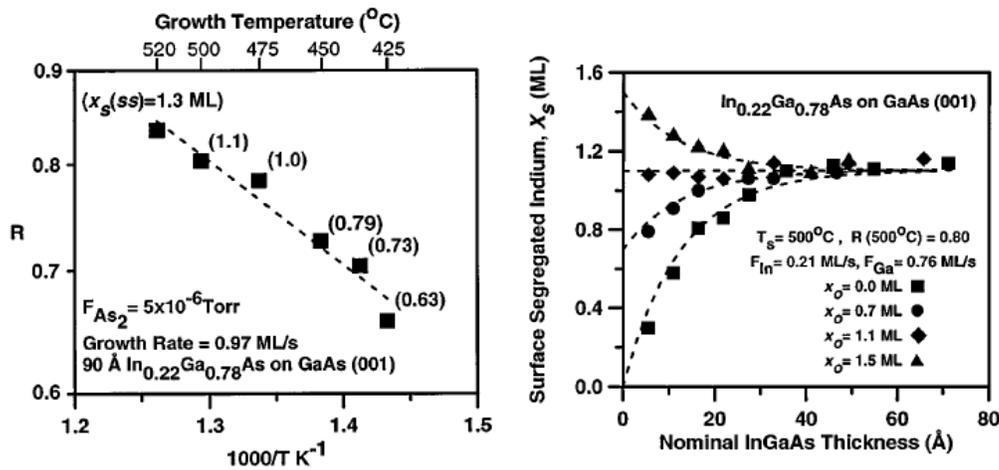


FIGURE 1.13 – Coefficient de ségrégation (R) de l'indium en fonction de la température de croissance d'InGaAs sur GaAs à gauche et épaisseur d'indium en surface (x_s) en fonction de l'épaisseur de la couche selon l'épaisseur d'indium prédéposée (x_0) (67).

En somme, il n'existe pas d'étude systématique de l'incorporation d'indium dans des couches d'InGaSb crues par MBE en fonction des différents paramètres contrôlables.

1.2.4 L'incorporation d'arsenic dans les antimoniures

L'incorporation d'arsenic dans le GaSb a été peu étudiée et, contrairement à l'indium, l'arsenic peut avoir plusieurs formes (As_x , $x = 1, 2, 4$). La nature des molécules d'arsenic aura une grande influence sur les réactions de surface et demandera, dans le cas des dimères et des tétramères, une dissociation et changera l'ordre de la réaction d'incorporation de ces molécules.

D'abord, Simanowski (73) observe une dépendance linéaire entre le flux d'arsenic et l'incorporation dans une couche volumique d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ pour de l' As_2 . La figure 1.14 montre cette linéarité et seul le flux d'arsenic change, c'est-à-dire que les flux de Sb_2 , Ga et In sont constants. Ceci signifie aussi qu'il ne semble pas y avoir de dépendance entre le rapport V/III et l'incorporation dans ces conditions (le rapport V/III pour l'InGaSb est de 2.3).

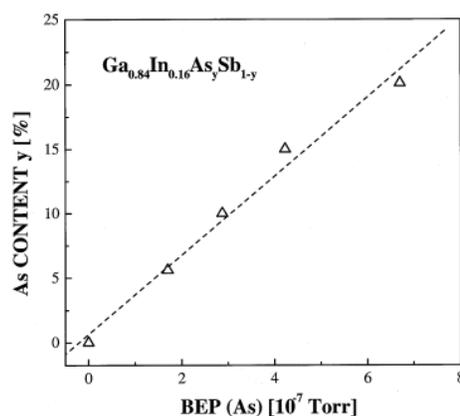


FIGURE 1.14 – Incorporation d'arsenic dans une couche volumique d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction de la pression partielle d'arsenic d' As_2 pour un flux constant de Sb_2 (73).

Aussi, une étude menée par Selvig et coll. (74) sur la croissance de GaAsSb sous des conditions similaires à l'étude précédente montre une dépendance linéaire pour un taux de croissance de l'ordre de 1 monocouche par seconde (MC/s), et presque linéaire pour un taux réduit de moitié en fonction de la température du substrat, tel que montré à la

figure 1.15. En observant que les courbes où le gallium est à un taux de croissance d'une monocouche par seconde, doubler le flux d'arsenic double l'incorporation, en accord avec Simanowski (73).

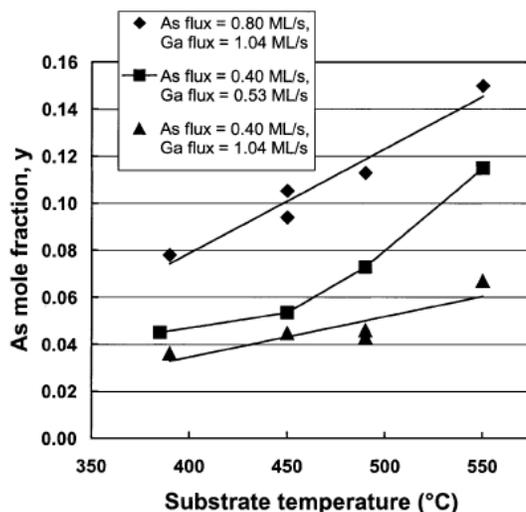


FIGURE 1.15 – Incorporation d'arsenic pour différents taux de dépôt de gallium et d'arsenic pour des couches de GaAsSb en fonction de la température et pour un flux constant d'antimoine à 1.25 MC/s (74).

Puisque le flux d'antimoine est gardé constant, la courbe du milieu qui change la dynamique linéaire peut s'expliquer par le changement de rapport V/III (un facteur 2) ou par le changement de taux de croissance. Cette tendance en fonction de la température n'est pas surprenante puisque la température optimale de croissance du GaAs est près de 600 °C. En modifiant le flux d'antimoine, les auteurs observent la tendance montrée à la figure 1.16 pour des flux d'arsenic et de gallium fixes à la même température. Le rapport de flux d'éléments V diminue du tiers d'un bout à l'autre, tout comme le rapport V/III. L'incorporation diminue du même facteur, ce qui semble montrer que le rapport V/III ou le rapport de flux influence l'incorporation d'arsenic.

Dans ces deux études, l'arsenic est sous forme de dimères. Toutefois, le système utilisé dans cette thèse ne peut fournir que des tétramères. Un comportement différent est à prévoir puisque la cinétique de surface ne sera pas la même.

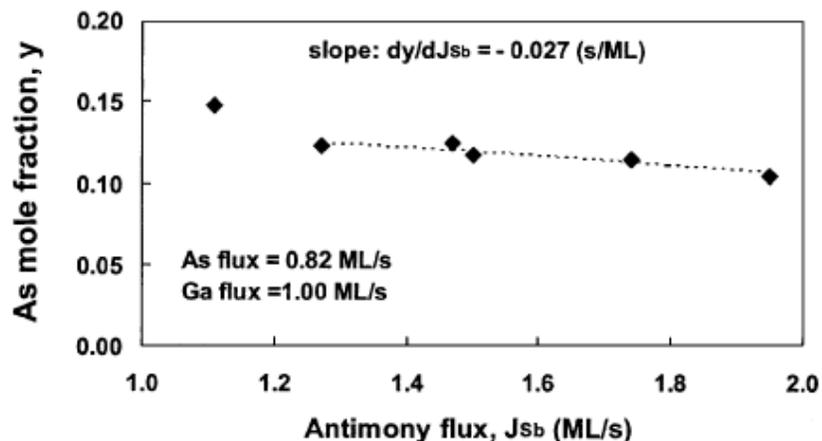


FIGURE 1.16 – Incorporation d’arsenic en fonction du flux d’antimoine pour des couches de GaAsSb (74).

1.2.5 Les interfaces : les échanges As/Sb et In/Ga dans les systèmes InAs/-GaSb

En ne considérant que les interfaces où il y a un changement de composition d’espèces III ou V, le système le plus simple est celui de InAs/GaSb. Ce seront les mêmes espèces que pour le quaternaire, mais pour le cas limite où la composition change de 0 à 1 abruptement. Kaspi et coll. (75) se sont attardés à l’interface InAs sur GaSb, particulièrement sur le rôle de l’antimoine qui a tendance à rester en surface et à se propager dans l’InAs. La figure 1.17 montre que lorsque l’obturateur d’arsenic s’ouvre, il y a une forte désorption d’antimoine. En plus, en interrompant la croissance d’InAs, il est possible d’observer une seconde fois la désorption de Sb. Ceci tend à montrer que celui-ci se trouve en surface et qu’il est possible qu’il soit incorporé durant la croissance d’InAs puisqu’il entrera en compétition avec l’arsenic pour les sites d’éléments V.

Le groupe de Xie et coll. (76, 77) observe la même tendance et propose de mouiller la surface d’une monocouche d’indium pour favoriser une terminaison InSb, puis de mouiller la surface d’arsenic sans croissance afin d’évacuer le surplus d’antimoine en surface. Il y aura un échange As pour Sb à l’interface, mais celui-ci ne se propagera que très peu

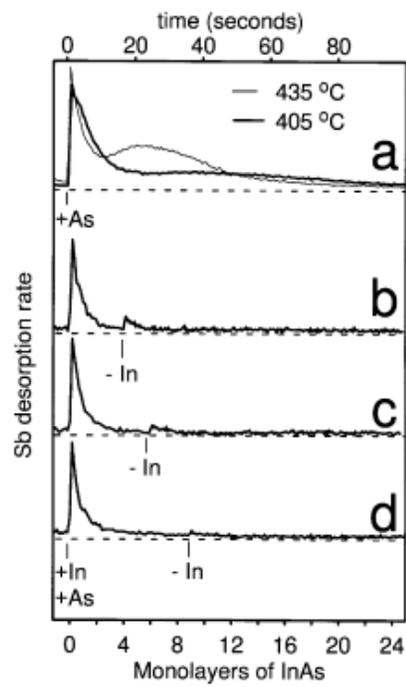


FIGURE 1.17 – Taux de désorption d'antimoine (MC/s) en fonction du temps pour une interruption de croissance et une suppression d'arsenic (a), lors de la croissance d'InAs (b, c, d) mesuré par spectrométrie de masse *in situ* (75).

dans les premières couches d'InAs. Dans le cas d'un quaternaire, il ne serait pas nécessaire d'évacuer complètement l'antimoine puisqu'il se retrouvera dans la couche épitaxiale comme espèce majoritaire.

Une étude théorique (78) a montré que la longueur des liens InSb et GaAs influence l'échange d'espèces aux interfaces. En effet, les liens InSb sont plus longs que ceux de GaAs, ce qui fait en sorte que le Sb a tendance à se déplacer vers la couche d'InAs tel que montré à la figure 1.18. De plus, l'échange As pour Sb sur une surface terminée Ga est exothermique, alors que l'échange In pour Ga pour une terminaison Sb est endothermique. Il sera donc important que la surface soit riche en éléments V pour éviter les échanges.

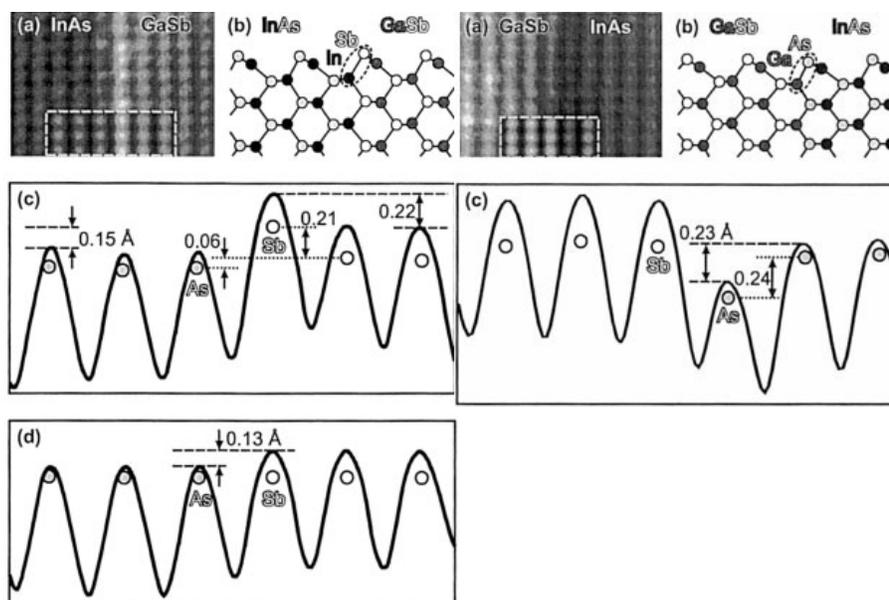
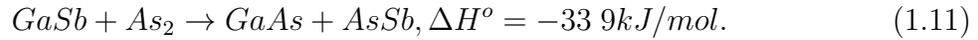
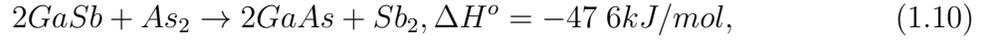
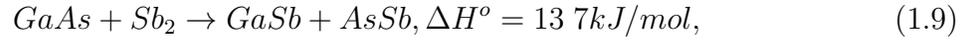


FIGURE 1.18 – Hétérojonction InAs/GaSb et GaSb/InAs vue par image STM en (a) et vue de côté en (b), positions relaxées des atomes dans la direction 0 0 1 en (c) et contrainte dans leur position en (d) (78).

Les travaux de Losurdo (79) vont dans le même sens en montrant que les réactions chimiques de surface d'échange sont énergétiquement favorables en ce qui concerne l'échange d'As pour Sb, tel que montré aux équations 1.10 et 1.11.



Les travaux de Kim et coll. (37) en tomographie à sonde atomique ont permis de bien visualiser le comportement des quatre espèces. La figure 1.19 montre, selon les auteurs, la ségrégation de Sb, Ga et In. L'antimoine semble pénétrer assez loin dans l'InAs et l'indium atteint lentement sa composition maximale après l'interface InAs sur GaSb, ce qui semble introduire du gallium dans celle-ci. Les travaux de Losurdo expliquent en partie la présence de gallium et d'antimoine dans l'InAs. L'échange As pour Sb forme du GaAs et libère un dimère d'antimoine. Les travaux précédents sur la ségrégation d'indium expliquent aussi la présence d'indium dans le GaSb.

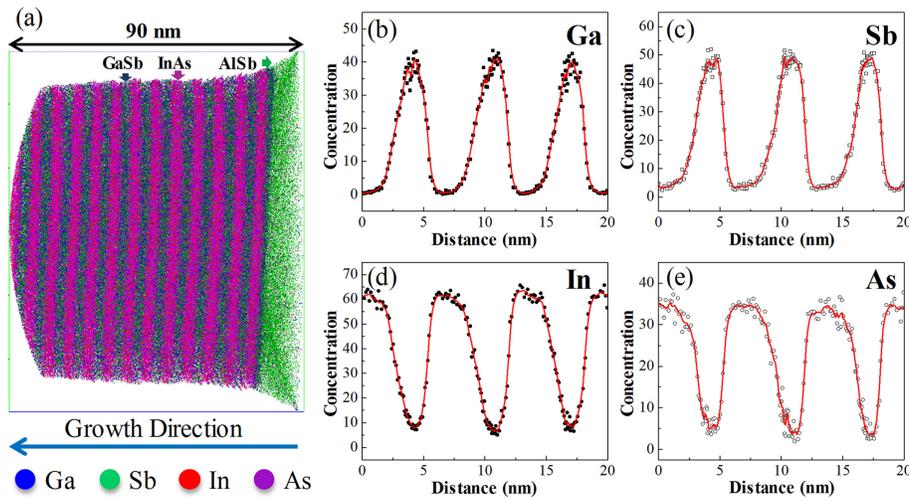


FIGURE 1.19 – Tomographie à sonde atomique d'un super-réseau d'InAs/GaSb montrant la reconstruction 3d en (a) et les profils de concentration du gallium (b), de l'antimoine (c), de l'indium (d) et de l'arsenic (e) (37).

En somme, le problème majeur, lors de la croissance de GaSb/InGaAsSb/GaSb, sera la ségrégation d'indium aux interfaces qui créera deux gradients de composition. La pre-

mière interface demandera un mouillage d'indium pour accumuler celui-ci en surface et atteindre l'épaisseur d'équilibre et donc, une composition stable. Ensuite, l'indium flottant s'incorporera lentement dans le GaSb puisqu'il ne désorbera que très lentement s'il est chauffé. Aussi, l'antimoine a tendance à s'introduire dans la couche d'InAs par ségrégation. Toutefois, dans le cas d'un quaternaire, c'est un problème de moins grande importance puisqu'il est déjà majoritaire dans l'alliage.

1.3 Caractérisation optique

Cette section se concentrera sur les mesures optiques faites dans un cadre fondamental plutôt que pour le développement d'un dispositif. Dans les deux cas, la photoluminescence par excitation continue est la méthode la plus fréquente, mais pour le premier type d'étude elle sert à identifier le niveau de plus basse énergie et à évaluer l'alignement de bande pour les hétérostructures à confinement quantique, alors que pour le second il s'agit plutôt d'optimiser l'émission pour un maximum d'intensité. Les travaux du groupe de Kudrawiec seront présentés dans une sous-section puisque ceux-ci utilisent la spectroscopie modulée comme sonde optique, une des méthodes qui ont été élaborées pour cette thèse.

1.3.1 La photoluminescence en continue, résolue en temps et la diffusion Raman d'antimoniures

Les travaux de Qian (80) utilisent la photoluminescence à basse température afin de sonder le niveau fondamental de puits quantiques d' $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{Sb}$ de largeur variable. En utilisant le décalage de bande de valence comme paramètre ajustable, ce groupe obtient un décalage de bande de 37 meV (voir figure 1.20). Bien que cette méthode soit efficace, la valeur du décalage ne donne d'informations que pour une composition de 18 % d'indium.

Une étude similaire a été effectuée par Donati et coll. (81). Les positions énergétiques

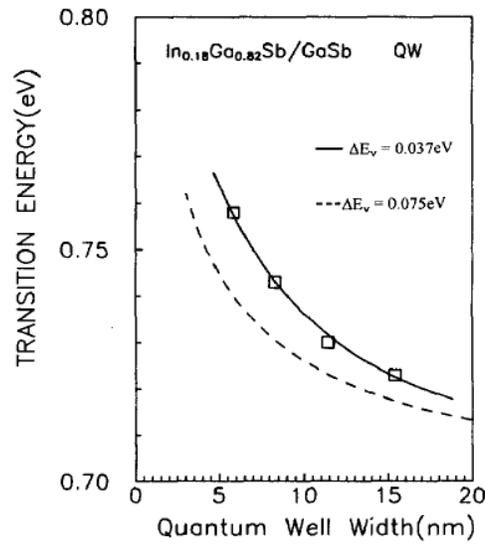


FIGURE 1.20 – Énergie d’émission expérimentale de puits quantiques d’In_{0.18}Ga_{0.82}Sb de largeur variable comparée aux simulations pour des décalages de bande de valence de 37 et 75 meV (80).

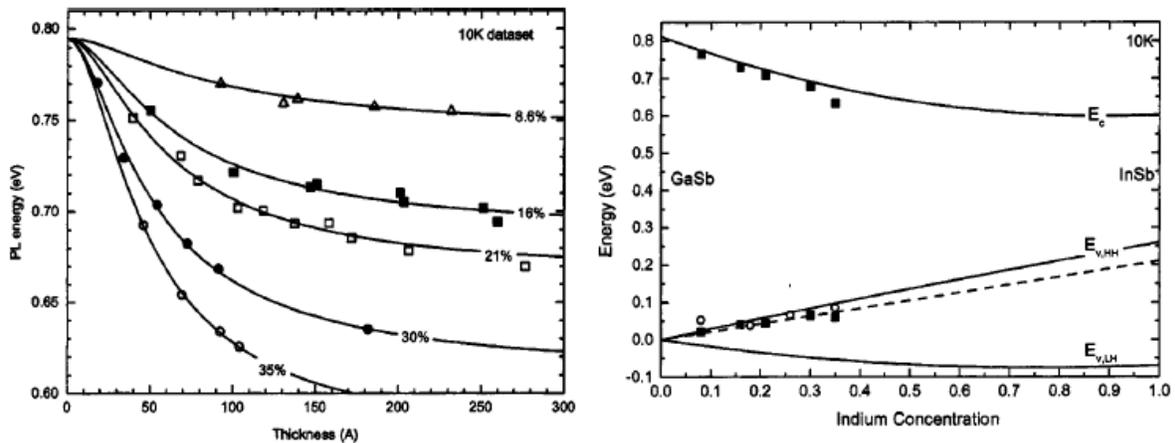


FIGURE 1.21 – Énergie d’émission expérimentale de puits quantiques d’In_xGa_{1-x}Sb de largeur variable à gauche et alignement de bandes à droite (81).

des mesures de PL ont été tracées en fonction de la largeur des puits et pour différentes concentrations d'indium (voir la figure 1.21). Toutefois, ils poussent le problème plus loin en extrapolant l'alignement des bandes contraintes pour toutes les compositions d'indium. Leur méthode de prédiction suppose une dépendance linéaire de l'énergie des bandes de valence en fonction de la composition, ce qui revient à appliquer la totalité de la courbure à la bande de conduction et influence fortement l'alignement des binaires. D'ailleurs, le décalage des bandes de valence obtenu entre le GaSb et l'InSb contraint est de 210 meV (-60 meV pour le cas non contraint). En se référant au tableau 1.3, cette valeur est très près de la limite inférieure de -80 meV de l'intervalle de mesures répertoriées et à 90 meV de la valeur suggérée.

Les travaux d'Edamura (54) ont déjà été abordés précédemment en référence à la transition type I vers type II. Les mesures de PL laissent croire que l'apparition d'un second pic est associée à une transition indirecte entre les électrons du quaternaire et les trous du GaSb tel que montré à la figure 1.22.

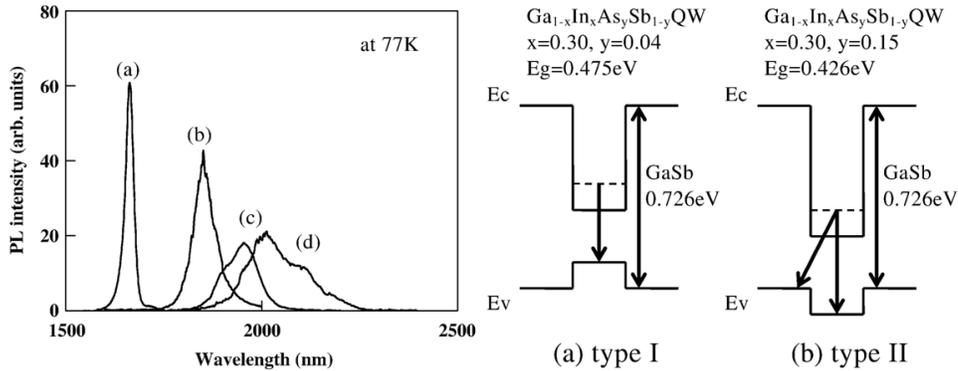


FIGURE 1.22 – Photoluminescence de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ où $(x,y) = (0.15,0), (0.30,0.04), (0.30,0.10), (0.30,0.15)$ pour a), b), c) et d) (54).

En observant la PL résolue en temps (voir figure 1.23), ils notent que le temps de vie radiatif du pic à haute longueur d'onde de l'échantillon à 30 % d'indium et 15% d'arsenic est plus lent que pour les autres pics (1 ns versus 0.44 à 0.7 ns), l'associant ainsi à une recombinaison indirecte. Bien que le temps de vie soit plus grand, il reste considérablement

plus court que ce qui est observé (412 ns) dans un système type II d'InAsSb/InAs (82).

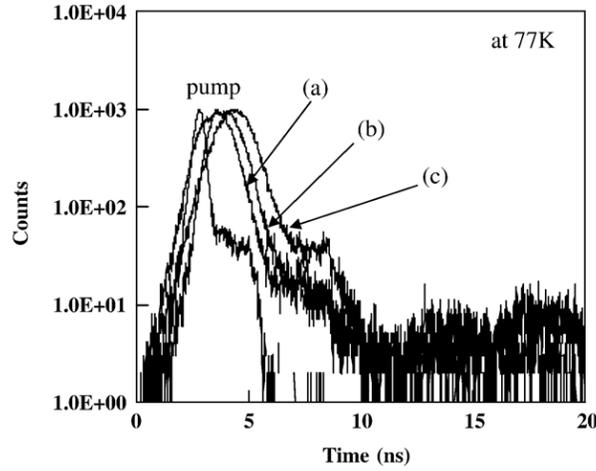


FIGURE 1.23 – Photoluminescence résolue en temps de puits quantiques d'In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} où $(x,y) = (0.30,0.04), (0.30,0.10), (0.30,0.15)$ pour a), b), c) (54).

L'hétérostructure est composée de 3 puits du quaternaire de 8 nm séparés par des barrières de GaSb de 10 nm. Puisque les barrières sont minces, les trous lourds, en configuration type II, sont confinés dans le GaSb, alors que les trous légers pourraient ne pas être confinés ni dans le puits, ni dans les barrières minces. Cette impossibilité de localisation dans ces matériaux signifierait que les trous légers migreraient vers le GaSb de la couche tampon et de la couche chapeau de la structure, où ils relaxeraient au haut de la bande de valence. La différence de 28 meV entre les deux pics d'émission représenterait donc la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence du GaSb et le premier niveau confiné de trou lourd dans la barrière mince de GaSb. Il s'agirait, dans ce cas, de deux recombinaisons indirectes, ce qui ne colle pas aux temps mesurés. Si la configuration est encore de type I, alors, il y aurait un pic associé avec la recombinaison électron-trou lourd dans le puits, et la recombinaison électron-trou léger dans le GaSb massif puisqu'il n'y aurait aucun niveau confiné dans les barrières minces. Dans les deux cas, une des transitions indirectes serait dans le GaSb massif, alors que les auteurs l'associent à des transitions dans le puits quantique. S'il est vrai que les deux niveaux sont pour des trous différents, alors, une étude en polarisation pourrait influencer un pic, puisque les règles

de sélection ne sont pas les mêmes (83).

Le groupe de Jahan (84) a mesuré le temps de vie radiatif de l' $\text{In}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{Sb}$ qui est d'environ 600 ps, soit du même ordre de grandeur que ce que Edamura et coll. (54) ont trouvé. Cependant, le confinement est beaucoup plus fort étant donné que les barrières sont composées d' $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{Sb}$.

Enfin, des mesures de spectroscopie Raman ont été faites par Reyes-Diaz et coll. (51) et montrent que les fréquences des différents modes de vibration du GaAs et de l' $\text{InAs}+\text{GaSb}$ d'un alliage d' $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}_{0.13}\text{Sb}_{0.87}$ dopé peuvent être observés en fonction du dopage. Les mesures Raman pourraient s'avérer intéressantes afin d'observer les différents pics des quatre binaires et ainsi corroborer la composition du quaternaire.

1.3.2 La spectroscopie modulée : les travaux de Kudrawiec, Motyka et coll.

Les travaux de Kudrawiec, Motyka et coll. (44, 47) sont importants puisqu'ils sondent des antimoniures avec et sans arsenic, pour une même concentration d'indium et sont étudiés par spectroscopie modulée, ce qui permet d'observer plusieurs niveaux. Un échantillon d' $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{Sb}$ a été étudié par phototransmission modulée et photoluminescence. Dans une autre étude, des puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ ont été étudiés par réflectance photomodulée (PR). En traitant le signal pour enlever une oscillation enveloppe, plusieurs niveaux sont observables pour différentes largeurs de puits quantiques (voir figure 1.24) (47).

La force de cette technique optique réside dans le fait que plusieurs niveaux sont observables (directs 11H, 22H et 1L indirect) et que, suite à des simulations, l'accord des différents niveaux apporte plus de poids aux paramètres trouvés. Dans le cadre de cette étude, leur simulation se fait en ajustant le décalage des bandes de conduction. Le décalage optimal pour cet échantillon est entre 80 et 85 % ($\Delta E_c/(\Delta E_c + \Delta E_v)$) de la

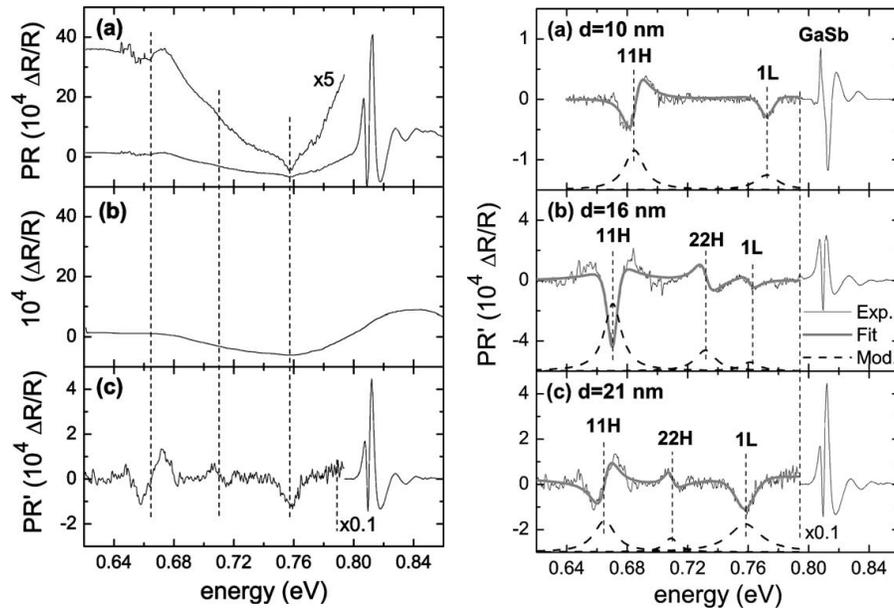


FIGURE 1.24 – Réflectance photomodulée de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de différentes largeurs à droite (signal brut en (a), signal enveloppe en (b) et signal corrigé en (c)) et traitement des données brutes pour isoler le signal à gauche (47), où la notation nmL/nmH signifie la recombinaison entre le niveau électronique n et de trou m (L pour trou léger et H pour trou lourd) si le niveau m existe.

différence d'énergie de bande interdite entre le ternaire et le GaSb, tel que montré à la figure 1.25.

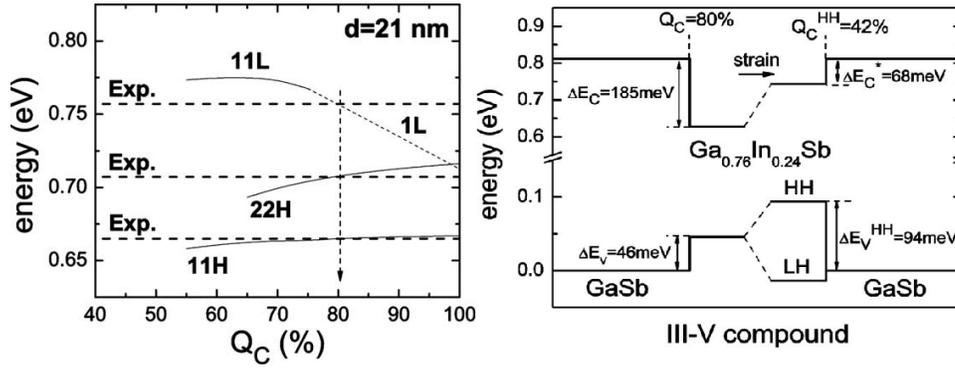


FIGURE 1.25 – Niveaux énergétiques simulés en fonction du décalage de bandes de conduction et mesures expérimentales à gauche, alignement de bandes contraintes et relaxées à droite (47).

Les auteurs ne s'avancent pas sur l'alignement de bande des binaires. Toutefois, le décalage de bandes de valence contraintes de 94 meV est supérieur à la valeur prédite par Donati et coll. (81) d'environ 50 meV pour une composition de 24 % d'indium.

Enfin, le même groupe (45, 46) a étudié par réflectance électromodulée sans contact (CER) un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ en fonction de la largeur de celui-ci. Ils ne le mentionnent pas dans leurs articles, mais aucun traitement n'est fait au signal en ce qui concerne une oscillation enveloppe du spectre. Il est possible de penser que de passer de la réflectance photomodulée à la réflectance électromodulée sans contact règle ce problème.

En utilisant la même méthode pour rendre compte de leurs résultats, ils obtiennent un décalage de bande de conduction de 90% pour le quaternaire non contraint et 72% en prenant en compte les effets de contrainte. La figure 1.26 montre les résultats expérimentaux et la modélisation pour le puits le plus large.

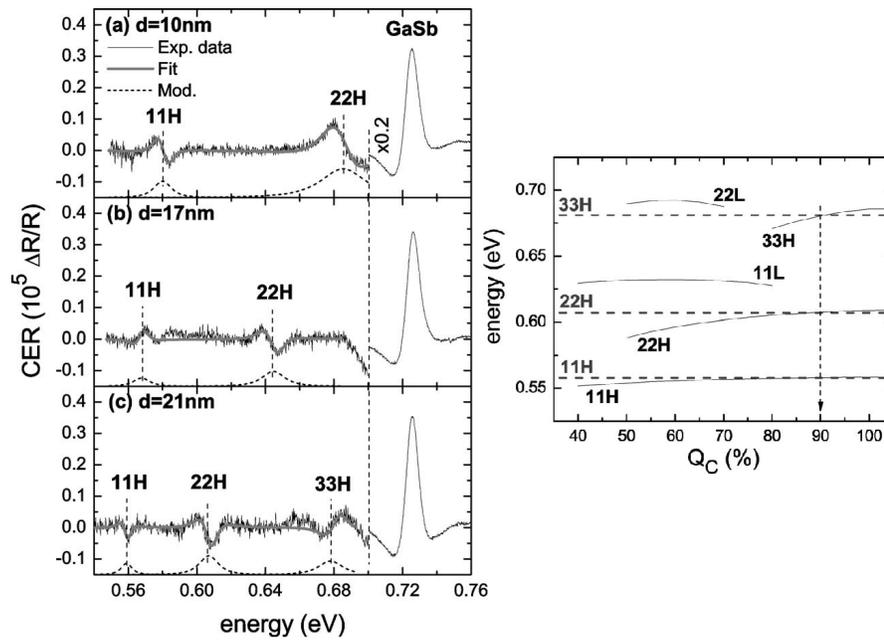


FIGURE 1.26 – Niveaux énergétiques simulés en fonction du décalage de bandes de conduction et mesures expérimentales du puits quantique le plus large à droite, mesures expérimentales pour les trois puits à gauche (10 nm en (a), 16 nm en (b) et 21 nm en (c)) (45).

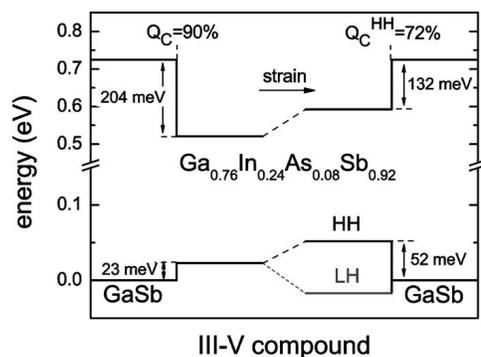


FIGURE 1.27 – Alignement des bandes de l' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ contraint et relaxé (45).

Il est à noter que les effets de contrainte de cisaillement appliqués à la bande de trous légers sont incomplets (46) lorsque comparés avec le modèle de Pikus et Bir (50). Toutefois, ils n'associent aucun niveau observé à une transition liée à ces trous. L'alignement des bandes, selon les auteurs, est celui présenté à la figure 1.27 et ne propose pas d'alignement de bande des binaires. La tendance générale, soit une baisse en énergie des bandes et une diminution des effets de contraintes avec l'augmentation de la composition d'arsenic, a du sens puisque les bandes de matériau contenant de l'arsenic sont beaucoup plus basses en énergie, par l'ajout d'arsenic, le matériau est moins contraint en compensant l'indium.

1.4 Conclusions

D'un point de vue énergétique, il est possible de calculer l'énergie de bande interdite des alliages III-V, mais l'alignement des bandes de valence de ceux-ci ne fait pas l'unanimité. D'ailleurs, plusieurs études observent l'alignement de bande pour une composition donnée, ce qui pousse à extrapoler les positions des bandes des binaires. Une méthode novatrice sera donc construite afin de se baser sur la position énergétique des bandes de valence des binaires pour obtenir l'alignement des alliages.

Bien que le GaSb soit étudié depuis longtemps, sa croissance est difficile à réaliser et ce matériau est souvent marqué par une forte concentration de défauts liés au gallium. Aussi, peu d'études concluantes existent sur l'incorporation d'indium dans le GaSb par MBE, celle-ci demandera donc d'être documentée. De plus, l'indium a tendance à ségréguer dans le GaAs ce qui permettra de modéliser les interfaces GaSb/InGaSb/GaSb. Enfin, quelques études montrent la dépendance d'incorporation d'arsenic dans le GaSb, mais lorsqu'il s'agit d'As₂. Cette thèse étudiera en détails l'incorporation d'arsenic pour des tétramères d'arsenic.

2 Théorie et concepts de base

Ce chapitre se consacre à développer les notions théoriques générales permettant de comprendre les calculs menant aux prédictions énergétiques des matériaux qui seront étudiés dans cette thèse. D'abord l'énergie de bande interdite, puis les effets thermiques et élastiques. Le calcul de la masse effective des porteurs suivra afin d'être combinée à l'alignement des bandes pour calculer les niveaux confinés d'une hétéro-structure d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sur GaSb.

2.1 Calculs de l'énergie de bande interdite d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

Au chapitre 2, il a été montré que plusieurs méthodes sont utilisées afin de calculer l'énergie de bande interdite des alliages III-V. La méthode proposée par Glisson (48) est celle qui colle le mieux aux résultats expérimentaux lors de l'incorporation d'arsenic dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. L'équation 2.1 a été élaborée en pondérant chaque binaire en fonction des compositions x et y et en utilisant les paramètres de courbures des ternaires considérés.

$$G_{ABCD}(x, y) = (1 - x)(1 - y)G_{BD} + x(1 - y)G_{AD} + y(1 - x)G_{BC} + xyG_{AC} \\ - (1 - x)(1 - y)[xC_{ABD} + yC_{BCD}] - xy[(1 - x)C_{ABC} + (1 - y)C_{ACD}]. \quad (2.1)$$

Cette équation donne exactement les mêmes résultats que l'équation 1.4 et sera utilisée pour calculer toutes les grandeurs physiques des quaternaires. La figure 2.1 montre l'énergie de bande interdite de l'ensemble des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ non contraints à 0 K.

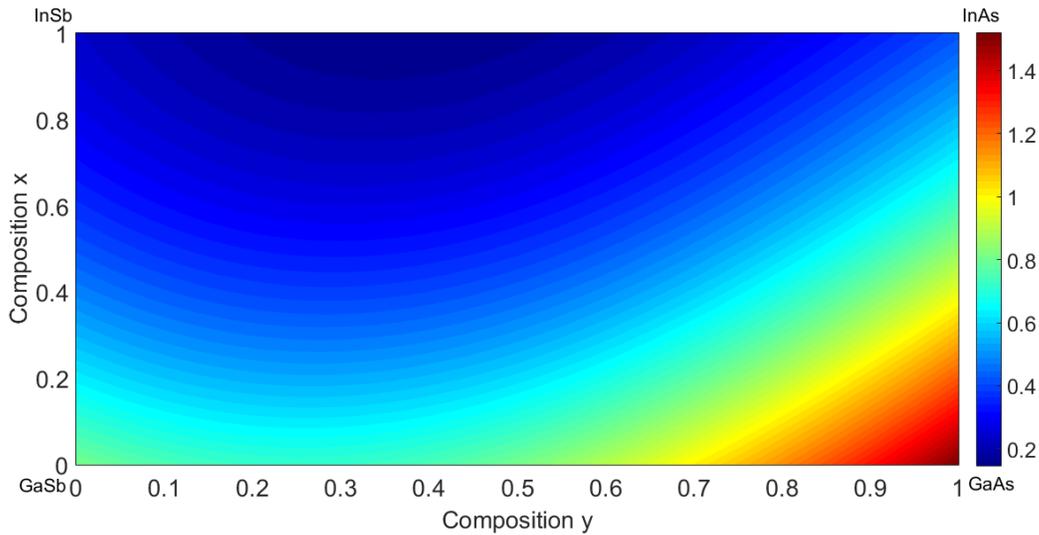


FIGURE 2.1 – Énergie de bande interdite en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 0 K selon l'équation 2.1.

Binaire	GaAs	InAs	GaSb	InSb
α (meV/K)	0.5405	0.276	0.417	0.32
β (K)	204	93	140	170

Tableau 2.1 – Paramètres α et β suggérés par Vurgaftman permettant de calculer l'énergie de bande interdite en fonction de la température selon l'équation 2.2 (7).

2.2 Les effets thermiques : la loi de Varshni

La première relation importante afin de calculer les énergies de bande interdite des binaires renvoie à la loi empirique de Varshni (voir l'équation 2.2) qui prédit une diminution de celles-ci lorsque la température augmente, tel que montré à la figure 2.2 pour le GaSb.

$$E_G(T) = E_G(0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}. \quad (2.2)$$

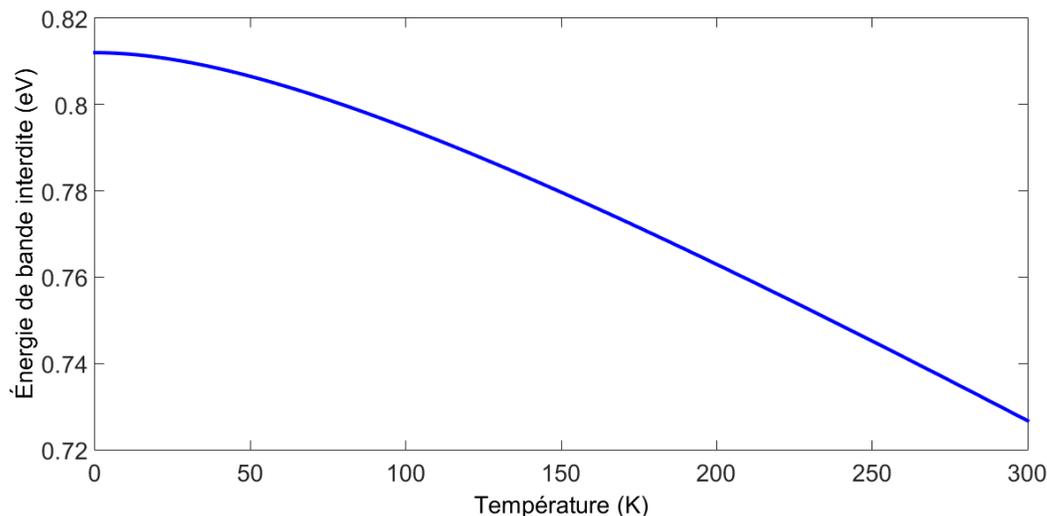


FIGURE 2.2 – Énergie de bande interdite du GaSb en fonction de la température en utilisant l'équation 2.2.

L'effet de la température sur les bandes énergétiques sera discuté plus loin dans le texte. Pour l'instant, seule la différence énergétique sera considérée. La figure 2.3 montre l'énergie de bande interdite de l'ensemble des compositions à 293 K. L'échelle, à droite de la figure change, et les courbes sont légèrement plus prononcées qu'à 0 K.

Cette équation réussit à reproduire l'effet de la température sur l'énergie de bande interdite, toutefois, aucun fondement théorique ne l'accompagne. Cette formulation est cependant la plus utilisée puisqu'elle rend compte des mesures expérimentales et permet de corroborer la nature de l'échantillon étudié.

En observant cette équation dans la limite où $T \rightarrow 0$ K :

$$E_G(T \rightarrow 0) = E_G(0K) - \alpha T^2(\beta + T)^{-1} = E_G(0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta} \left(1 + \frac{T}{\beta}\right)^{-1}, \quad (2.3)$$

$$E_G(T) \approx E_G(0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta}, \quad (2.4)$$

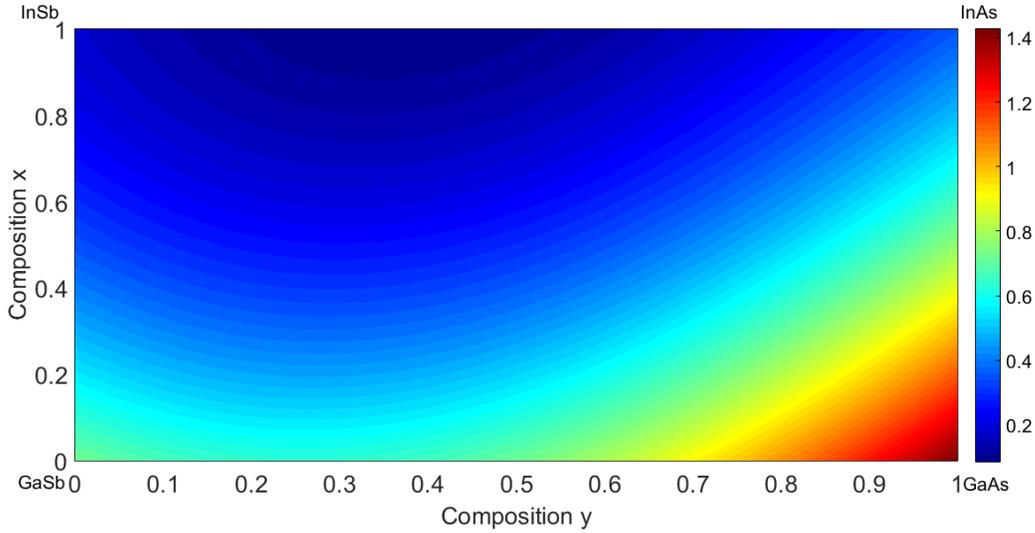


FIGURE 2.3 – Énergie de bande interdite en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à 293 K selon les équations 2.1 et 2.2.

où l'on remarque que la décroissance est quadratique selon T et pondérée par le rapport des termes α et β alors qu'à haute température :

$$E_G(T \rightarrow \infty) = E_G(0K) - \alpha T^2(\beta + T)^{-1} = E_G(0K) - \alpha T \left(1 + \frac{\beta}{T}\right)^{-1}, \quad (2.5)$$

$$E_G(T) \approx E_G(0K) + \alpha\beta - \alpha T. \quad (2.6)$$

C'est-à-dire que l'énergie diminue linéairement, comme si l'énergie à $T = 0$ K était $E_G(0K) + \alpha\beta$. Ce terme additif prend un sens physique lorsque l'on s'interroge sur sa signification. Plusieurs groupes ont cherché à comprendre la raison fondamentale de la variation de l'énergie en fonction de la température et pointent vers l'interaction électron-phonon. Même à 0 K, celle-ci existe et modifie l'énergie de bande interdite : c'est le terme $\alpha\beta$, qui est nommé « *zero point renormalization* » dans les travaux théoriques sur ce sujet (85, 86).

Cette thèse ne vise pas à calculer avec précision l'énergie associée à cette interaction,

mais bien à pouvoir attribuer le décalage énergétique calculé par l'équation de Varshni à deux processus physiques : la variation du volume du matériau causant une déformation hydrostatique et l'interaction électron-phonon. Puisque le décalage s'obtient empiriquement et que le premier processus se quantifie à l'aide de calculs simples, la différence entre le deux sera attribuée à l'interaction électron-phonon. La section 3.5.1 traitera un peu plus en détails cette question puisqu'il sera discuté de l'effet de la température sur chaque bande.

2.3 Les effets de contrainte

La majorité des matériaux étudiés pour obtenir l'alignement de bandes sont contraints, cet effet est donc important et devra être traité. De manière générale, déformer le matériau modifiera l'énergie potentielle interne générée par les forces coulombiennes entre les atomes. Donc, la position résultante de ceux-ci permettra de calculer les changements énergétiques. Pour un matériau donné, les potentiels de déformation seront utilisés à cette fin et sont donnés au tableau 2.2. Deux effets distincts affecteront la position énergétique des bandes : une contrainte hydrostatique, faisant référence à la pression qu'exercerait un fluide sur une masse submergée (force perpendiculaire à la surface) et une contrainte de cisaillement (« *shear* ») qui elle, fait référence à une force appliquée de manière tangente à la surface. La première affectera à la fois la bande de conduction et celle de valence, alors que la seconde aura comme effet de lever la dégénérescence au maximum d'énergie de la bande de valence. Il y aura alors deux bandes de valence distinctes : celle associée aux trous légers (lh) et celle associée aux trous lourds (hh). La figure 2.4 montre bien les effets de contrainte : de gauche à droite, en tension, en accord de maille et en compression. De manière qualitative, un matériau en tension verra son énergie de bande interdite diminuée alors qu'elle augmentera si celui-ci est en compression.

Il est à noter que la modification des positions des bandes de manière absolue n'est

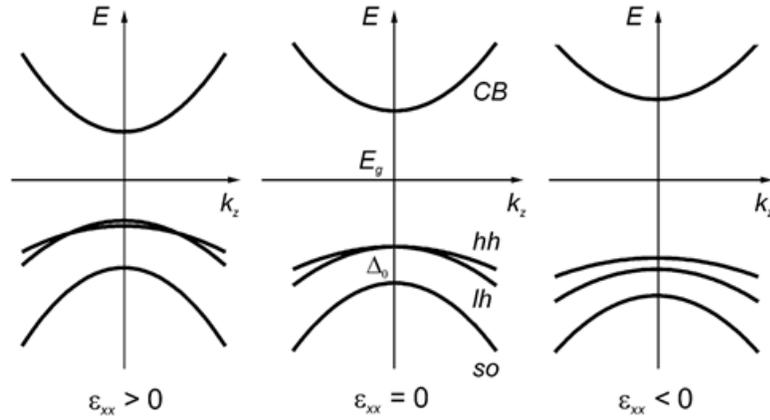


FIGURE 2.4 – Effet d’une contrainte en tension, nulle et en compression sur les bandes énergétiques où ϵ représente la différence de paramètre de maille f (87).

pas importante pour calculer l’énergie de bande interdite ou les masses effectives. Donc, la position des bandes n’est pas encore à prendre en considération : elle le sera lors du calcul des niveaux confinés. Le modèle de Pikus et Bir est utilisé pour quantifier l’effet des déformations hydrostatiques et de cisaillement. Pour ce faire, les potentiels de déformation présentés au tableau 2.2 sont utilisés. Dans les équations qui suivent, l’indice « c » fera référence à la bande de conduction et « v » à la bande de valence. Ce modèle a été utilisé pour un système InAs/InP et a donné des résultats concluants (50).

Binaire	GaAs	InAs	GaSb	InSb
a_c (eV)	-7.17	-5.08	-7.5	-6.94
a_v (eV)	-1.16	-1.00	-0.8	-0.36
b (eV)	-2	-1.8	-2	-2.0
Δ_{so} (eV)	0.341	0.39	0.76	0.81

Tableau 2.2 – Potentiels de déformation hydrostatique des bandes de conduction et de valence ($a_{c,v}$), potentiel de cisaillement (b) et décalage d’énergie de la bande « *split off* » (Δ_{so}) recommandés par Vurgaftman (7).

2.3.1 La contrainte hydrostatique

Le premier effet sera de modifier le volume de la maille élémentaire du matériau, tout en conservant les symétries selon les axes cristallins 1 0 0, 0 1 0 et 0 0 1, tel que montré à la figure 2.5.

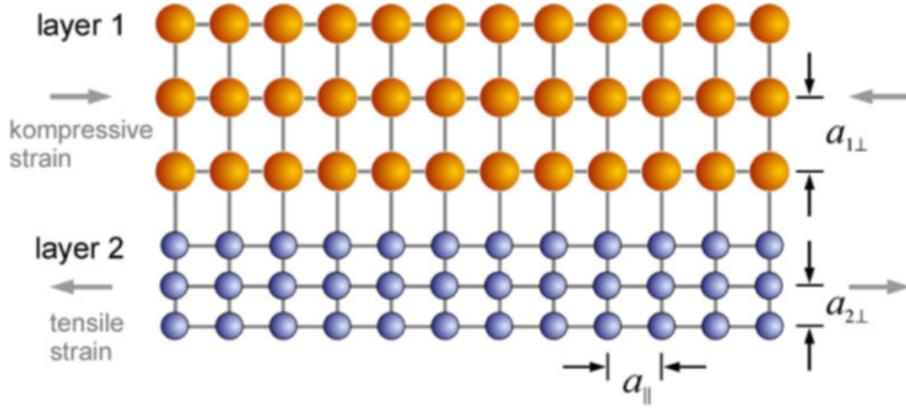


FIGURE 2.5 – Représentation en deux dimensions du changement de volume d'un matériau contraint où l'axe horizontal est équivalent à celui perpendiculaire à la feuille (87).

Ce sont les potentiels de déformation $a_{c,v}$ qui sont utilisés et ils s'appliquent aux deux bandes de valence dégénérées et à celle de conduction selon l'équation 2.7 (50). Les coefficients d'élasticité C_{11} et C_{12} sont présentés au tableau 2.3. L'équation 2.1 est utilisée pour les calculs des ternaires et quaternaires (seul l'InGaAs a un paramètre de courbure non nul de 2.61 eV pour a_c).

$$\delta E_{HC,HV} = 2a_{c,v} \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) f. \quad (2.7)$$

Binaire	GaAs	InAs	GaSb	InSb
C_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	12.21	8.329	8.842	6.847
C_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	5.56	4.526	4.026	3.735

Tableau 2.3 – Coefficients d'élasticité du GaAs, InAs, GaSb et InSb (7).

Dans un premier temps, le paramètre f sera évalué pour des valeurs de $a_{InGaAsSb}$ calculées à l'aide de l'équation 2.1. Ceci signifie que les décalages en énergie seront maximaux. Lorsque la couche ne sera plus contrainte, le paramètre f ($\frac{a_{substrat} - a_{couche}}{a_{couche}}$) sera nul puisque la couche épitaxiale croît sur de l'InGaAsSb, qui remplace le GaSb comme hôte. Il y a aussi des cas intermédiaires où la couche est partiellement relaxée. L'effet de contrainte sera moindre et il sera possible de mesurer la relaxation expérimentalement par diffraction des rayons X (XRD) et donc d'obtenir f directement.

2.3.2 La contrainte de cisaillement

Par ailleurs, une seconde déformation aura un effet sur les bandes de valence uniquement. Les plans cristallins symétriques mentionnés à la section précédente ne sont pas les seuls : il y a aussi des axes asymétriques (selon une diagonale, par exemple) dont l'angle change selon la déformation. Ceci aura pour effet de lever la dégénérescence au point Γ de la zone de Brillouin entre les bandes de trous lourds et légers, et nécessitera un second potentiel de déformation, applicable uniquement à ces bandes (50) :

$$\delta E_S = b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) f. \quad (2.8)$$

2.3.3 Effets sur l'énergie de bande interdite

Une fois ces valeurs calculées, le modèle de Pikus et Bir prédit deux nouvelles énergies de bande interdite associées aux trous légers et lourds (voir les équations 2.9 et 2.10) (50) :

$$E_G^{LH} = E_G + \delta E_{HC} + \delta E_{HV} + \frac{1}{2}(\delta E_S + \Delta_{so}) - \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{so}^2 - 2\delta E_S \Delta_{so} + 9\delta E_S^2)}, \quad (2.9)$$

$$E_G^{HH} = E_G + \delta E_{HC} + \delta E_{HV} - \delta E_S, \quad (2.10)$$

où la valeur Δ_{so} , décalage d'énergie de la bande « *split off* » du quaternaire, se calcule à l'aide de l'équation 2.1 et des paramètres de courbure du tableau 2.4

Ternaire	InGaAs	GaAsSb	InAsSb	InGaSb
Δ_{so} (eV)	0.15	0.6	1.2	0.1

Tableau 2.4 – Paramètres de courbure de Δ_{so} (7).

Tel que mentionné plus haut, un matériau en compression ($f < 0$) verra son énergie de bande interdite augmenter, alors que celui en tension ($f > 0$) subira l'effet inverse en ce qui concerne la déformation hydrostatique. Pour ce qui est du cisaillement, le trou à plus haute énergie sera le lourd en compression et le léger en tension. Lorsque le paramètre de maille de la couche est le même que celui du GaSb, il n'y a pas de déformation, et l'on retourne à la dégénérescence de niveaux ($E_G^{LH} = E_G^{HH} = E_G$).

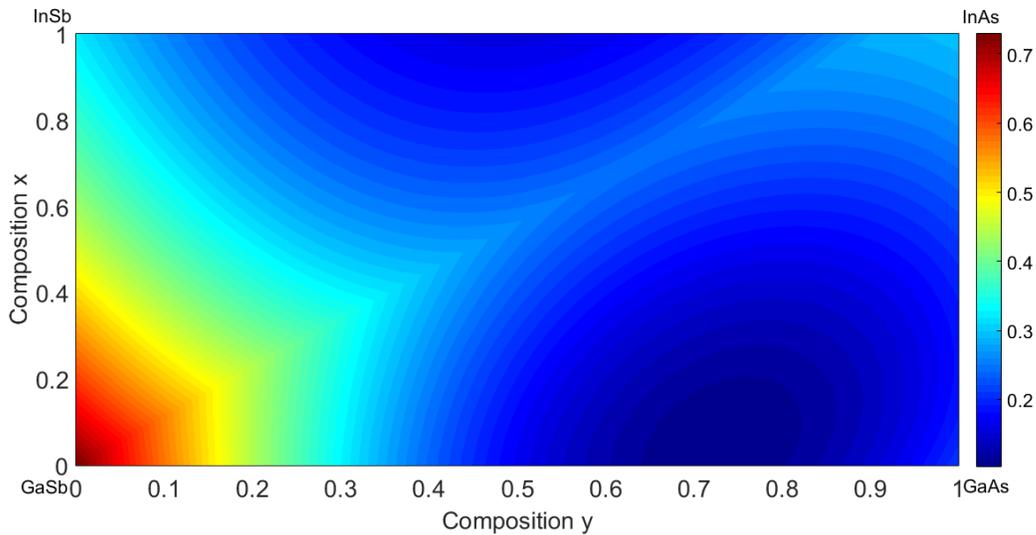


FIGURE 2.6 – Énergie de bande interdite en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sur GaSb à 293 K.

La figure 2.6 montre assez bien la ligne où le quaternaire et le GaSb sont en accord de maille entre $(x, y) = (0, 0)$ et $(0.912, 1)$. Au-dessus de cette ligne, l'énergie est déterminée par le trou lourd, alors qu'en dessous, elle l'est pour le trou léger. Il est possible de

remarquer, en comparant avec le cas non contraint, que l'énergie est effectivement plus élevée dans la première région, et plus basse dans la seconde.

Étant donné l'objectif d'étudier des puits quantiques, ceux-ci seront complètement contraints. Selon Donati et coll., des puits quantiques d'InGaSb d'une épaisseur de 30 nm et moins n'auront pas relaxé pour des compositions inférieures à 30 % d'indium (81). L'énergie calculée ici sera donc l'énergie de plus basse recombinaison d'un puits suffisamment mince pour ne pas relaxer, mais assez large pour ne pas tenir compte des effets de confinement. Cette énergie sert donc comme guide pour évaluer l'énergie minimale d'émission pour une composition donnée. Le confinement aura pour effet d'augmenter cette énergie, la valeur ici sous-estime donc l'énergie d'un puits plus mince. D'un point de vue expérimental, ceci permet de sélectionner les appareils de détection ou d'excitation appropriés. En pratique, le confinement ou la température pourront servir à ajuster la longueur d'onde d'émission/absorption afin de rendre un alliage observable optiquement. Pour évaluer le confinement, il est nécessaire de connaître l'alignement des bandes et la masse effective des porteurs

2.4 Calculs des masses effectives

Les masses effectives seront essentielles dans le calcul des niveaux confinés des porteurs de charge dans une hétéro-structure. Selon le formalisme de Vurgaftman et en utilisant les paramètres de Luttinger γ_1 et γ_2 , l'élément de matrice E_P entre les bandes de conduction de type « s » et celles de valence de type « p » et l'élément de matrice de deuxième ordre F entre les bandes de conduction d'ordre supérieur, les masses effectives se trouvent par les équations 2.11, 2.12 et 2.13. Toutes ces valeurs se trouvent dans le tableau 2.5. Les masses effectives de trous sont celles dans la direction 0 0 1, soit celle de la croissance, et donc du confinement.

Binaire	GaAs	InAs	GaSb	InSb
m_e^*	0.067	0.026	0.039	0.0135
γ_1	6.98	20.0	13.4	34.8
γ_2	2.06	8.5	4.7	15.5
E_P	28.8	21.5	27	23.3
Δ_{so} (eV)	0.15	0.6	1.2	0.1
F	-1.94	-2.90	-1.63	-0.23
Ternaire	InGaAs	GaAsSb	InAsSb	InGaSb
m_{lh}^*	-0.145	-	-	0.011
m_{hh}^*	0.0202	-	-	-
E_P	-1.48	-	-	-
F	1.77	-	-	-6.84

Tableau 2.5 – Paramètres de Luttinger ($\gamma_{1,2}$) et éléments de matrice entre les bandes de conduction et de valence (E_P), et ceux de deuxième ordre entre les bandes de conduction d'ordre supérieur (F) permettant le calcul des masses effectives (m^*) et les paramètres de courbure associés (7).

2.4.1 Masse électronique

La masse électronique est calculée individuellement pour chaque composition à l'aide de l'équation 2.11 (7) :

$$\frac{m_0}{m_e^*} = (1 + 2F) + \frac{E_P(E_G + 2\Delta_{so}/3)}{E_G(E_G + \Delta_{so})}. \quad (2.11)$$

Tous les paramètres de cette équation sont calculés à l'aide de l'équation 2.1 pour les ternaires et quaternaires. La figure 2.7 montre la masse effective électronique pour l'ensemble des compositions contraintes à 293 K.

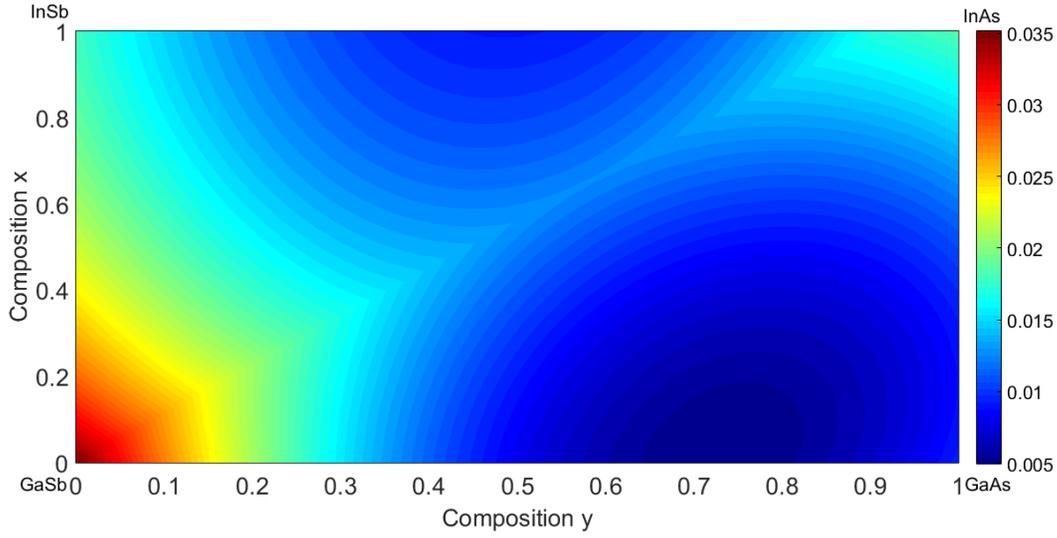


FIGURE 2.7 – $\frac{m_0}{m^*}$ en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sur GaSb à 293 K.

L'allure de la figure 2.7 ressemble beaucoup à la figure 2.6 puisque l'énergie de bande interdite entre dans le calcul de la masse (voir équation 2.11).

2.4.2 Masse trou lourd et trou léger

Les masses effectives de trous seront calculées par les équations 2.12 et 2.13 en utilisant l'équation 2.1 pour évaluer la masse des alliages entre les binaires (7) :

$$\frac{m_0}{m_{lh}^*} = \gamma_1 - 2\gamma_2, \quad (2.12)$$

$$\frac{m_0}{m_{hh}^*} = \gamma_1 + 2\gamma_2. \quad (2.13)$$

Puisqu'il n'y a pas de dépendance autre qu'aux paramètres de Luttinger, l'évolution sera linéaire en fonction de la composition, à l'exception des termes de courbure liés à l'InGaAs et à l'InGaSb présentés au tableau 2.5, tel que montré aux figures 2.8 et 2.9.

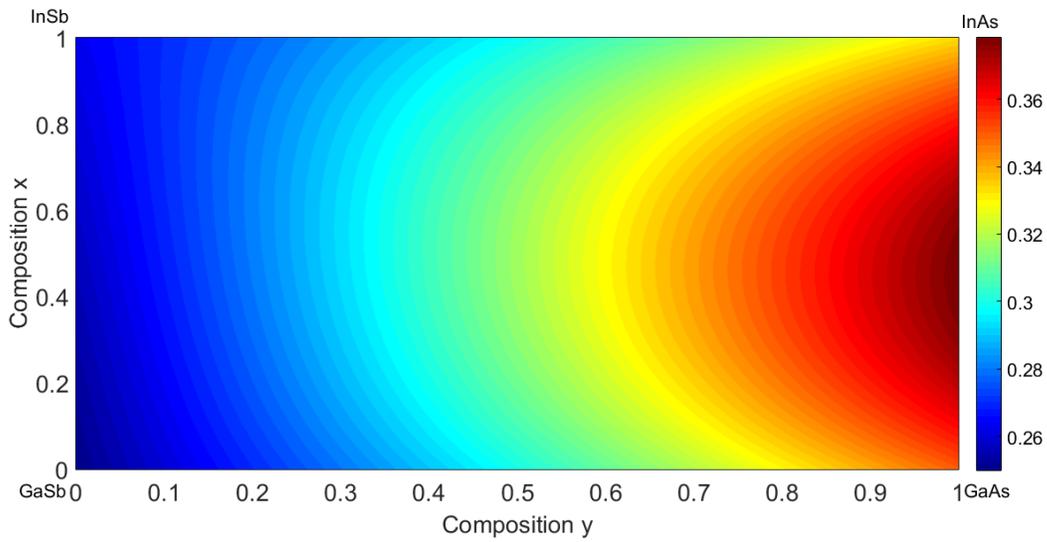


FIGURE 2.8 – $\frac{m_0}{m_{hh}^*}$ en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

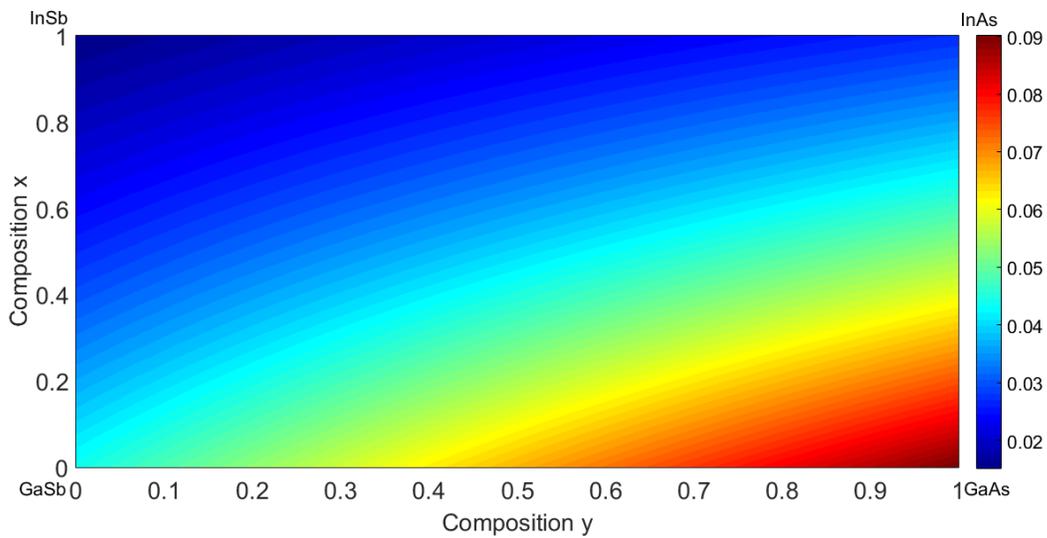


FIGURE 2.9 – $\frac{m_0}{m_{lh}^*}$ en fonction des compositions x et y d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

2.5 L'alignement des bandes

Au chapitre précédent, les positions des bandes des binaires ont été suggérées par Vurgaftman. Toutefois, la température, la contrainte et la courbure des bandes modifieront ces positions. Les sous-sections suivantes couvriront les effets de chacune de ces contributions.

2.5.1 Les effets thermiques : variation de volume et couplage électron-phonon

Pour les calculs d'énergie de bande interdite de la section 3.2, l'équation 2.2 a été utilisée, mais lorsqu'il s'agit de connaître l'effet thermique sur les différentes bandes, le décalage devra être réparti sur ces dernières.

Cet aspect est important puisque les matériaux à l'hétéro-jonction n'ont pas les mêmes coefficients de Varshni α et β . Ceci signifie que l'énergie de barrière du confinement changera en fonction de la température et pourrait permettre à certains niveaux «d'apparaître» ou de «disparaître» en fonction de la température. Théoriquement, donc, les transitions type I vers type II se produisent à une composition donnée et à une température donnée. De manière générale, lorsque l'énergie de barrière change, les niveaux confinés changeront aussi. Il suffit de pouvoir quantifier cet effet et de savoir s'il est important.

D'abord, le paramètre de maille d'un matériau change avec la température de manière essentiellement linéaire (voir tableau 1.1). C'est l'équivalent d'une contrainte hydrostatique, et l'effet énergétique est aisément calculable à l'aide des potentiels de déformation tel que fait à la section 2.3.1. Celui lié à la bande de conduction étant plus élevé, le décalage sera plus important pour cette bande. Un signe négatif à l'équation 2.14 signifie une diminution de l'énergie de bande interdite (augmentation de l'énergie de valence et une réduction de l'énergie de conduction) (87) :

$$\Delta E_{C,V} = a_{c,v} \left(\frac{\Delta V}{V} \right). \quad (2.14)$$

Ensuite, l'interaction électron-phonon est à l'origine d'une seconde contribution au décalage énergétique. Les travaux théoriques sur ce sujet sont beaucoup plus récents, et les modifications énergétiques plus complexes à obtenir que celles pour la contrainte hydrostatique. Des simulations sont nécessaires et aucun résultat n'est disponible pour les antimoniures. Toutefois, des arguments qualitatifs seront avancés pour évaluer l'effet sur chaque bande.

Cette interaction est quantifiée par deux termes, soit l'énergie de Debye-Waller et la « *self-energy* ». Ceux-ci ne seront pas calculés formellement, mais leur effet sur l'énergie de bande interdite peut être introduit comme étant un terme unique lié au couplage électron-phonon montré à l'équation 2.15 :

$$\Delta E_{EP} = E_{DW} - E_{SE}. \quad (2.15)$$

Lorsque la température augmente, l'amplitude de vibration sera de plus en plus importante, ce qui mènera à une déformation cristalline qui s'intensifiera. De manière analogue à la section précédente, ces distorsions modifieront les positions des bandes, mais de façon périodique dans le temps. Une manière de visualiser cet effet est d'élargir les bandes tel que représenté à la figure 2.10. Celle-ci illustre bien que les extrema se rapprochent, en accord avec la diminution de l'énergie de bande interdite. Plus la température sera élevée, plus l'amplitude de vibration le sera, et plus les bandes seront larges.

De plus, les bandes n'ont pas la même relation de dispersion : les masses effectives sont différentes. Plus une bande est plate, plus il y aura d'états phononiques disponibles étant donné la différence d'énergie faible pour différents k près de $k = 0$. Par une observation simple, plus la masse effective sera grande, plus le couplage sera fort, et donc plus la bande

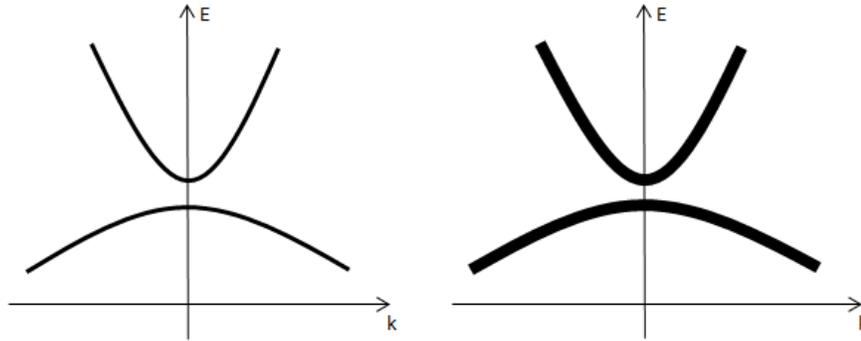


FIGURE 2.10 – Schématisation de l'élargissement des bandes par l'interaction électron-phonon.

associée verra son extremum décalé. Puisque l'énergie est proportionnelle à k^2 et que la densité d'états de phonon est aussi proportionnelle à k^2 , les rapports de masses effectives et de densités d'états seront proportionnels comme le montre l'équation 2.16 :

$$\frac{m_e^*}{m_h^*} \propto \frac{D_e}{D_h}. \quad (2.16)$$

Par cette relation, il est possible d'affirmer que la bande de valence trou lourd sera beaucoup plus affectée que les autres.

2.5.2 Les effets de contrainte : le croisement des trous lourd et léger

En se référant à la figure 2.4, il y a un croisement entre les bandes trou lourd et trou léger pour un matériau en tension (trou léger plus énergétique) ou en compression (trou lourd plus énergétique). En appliquant les contraintes énergétiques sur les bandes plutôt que sur l'énergie de bande interdite, les positions énergétiques de chacune des bandes au point Γ sont données par les équations 2.17 à 2.19 (50) :

$$E_C = CB + \delta E_{HC}, \quad (2.17)$$

$$E_{HH} = VB - \delta E_{HV} + \delta E_S, \quad (2.18)$$

$$E_{LH} = VB - \delta E_{HV} - \frac{1}{2}(\delta E_S + \Delta_{so}) + \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{so}^2 - 2\delta E_S \Delta_{so} + 9\delta E_S^2)}. \quad (2.19)$$

Dans ces équations, CB et VB font référence au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence non contraintes au point Γ . Lorsque le matériau est en accord de maille, tous les termes liés à la contrainte disparaissent et ramènent une dégénérescence des bandes de valence.

2.5.3 Le coefficient de courbure : l'impact sur les bandes

Il a été mentionné au chapitre 1 que plusieurs groupes choisissent de trouver la position énergétique de la bande de conduction d'un alliage en additionnant l'énergie de bande interdite à l'énergie de la bande de valence. Pour un binaire, cette méthode est tout à fait appropriée, mais lorsqu'il s'agit d'un ternaire ou un quaternaire, procéder ainsi associe la courbure de bande à celle de conduction uniquement. Or, aucune justification théorique n'explique ce choix. Malgré le fait de trouver que, théoriquement, cette justification serait un grand avancement pour le domaine, cette thèse se contentera d'appliquer une partie de la courbure sur chaque bande en introduisant le paramètre u . Par exemple, en suivant le formalisme de l'équation 2.1 pour un ternaire $A_xB_{1-x}C$:

$$E_{CB} = E_{VB} + E_G, \quad (2.20)$$

$$E_{VB_{ABC}} = xE_{VB_{AC}} + (1-x)E_{VB_{BC}} + (1-u)x(1-x)C_{ABC}, \quad (2.21)$$

$$E_{CB_{ABC}} = xE_{CB_{AC}} + (1-x)E_{CB_{BC}} - ux(1-x)C_{ABC}. \quad (2.22)$$

Puisque u peut prendre une valeur entre 0 et 1, c'est l'équivalent de répartir l'effet de

courbure sur les deux bandes. Il est évident que procéder ainsi ne change pas l'énergie de bande interdite. Pour s'en convaincre, il suffit de soustraire l'équation 2.21 de l'équation 2.22. Toutefois, le choix du paramètre u est corrélé à celui de la valeur de VB d'un binaire. En utilisant la valeur suggérée par Vurgaftman du VBO entre l'InSb et le GaSb (la bande de valence du GaSb est 30 meV sous celle de l'InSb) et en variant la valeur de u , la figure 2.11 est obtenue. Il est évident, en observant cette figure, que la différence d'énergie entre la bande de valence (ou de conduction) d'un alliage et de celle du GaSb est très différente pour une composition donnée pour différents u . Toutefois, en modifiant le VBO GaSb/InSb, soit en augmentant l'énergie de la bande de valence de l'InSb pour $u = 1$ et 0.5, les courbes pourraient se confondre jusqu'à $x = 0.3$ avec les courbes de $u = 1$. En procédant ainsi, le décalage de bande entre deux binaires serait dépendant du choix de u . Il suffirait donc de trouver des compositions d'alliages où un seul couple (u, VBO) reproduise les niveaux énergétiques observés expérimentalement.

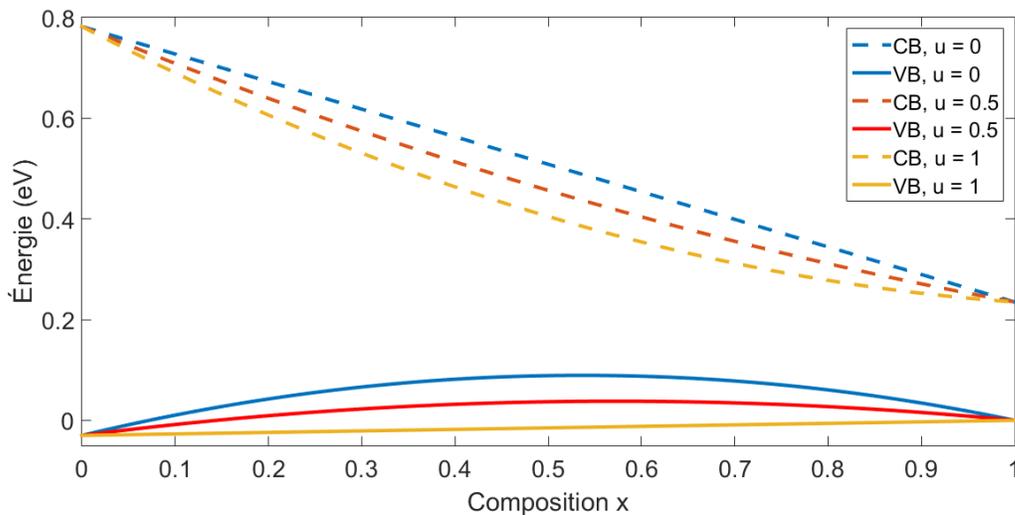


FIGURE 2.11 – Position énergétique des bandes de conduction (CB) et de valence (VB) non contraintes en fonction de la composition x d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ à 0 K pour différentes valeurs de u et un VBO GaSb/InSb de -30 meV.

Le point de départ sera de se servir de ce modèle et de reproduire les niveaux énergé-

tiques des travaux de Motyka (47) pour une composition d'indium de 24 %. Cet accord permettra de trouver les valeurs optimales de VBO associées à celles d'un u . Toutefois, puisqu'il sera difficile de discriminer entre différents couples (u, VBO) pour des compositions d'indium où $x \leq 0.3$, ces valeurs seront utilisées avec les résultats de Kudrawiec (45) pour des puits $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ sur GaSb, ce qui changera dramatiquement les décalages de bandes et devraient identifier le couple $V(u, \text{VBO})$ qui représente mieux l'alignement de bande. Les travaux de Motyka et de Kudrawiec sont intéressants pour développer ce modèle puisque qu'il s'agit de puits quantiques observés par modulation de la spectroscopie. Cette technique permet d'observer plusieurs niveaux énergétiques et tous devront être reproduit pour un décalage de bande donné.

2.6 Les puits quantiques

Tous les calculs précédents permettent d'obtenir les grandeurs physiques nécessaires au calcul des niveaux confinés d'un puits quantique d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ avec des barrières de GaSb. Ces niveaux sont essentiels afin de reproduire les résultats du groupe de Kudrawiec (47), (45) puisque ceux-ci portent sur des puits quantiques. Les résultats expérimentaux de ces groupes permettront de valider les prédictions faites par le modèle de cette thèse.

2.6.1 Calculs des niveaux énergétiques

Lorsqu'un porteur de charge est confiné (c) dans un puits de potentiel d'énergie selon la direction \hat{z} , tel que montré à la figure 2.12, sa fonction d'onde sera reformulée selon l'équation 2.23 :

$$\psi_n^c = F_n^c(z)u_{c0}e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (2.23)$$

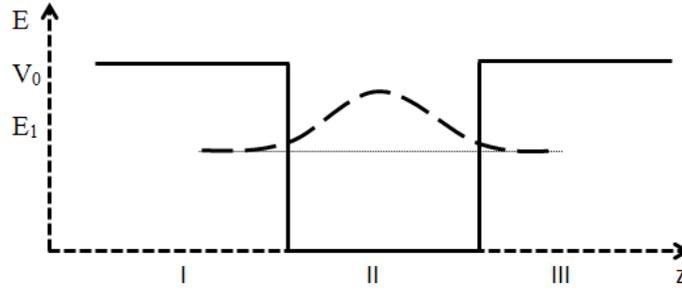


FIGURE 2.12 – Puits de potentiel carré fini de barrière de potentiel V_0 montrant la fonction d’onde du premier niveau confiné E_1 où les zones I et III sont à l’extérieur du puits et la zone II à l’intérieur.

Il faudra alors résoudre l’équation Schrödinger dans le puits (zone II) et à l’extérieur de celui-ci (zones I et III) dans la direction \hat{z} :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} F_n^c(z) + V(z) F_n^c(z) = E F_n^c(z), \quad (2.24)$$

où $V(z)$ est nul dans le puits ou égal à V_0 à l’extérieur de celui-ci. Les solutions à l’équation 2.24 sont :

$$F_n^c(z) = A e^{-\kappa_2 z} + B e^{\kappa_2 z}, \quad (2.25)$$

$$F_n^c(z) = C \sin(\kappa_1 z) + D \cos(\kappa_1 z), \quad (2.26)$$

$$F_n^c(z) = F e^{-\kappa_2 z} + G e^{\kappa_2 z}. \quad (2.27)$$

La première et la dernière solution correspondent au porteur dans les zones I et III (lorsque l’énergie E est inférieure à V_0), alors que celle du centre est pour un porteur dans le puits. Les coefficients κ_1 et κ_2 s’obtiennent comme suit :

$$\kappa_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (2.28)$$

$$\kappa_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (2.29)$$

La fonction enveloppe $F_n^c(z)$ devra respecter les conditions aux frontières aux interfaces du puits et l'obtention des énergies propres du système passera par la résolution d'équations transcendantes. Il est possible de résoudre le système d'équation numériquement et la démarche utilisée sera celle de Fafard et coll. (88) qui résout les équations d'un puits de potentiel rectangulaire unique.

$$\left[\tan\left(\frac{L_p}{2\hbar}\sqrt{2m_p^*E}\right) \right]^{-1^{n+1}} - (-1)^{n+1} \sqrt{\frac{m_p^*}{m_b^*} \left(\frac{V_0}{E} - 1\right)} = 0. \quad (2.30)$$

Les différents paramètres sont les suivants : L_p pour la largeur du puits, m^* les masses effectives (« b » pour barrière, le GaSb), V_0 le décalage entre les bandes, et n le n ème niveau considéré. La valeur maximale de n est donnée par :

$$n_{max} = 1 + \text{Int}\left(\frac{\frac{L_p}{2\hbar}\sqrt{2m_p^*V_0}}{\pi/2}\right). \quad (2.31)$$

Le cas le plus simple de puits quantique rectangulaire est pour une barrière de potentiel infinie : $V_0 = \infty$. Pour un puits fini, les niveaux énergétiques seront différents et respecteront l'inégalité suivante :

$$E_{n-1}(L, \infty) \leq E_n \leq E_n(L, \infty), \quad (2.32)$$

c'est-à-dire que l'énergie pour un puits fini sera égale ou plus petite que celle du cas infini, et que, pour un n inférieur, l'énergie devrait l'être aussi, ou équivalente. L'énergie associée au confinement est donnée par :

$$E_n(n, \infty) = \frac{\hbar^2}{2m_p^*} \left(\frac{n\pi}{L_p}\right)^2. \quad (2.33)$$

Enfin, pour trouver l'énergie finie pour un cas concret, il est possible d'itérer sur l'ensemble des énergies et de trouver la largeur qui y est associée (équation 2.34). En procédant ainsi, il est possible de revenir en arrière et de trouver l'énergie d'une largeur donnée. C'est cette méthode itérative qui permettra de trouver l'énergie de confinement.

$$L(E_n) = \frac{2\hbar}{\sqrt{m_p^* E_n}} \left[\tan^{-1}([-1]^{n+1} [\sqrt{\frac{m_p^*}{m_b^*} (\frac{V_0}{E} - 1)}]^{-1^{n+1}} + \text{Int}(\frac{n}{2})\pi) \right]. \quad (2.34)$$

Peu importe la couche, seront calculées les énergies des électrons (é), trous lourds (hh) et trous légers (lh). Dans le cas où l'énergie est plus grande que la barrière, cela signifie que ce niveau n n'existera pas. Il y aura au moins un niveau confiné pour chaque porteur, mais celui-ci pourrait être à la même énergie que celle de la barrière. À cette énergie, le porteur pourra facilement fuir le puits et se déplacer d'un matériau à l'autre. Sans entrer dans les détails de règles de sélection optique (89), la figure 2.12 montre que le premier niveau confiné a une fonction d'onde impaire propre à la première harmonique d'une onde stationnaire (n=1). Puisque la recombinaison optique est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron (n) et du trou (m), seules les transitions où n = m seront observables.

Afin de rendre compte des mesures expérimentales, c'est ensuite la valeur de V_0 , ou en fait le VBO des binaires, qui sera changée et qui, par le fait même, modifiera l'énergie de confinement. Lorsque l'accord entre les valeurs expérimentales et les prédictions théoriques est satisfaisant et reproductible pour plusieurs échantillons, le VBO optimisé donne l'alignement entre les binaires.

Dans le chapitre 4, lorsqu'il sera question d'une transition entre un état électronique et un état de trou, la nomenclature suivante sera utilisée : EH11, EL11, EH22, etc. Ceci signi-

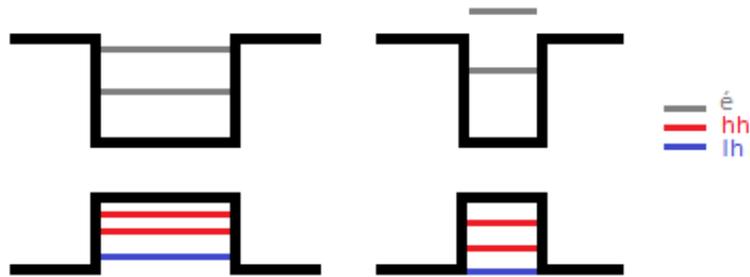


FIGURE 2.13 – Schéma des différents niveaux confinés dans un puits quantiques pour différentes largeurs.

fié une transition entre les premiers états confinés électronique et trou lourd, les premiers états confinés électronique et de trou léger, et les deuxièmes états confinés électronique et trou lourd. S'il n'y a qu'un chiffre, par exemple EL1, c'est le premier état électronique confiné et le haut de la bande de valence trou léger de la barrière (l'état confiné ayant la même énergie que celle du haut de la bande de valence de la barrière, le trou peut facilement se délocaliser).

3 Techniques expérimentales

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées et les équipements, montages, calibrations et traitements de données seront vus en détails dans ce chapitre. Trois sphères expérimentales seront abordées, soit l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), la caractérisation de la structure par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), microscopie électronique à balayage (SEM) et microscopie électronique par transmission (TEM), et la caractérisation optique par absorption, photoluminescence (PL), réflectance photo-modulée (PR) et réflectance électro-modulée sans contact (CER).

3.1 Épitaxie par MBE

L'épitaxie par jets moléculaires est une méthode de croissance de matériaux qui permet le dépôt d'atomes ou de molécules sous ultra haut vide (UHV). Le principe de base est de chauffer un élément dans un réservoir (creuset) et de diriger ce flux d'atomes ou de molécules gazeux vers la surface de croissance. Pour une température donnée, il y aura une pression de vapeur associée. Avec une ingénierie optimale de la cellule à effusion (cellule de Knudsen, qui contient le creuset), les atomes sortiront de celle-ci sous forme d'un jet d'atomes dont la densité sera maximale et uniforme au centre du jet. Cette technique de croissance épitaxiale comporte plusieurs avantages.

D'abord, les éléments utilisés sont purs (6N pour l'indium, 7N pour l'antimoine et le gallium et 7N5 pour l'arsenic) et solides, ce qui limite l'incorporation d'impuretés. Puisqu'il s'agit d'un système UHV, une fois de plus, la présence de contaminants est limitée. Aussi, le substrat est chauffé, ce qui donne un certain contrôle sur l'énergie des atomes en surface afin d'augmenter ou de réduire leur mobilité, leur adsorption/désorption ou la ségrégation. Enfin, dans le cas de la croissance de semi-conducteurs III-V, le taux de croissance est dicté par les éléments III (Ga et In) dont le coefficient de collage est

pratiquement unitaire.

Les jets moléculaires sont contrôlés par des obturateurs, contrôlés par ordinateur, permettant ainsi de former des hétérojonctions abruptes. Les débits des cellules V sont contrôlés par des valves motorisées. Dans les deux cas, les changements de flux s'opèrent en quelques dizaines de millisecondes.

3.1.1 Système de croissance

Le système fabriqué par Createc comprend un sas d'entrée, une chambre de transfert et deux chambres de croissance. Le sas d'entrée permet de chauffer les substrats afin de les débarrasser d'éléments volatils en surface. Une pompe mécanique Edwards nXDS 10i (à l'origine il s'agissait d'une pompe Varian SH-110) et une pompe turbo Pfeiffer Vacuum HiPace 300 (reliée au contrôleur DCU de Pfeiffer) assurent un vide de l'ordre de 10^{-8} mbar dans le sas et une vanne coupe l'accès à la chambre de transfert. La lecture de pression à la pompe mécanique se fait par une jauge Pirani reliée à un contrôleur MVC-3 alors que celle du sas est lue par une jauge ionique reliée au contrôleur Varian UHV2C.

La chambre de transfert utilise une pompe ionique au titane de Gamma Vacuum (modèle MPC-2-EC230-232-N-N) et peut aussi utiliser la sublimation de titane afin d'améliorer le vide dans la chambre pour d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-10} mbar. La lecture de pression se fait par une jauge ionique reliée au contrôleur Varian XGS-600 (la lecture dans la chambre de croissance se fait de la même manière). Il est possible, dans cette section, de chauffer le substrat par radiation en contrôlant la température à l'aide d'un contrôleur PID de température d'Eurotherm (modèle 3504), afin d'évacuer davantage les impuretés de surface collées au substrat et au porte-échantillon en molybdène. La lecture de température se fait à l'aide d'un thermocouple près de l'élément chauffant qui assure une distribution uniforme de la chaleur.

La chambre de croissance est équipée d'un système RHEED (RHD-30 de SPECS). Le système d'acquisition des images est KSA 400 et la caméra est la K200D de k-space. Aussi, une jauge de pression ionique d'iridium permet une lecture des flux incidents d'éléments près du porte échantillon. Cette mesure de pression partielle sert à calibrer les sources et à obtenir une relation entre la température de la cellule et le flux d'éléments. Un contrôleur Grainville-Philip 350 permet la lecture de pression au dixième de lecture près, ce qui laisse une incertitude de 0.05 de l'ordre de grandeur comme incertitude de mesure. La chambre est munie de cellules d'indium et de gallium à deux zones de chauffage (cellule et « *hot lip* » qui sera nommée HL) et de cellules comprenant une troisième zone (« *cracker* ») pour l'arsenic et l'antimoine. La première zone de chauffage de la cellule est positionnée où le matériau se trouve dans le creuset. La zone HL se trouve à l'ouverture du creuset et permet d'éviter une condensation du matériau à cet endroit. Enfin, la zone « *cracker* » est située à la sortie du creuset afin de dissocier les molécules complexes (Sb_4 en Sb_2 , par exemple). Le contrôle de la température est assuré par des PID d'Eurotherm qui mesurent localement la température à l'aide de thermocouples. Les creusets sont en PBN pour toutes les cellules, à l'exception de celui de l'arsenic qui est en tantale.

La chambre de croissance est gardée sous vide par des pompes mécanique (le même modèle que dans le sas), turbo (TMV 521P de Pfeiffer avec un contrôleur DCU) et ionique (le même modèle que dans la chambre de transfert), en plus d'avoir des filaments de titane (identiques à ceux de la chambre de transfert) pour permettre un vide de l'ordre de 10^{-10} mbar. Deux réservoirs d'azote liquide dans la chambre permettent de réduire davantage la pression durant la croissance. Ces réservoirs abaissent la température des parois métalliques de la chambre en plus de stabiliser les cellules qui sont à haute température. Les parois froides piègent les atomes incidents qui diffusent vers celles-ci. Le système de refroidissement consiste en un séparateur de phase en cycle fermé qui alimente les réservoirs par gravité.

3.1.2 Nettoyage du substrat de GaSb

Les substrats utilisés ont été fournis par Wafer Technology Ltd et sont non dopés de type p d'une épaisseur de $500 \mu\text{m}$ orientés selon l'axe (0 0 1). La concentration de porteurs varie de 10^{15} à 10^{17} cm^{-3} . Ces fluctuations n'influencent pas le nettoyage ou la croissance, mais auront une influence sur l'émission des substrats en PL.

Le méthode de nettoyage de Vineis et coll. (63), décrite à la section 1.2.2, a été utilisée, c'est-à-dire tremper les substrats dans l'acétone, puis l'isopropanol chauds pendant cinq minutes dans chaque solvant afin de dégraisser ceux-ci. Ensuite, une attaque chimique au HCl est effectuée pendant trois minutes et le rinçage est fait à l'isopropanol. Après un séchage à l'azote, les substrats sont chauffés 10 minutes dans le sas d'entrée, puis une heure à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ dans la chambre de transfert. Durant ces deux étapes, la pression ne dépasse jamais 10^{-6} et 10^{-9} mbar, respectivement.

3.1.3 Mesures par RHEED

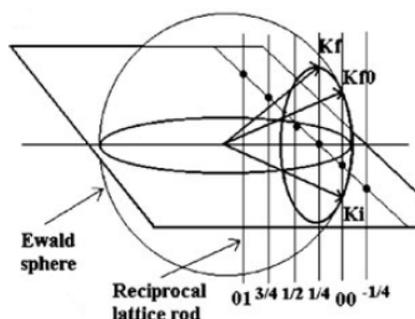


FIGURE 3.1 – Représentation à l'aide de la sphère d'Ewald de la condition de diffraction pour sonder les tiges de l'espace réciproque (90).

Les figures de diffractions obtenus *in situ* permettent de caractériser l'état de la surface de l'échantillon. La figure 3.1 montre que pour sonder l'espace réciproque, la sphère d'Ewald doit recouper les tiges de l'espace réciproque (90). La sphère à un rayon k_i ,

propre au faisceau d'électrons incidents, et en condition de diffraction, les électrons au nombre d'onde k_f ($k_i = k_f$), rencontreront la sphère selon un arc de cercle pour sonder l'espace réciproque. Les premiers nettoyages ont été terminés par un rinçage à l'eau DI et les échantillons montraient une forte rugosité de surface, marquée par les nombreux points de diffraction, tel que montré à la figure 3.2 b). Lorsque la surface est plane, la figure 3.2 a) montre un arc l'arc de cercle attendu. Toutes les figures de diffraction seront asymétriques puisque le trajet des électrons est légèrement décalé. Ce décalage est apparu après le changement du filament du canon à électrons, et semble indiquer un léger désalignement.

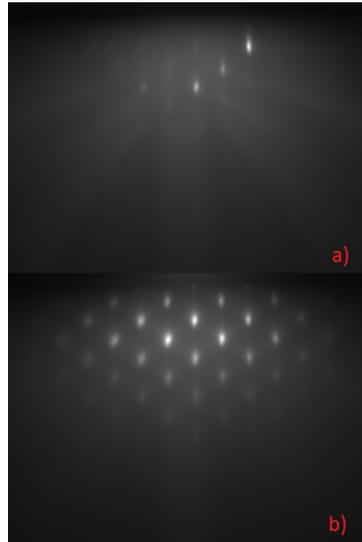


FIGURE 3.2 – Patron RHEED d'un substrat de GaSb rincé à l'isopropanol en a) et rincé à l'eau DI en b).

Lorsque la croissance de GaSb débute, la surface devient rugueuse et s'aplanit après une trentaine de monocouches. En se référant à la figure 3.3, il est fort probable que ces premières monocouches réparent la faible rugosité initiale tout en formant des centres de germination en surface. Après cette épaisseur, la croissance par marches débute et la surface devient très plane.

À la fin de la croissance de la couche tampon, la surface est plane et montre une

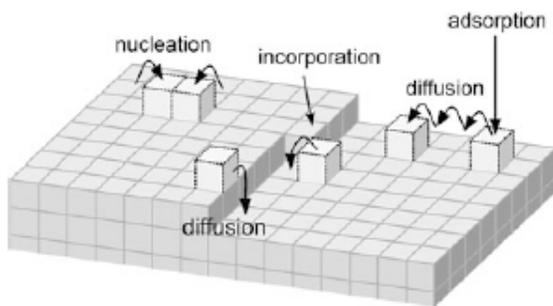


FIGURE 3.3 – Processus de surface lors de la croissance d’une couche par épitaxie (87).

reconstruction 1×3 à la figure 3.4, ce qui correspond à ce qui est attendu selon Bracker et coll. (91) (voir la figure 3.5). Pour une reconstruction 1×3 , il y aura une périodicité trois fois plus grande dans l’espace réelle dans une dimension. Ce facteur trois dans l’espace réel se traduit par un rapprochement des tiges dans l’espace réciproque et l’apparition de deux points secondaires entre deux points primaires, comme le montrent ces figures. Dans le cas où les conditions de croissance ne sont pas optimales (mauvais rapport V/III d’éléments, taux de croissance trop rapide ou trop lent), la surface ne sera pas plane et sera marquée par une forte rugosité, ou un patron de diffraction inexistant.

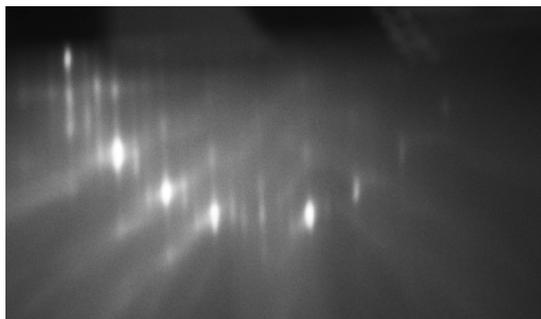


FIGURE 3.4 – Figure de diffraction RHEED après la croissance d’une couche de GaSb de 100 nm. Les deux lignes secondaires entre les points plus intenses montrent la reconstruction 1×3 .

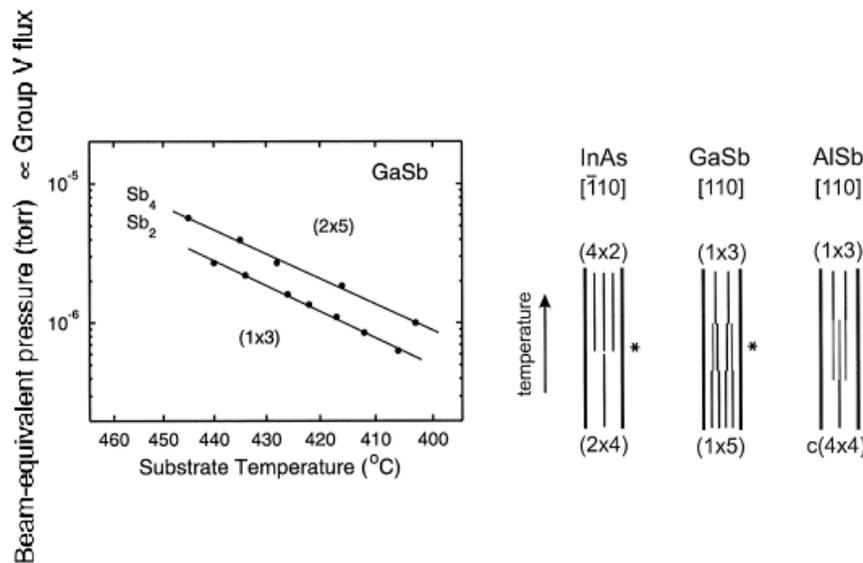


FIGURE 3.5 – Reconstruction de surface du GaSb en fonction de la température et de la surpression d'antimoine (Torr) où la pression d'antimoine limite pour une croissance stoéchiométrique est de 1.0×10^{-6} et 1.3×10^{-6} Torr pour le Sb_2 et le Sb_4 (91). Les transitions de reconstructions de surface sont montrées à droite en fonction de la température.

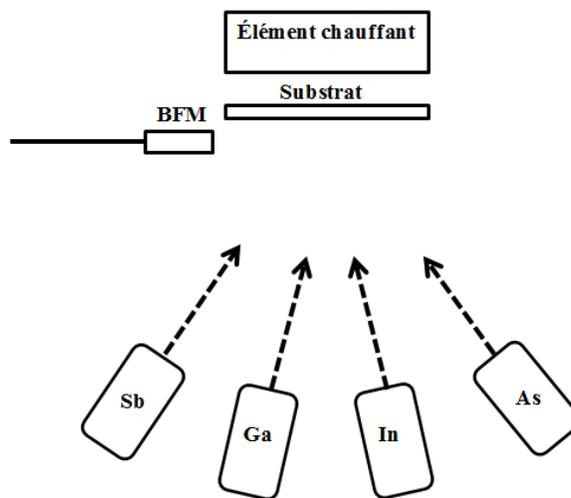


FIGURE 3.6 – Schématisation de l'intérieur de la chambre de croissance montrant le point de lecture de la jauge ionique et les positions des cellules.

3.1.4 Calibration

Les flux d'éléments représentent les paramètres les plus importants à calibrer afin de bien contrôler le taux de croissance, le rapport de flux V/III et la composition des mélanges. Pour ce faire, la lecture de pression partielle doit être prise pour chaque élément en fonction de la température du creuset. L'ergonomie de la chambre de croissance ne permet pas de positionner la jauge de pression directement où se fera la croissance. La figure 3.6 montre de manière schématique la position des cellules par rapport au filament (BFM). À priori, la divergence d'un faisceau d'atomes est la même d'une source à l'autre, ce qui donnerait la même déviation de lecture. Toutefois, lors de la prise de mesure, une cache est positionnée devant l'élément chauffant du substrat. Puisque dans cette configuration les flux d'antimoine et de gallium s'éloignent de la jauge, alors que l'arsenic et l'indium se dirigent vers celle-ci, ces derniers pourraient avoir une partie de leur faisceau déviée par cette cache et être détectée par le BFM. Les lectures de pression des flux d'arsenic et d'indium pourront surestimer le flux réel qui se dirige vers la zone de croissance. Il sera donc vraisemblable que les rapports $\frac{In}{In+Ga}$ et $\frac{As}{As+Sb}$ soient surévalués.

La calibration générale des éléments III s'est faite en chauffant d'abord la cellule et la HL à une température donnée (Eurotherm 3504), puis en la laissant se stabiliser deux minutes, pour enfin prendre la lecture de pression partielle. La dépendance est exponentielle, et une courbe type est montrée à la figure 3.7 pour le gallium. Cette calibration de flux permet de savoir rapidement dans quelle gamme de température se trouve la pression souhaitée. Cette calibration est faite alors que les éléments V sont à une température d'attente faible, ce qui n'ajoute pas de pression de fond. Avant une croissance, les éléments III sont mesurés de nouveau de manière précise (au dixième près) afin de s'assurer du rapport de flux exact lors de la croissance d'un alliage, ou simplement pour s'assurer que le taux de croissance du gallium est le même d'une croissance à l'autre. En effet, puisque les éléments III ont un coefficient de collage unitaire (les atomes qui arrivent à la surface y restent, sauf si une mesure précise est prise pour les faire désorber), le taux de croissance

est linéairement dépendant du flux d'atomes III.

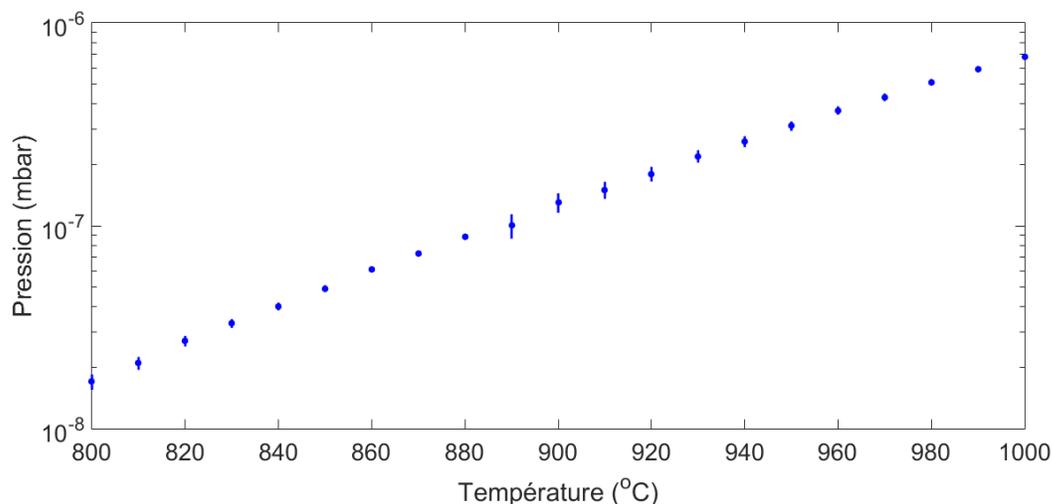


FIGURE 3.7 – Pression partielle de gallium mesurée par BFM en fonction de la température de la cellule.

Après la croissance d'une centaine d'échantillons, les flux de gallium baissent, pour une température donnée, d'environ dix pour cent puisque les matériaux fabriqués dans le système sont tous à base de cet élément. Il est donc essentiel de mesurer la pression de vapeur sur une base régulière. Toutefois, la température lors d'une croissance ne bouge pas d'un dixième de degré durant une journée complète de croissance.

Les cellules d'éléments V sont munies d'une valve motorisée qui permet au flux de se rendre au «*cracker*» en totalité ou en partie puisque les changements de débits sont fréquents pour les éléments V. La première calibration se fait en fonction de la température (Eurotherm 3508, le même pour l'arsenic) et pour des ouvertures de 0 et 100 %, ce qui fixe les limites de flux pour une température donnée.

Dans le cas de la cellule d'antimoine, la valve motorisée fixe le recouvrement de deux orifices circulaires. Le recouvrement a été optimisé lorsque la cellule était ouverte hors du système. La différence entre les positions complètement ouverte ou fermée correspond à

un facteur 4 en pression. Les pressions mesurées en fonction de l'ouverture et de la température sont montrées à la figure 3.8 où les barres d'erreur sont associées à l'incertitude de mesure due à l'appareil (la moitié de la plus petite division). L'intervalle de temps requis pour passer d'une position à une autre est d'une vingtaine de millisecondes. Ce temps très rapide assure des changements favorisant des interfaces abruptes pour les taux de croissance utilisés.

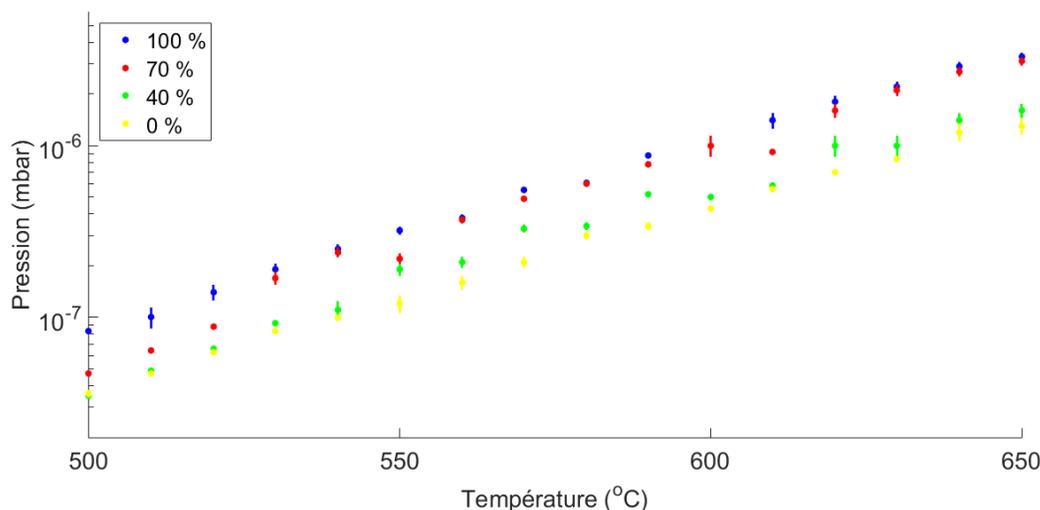


FIGURE 3.8 – Pression partielle d'antimoine mesurée par BFM en fonction de la température de la cellule et de l'ouverture de la valve.

Avant une croissance, l'antimoine est chauffée à une température entre 560 et 630 °C, en fonction de la croissance voulue. Une fois cette température atteinte, une dizaine de minutes sont nécessaires avant que la cellule ne soit stable en température. La HL et le «*cracker*» sont chauffés 200 °C plus haut que la cellule pour éviter qu'il y ait condensation à l'ouverture de la valve motorisée et pour obtenir principalement des molécules Sb_2 à la sortie. À partir de 700 °C, les espèces Sb_2 sont majoritaires, tel que montré à la figure 3.9, qui présente les travaux de Rouillard et coll. (92).

Puisque la cellule est assez longue, les deux zones supérieures sont éloignées de la première. La première zone sera très stable en température, mais les deux autres ne

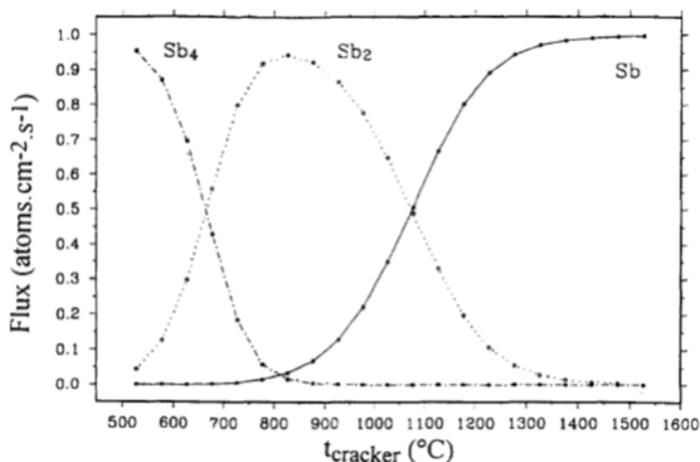


FIGURE 3.9 – Flux d’atomes ou de molécules d’antimoine en fonction de la température du «*cracker*» (92).

pourront pas aller à plus de 200 °C au-dessus de celle-ci et oscilleront autour de cette valeur à ± 3 °C. Cette fluctuation n’influence aucunement la stabilité du flux puisque celui-ci est donné par la température de la cellule.

L’antimoine est beaucoup plus volatile que les éléments III et, bien que le taux de chauffage soit le même (10 °C/min), celui de refroidissement est différent (2 °C/min et 1 °C/min pour les éléments III) afin d’accélérer le processus. Ce taux reste dans les spécifications du fabricant mais permet de mieux préserver l’antimoine dans la cellule. En effet, puisque la température d’attente est de 70 °C, passer de 560-630 à 70 °C est long et engendrait des pertes de 20% en termes de pression entre chaque croissance lorsque la cellule est utilisée au-dessus de 600 °C et avec un taux de 1 °C/min. Pour cette raison, le taux de croissance a dû être diminué afin d’utiliser l’antimoine à plus basse température. De cette manière, les baisses de flux d’une croissance à l’autre sont principalement dues aux pertes lors de la croissance. Lorsque l’antimoine est le seul élément V utilisé, la pression de fond sur la mesure est due à l’antimoine lui-même dans la chambre, ce qui fait qu’aucune soustraction n’est nécessaire. Toutefois, lorsque l’arsenic est aussi utilisé, il amène un signal parasite supérieur à celui de l’antimoine, et la soustraction de ce signal doit être faite afin de ne pas tenir compte de cette contribution.

Outre le fait que les pertes demandent de rouvrir le système à l'air sur une base périodique, l'antimoine colle sur l'obturateur en PBN et forme des plaques très lisses et fragiles. Il est arrivé à plus d'une reprise que l'une d'elles tombe sur l'ouverture de la cellule et la bloque totalement ou en partie. L'angle d'ouverture de l'obturateur a dû être modifié pour éviter qu'une plaque tombe sur l'ouverture, de sorte que, maintenant, elle tombe à côté de celle-ci sans incidence sur les flux et est ramassée lors de l'ouverture du système.

Le creuset d'arsenic est en tantale et il semble que la cellule soit victime d'une grande inertie thermique. En effet, une fois la température demandée atteinte, le flux mesuré ne sera stable qu'une heure et demie plus tard en plus de générer une pression partielle de fond de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} mbar pour la lecture au BFM. Ces deux problèmes sont très contraignants car, en démarrant le chauffage de toutes les cellules en même temps, l'antimoine prend une heure et 15 minutes pour atteindre sa température (30-40 minutes pour l'arsenic, 40 minutes pour le gallium et l'indium), ce qui implique que la pression de l'antimoine (10^{-7} mbar) sera lue avec un bruit de fond d'un ordre de grandeur plus petit, alors qu'après 40 minutes, l'indium sera stable (10^{-8} mbar) et le bruit de fond sera de 10^{-9} mbar. Cependant, en chauffant tous les éléments autres que l'arsenic en premier et en obtenant les lectures de pression avec une faible pression de fond, puis en chauffant l'arsenic après, la préparation avant la croissance prendra trois heures. Cette différence d'une heure et demie engendre une perte en antimoine qui est à haute température et une consommation d'environ 15 L d'azote liquide pour refroidir le système pendant ce temps. Étant donné ces inconvénients, toutes les cellules sont chauffées en même temps au coût d'une augmentation de l'incertitude sur les flux d'environ 3 %.

La valve motorisée de l'arsenic n'est pas comme celle de l'antimoine ; c'est plutôt une tige qui entre dans l'orifice de sortie et qui bloque en partie le flux d'atomes. La différence entre les extrêmes de la valve est uniquement d'un facteur 2. Cette gamme limitée n'est cependant pas un problème pour les croissances d'InGaAsSb puisqu'un seul flux d'arsenic

sera utilisé. En effet, la cellule d'arsenic ne sera ouverte que pour la croissance de la couche d'InGaAsSb, il n'y aura aucune variation d'ouverture pour un échantillon donné.

La cellule a cependant une limitation très importante en termes de possibilités offertes. Elle est compacte, ce qui est très pratique pour l'installation et l'entretien du système, mais ceci implique que les zones de chauffage soient très rapprochées. Pour une température T donnée de la cellule, la HL et le «*cracker*» ne seront que 100 et 150 °C plus élevés. Puisque la cellule est utilisée à une température inférieure à 300 °C, la zone de dissociation ne sera qu'à 450 °C tout au plus. Lorsque celle-ci est chauffée au-delà de cette température, elle entraîne une augmentation de la température des autres zones. À cette température, seules les espèces As_4 s'échappent et les réactions en surface sont très différentes s'il s'agit d'As, As_2 ou As_4 car le tétramère doit se dissocier en surface (93, 94). Les travaux présentés au chapitre 1 se basaient sur des dimères d'arsenic et aucune étude d'incorporation des tétramères n'existe pour des composés d'InGaAsSb. La dissociation changera la cinétique de surface et l'incorporation d'arsenic.

3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de sonder les plans cristallographiques des échantillons et de déterminer les dimensions de la maille cristalline. Le système de diffraction utilisé est le D8 Discover de Bruker. Il est utilisé en mode haute résolution et utilise un faisceau de longueur d'onde de 1.54060 Å à la sortie du monochromateur généré par un voltage de 40 kV et un courant de 40 mA. Le monochromateur utilise la diffraction du plan 2 2 0 de germanium quatre fois afin d'affiner la longueur d'onde. Les fentes d'entrée et de sortie sont de 0.2 mm et le détecteur utilisé est le Lynxeye en mode 0D de Bruker. Les balayages $\omega - 2\theta$ sont faits pour un pas de 0.005 ° et un temps d'acquisition variant de 4 à 20 secondes.

Le principe de base consiste à irradier la surface d'un cristal d'une source monochro-

matique de rayons X et d'observer la diffraction élastique des photons à des angles précis : les angles de Bragg θ qui dépendent de la longueur d'onde des photons et de la distance entre les plans cristallographiques.

La représentation la plus fréquente lorsqu'il est question de sonder des plans cristallographiques dans l'espace réciproque est par la sphère d'Ewald, montrée à la figure 3.10.

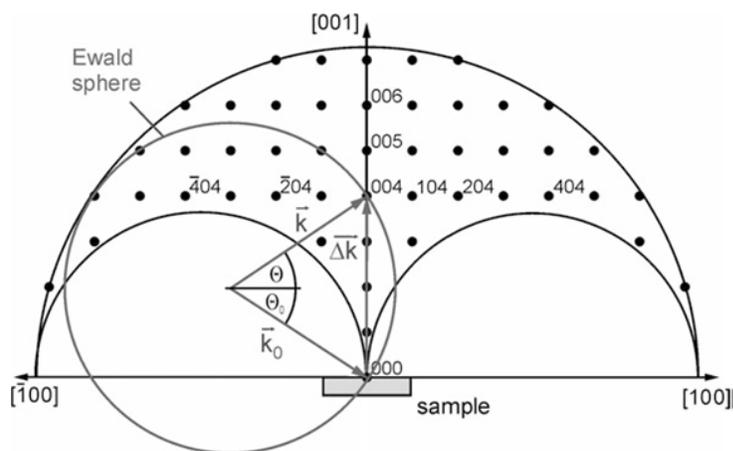


FIGURE 3.10 – Sphère d'Ewald et condition de von Laue (87).

Les régions « vides » marquent l'impossibilité expérimentale à sonder ces plans puisque la source devrait irradier derrière l'échantillon. Ce schéma montre aussi que certains plans (symétriques) accessibles donnent une information uniquement sur le paramètre de maille perpendiculaire a_{\perp} , c'est-à-dire dans la direction de la croissance de l'échantillon (0 0 1). Les autres (asymétriques) donnent une information à la fois sur a_{\perp} et $a_{//}$. De manière pratique, les plans sondés seront les 0 0 4, 1 1 5 et -1 -1 5 puisqu'ils sont observables expérimentalement. Le tableau 3.1 donne les différentes valeurs d'angles de Bragg pour une longueur d'onde de l'ordre de 1.54 Å. Les angles 2θ et ω font référence à la position angulaire du détecteur et à celle de l'échantillon par rapport à la source ; plutôt que de faire varier l'angle d'incidence en bougeant la source, il est plus commode de faire tourner l'échantillon.

-	GaSb
$2\theta_{004}$ (°)	60.7226
$2\theta_{115}$ (°)	82.0822
ϕ_{115} (°)	15.7932
ω_{115} ($\omega_{115} + \phi_{115}$) (°)	56.8343
ω_{-1-15} ($\omega_{115} - \phi_{115}$) (°)	25.2479

Tableau 3.1 – Angles de Bragg et d’inclinaison du GaSb pour une longueur d’onde de 1.54 Å.

Puisqu’il sera question d’alliages fabriqués sur substrat de GaSb, la couche sera contrainte et adoptera le paramètre de maille du GaSb dans le plan de la surface ($a_{//}$) : il sera alors question d’une couche pseudomorphique. Cette contrainte aura pour effet de déformer la structure cubique en modifiant le paramètre de maille perpendiculaire (a_{\perp}) : pour une couche en tension, celui-ci sera plus petit que sa valeur dite relaxée (a_{rel}). Dans le cas de l’ $In_xGa_{1-x}Sb$ sur substrat de GaSb, ce sera plutôt l’inverse, la couche sera en compression : la composante perpendiculaire sera plus grande.

Le premier impact dans la caractérisation au XRD est que les plans cristallographiques seront modifiés, ce qui déplacera les points à sonder dans l’espace réciproque. Une augmentation de distance réelle entraînera une diminution en espace réciproque et vice versa. Lorsque la couche est complètement contrainte, la composante parallèle sera la même pour la couche et le substrat, alors que les composantes perpendiculaires seront différentes. Lorsque l’épaisseur de la couche augmentera, il y aura relaxation de la contrainte qui affectera les composantes a_{\perp} et $a_{//}$, comme le montre la figure 3.11.

En portant attention à cette figure, il est possible de remarquer que pour les plans symétriques, relaxée ou contrainte, la couche aura son plan sur l’axe entre 0 0 0 et le plan du substrat puisqu’il n’y a pas de composante parallèle. Le pic de la couche contrainte sera à une position angulaire différente de celle de la couche relaxée. Ceci signifie que la position

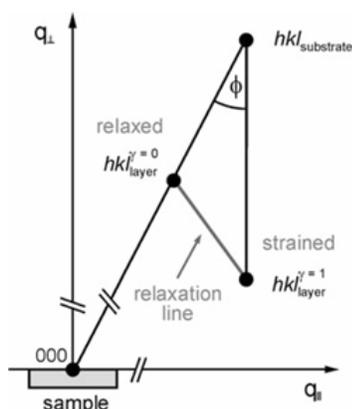


FIGURE 3.11 – Position des plans de diffraction dans l’espace réciproque pour des couches contraintes ou relaxées par rapport au substrat selon les composantes parallèles et perpendiculaires de la variation du nombre d’onde du faisceau (Δk) (87).

angulaire du pic ne donnera pas directement le paramètre de maille de la couche ; il faudra aussi savoir si celle-ci est relaxée ou non. Les plans asymétriques permettent de mesurer les deux composantes du paramètre de maille et d’ainsi pouvoir calculer la relaxation. Pour les plans asymétriques, les paramètres de détection devront être judicieusement choisis pour permettre des balayages « larges » dans l’espace réciproque pour pouvoir ainsi sonder de part et d’autre de la ligne droite entre 0 0 0 et h k l dans le cas d’une couche contrainte. Si un balayage ne permet pas de voir la signature du plan de la couche, il est possible de cartographier l’espace réciproque et ainsi voir une surface plutôt qu’une ligne. Les échantillons qui ont été caractérisés dans cette thèse étaient assez épais pour que la couche soit totalement relaxée.

Afin de connaître le degré de relaxation d’une couche, les composantes du paramètre de maille doivent être mesurés. Le formalisme qui suit permet de mesurer ces composantes et d’évaluer la composition de l’alliage. En se servant de la loi de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$), et du lien entre la distance entre deux plans (d) et le paramètre de maille (a), la relation 3.1 est obtenue pour un réseau cubique :

$$d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.1)$$

Il est possible d'obtenir une expression liant la variation du paramètre de maille relaxé (sans contrainte) en fonction de la variation des composantes du paramètre de maille parallèle et perpendiculaire comme le propose l'équation 3.2 :

$$\frac{\Delta a}{a}|_{\text{rel}} = \frac{\Delta a}{a}|_{\perp} \frac{1 - \nu}{1 + \nu} + \frac{\Delta a}{a}|_{//} \frac{2\nu}{1 + \nu}, \quad (3.2)$$

où les coefficients de Poisson (ν) sont obtenus par l'équation 3.3 à partir des coefficients d'élasticité de la couche épitaxiale.

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{12} + C_{11}}. \quad (3.3)$$

Il est à noter qu'à température pièce, le coefficient de Poisson d'un alliage d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ne varie que de 0.22 % entre une composition d'arsenic de 0 et 25 %. Une valeur moyenne entre la composition nominale en arsenic et sans arsenic du coefficient de Poisson sera utilisée pour déterminer la composition y lors du traitement des données expérimentales à l'aide de l'équation 2.1.

En observant attentivement les réseaux du substrat et de la couche épitaxiale (voir 3.12), il est possible de relier certains angles lorsque la loi de Bragg est respectée. Le formalisme qui suit est tiré de la thèse d'Ahmed Bensaada qui définit les paramètres présentés aux équations 3.4 à 3.7 (95).

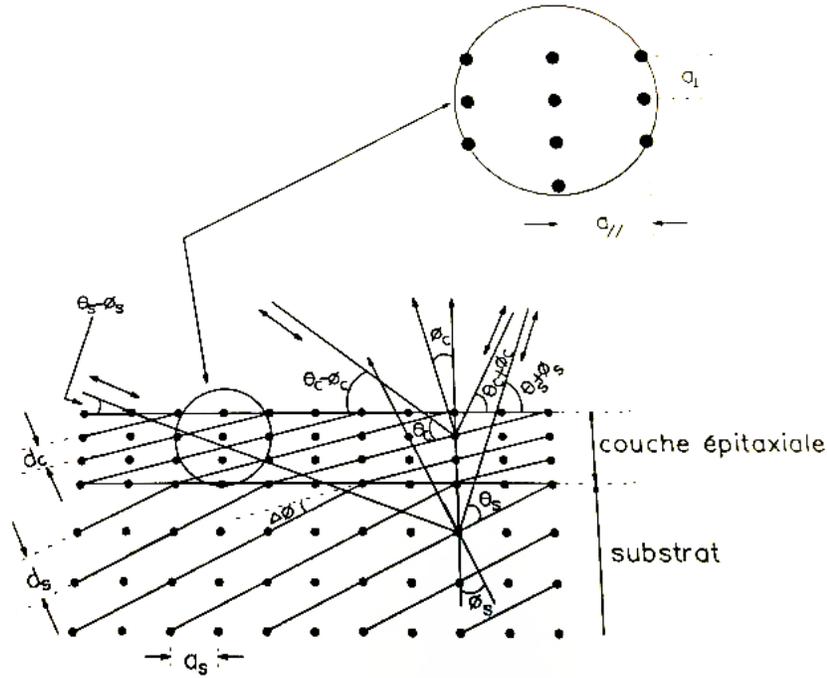


FIGURE 3.12 – Représentation des différentes diffractions d’une hétérostructure (95).

$$\Delta\theta = \theta_s - \theta_c, \quad (3.4)$$

$$\Delta\phi = \phi_s - \phi_c, \quad (3.5)$$

$$\Delta f = \Delta\theta + \Delta\phi, \quad (3.6)$$

$$\Delta g = \Delta\theta - \Delta\phi. \quad (3.7)$$

L’équation 3.6 représente la séparation angulaire entre le pic de la couche épitaxiale et celui du substrat pour un balayage qui sonde le plan 1 1 5, alors que l’équation 3.7 est pour un balayage du plan -1 -1 5. Les composantes montrées à la figure 3.13 sont facilement isolables afin d’obtenir les équations 3.8 et 3.9 :

$$(d_c^{hkl})_{\perp} = d_c^{hkl} \cos\phi_c, \quad (3.8)$$

$$(d_c^{hkl})_{//} = d_c^{hkl} \sin\phi_c, \quad (3.9)$$

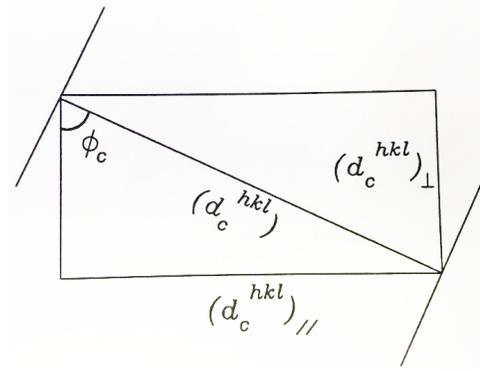


FIGURE 3.13 – Composantes parallèle et perpendiculaire de la distance entre les plans sondés (95).

ce qui permet d'écrire les équations 3.10 et 3.11 :

$$\frac{\Delta a}{a} \Big|_{\perp} = \frac{\cos\phi_c \sin\theta_s}{\cos\phi_s \sin\theta_c} - 1, \quad (3.10)$$

$$\frac{\Delta a}{a} \Big|_{//} = \frac{\sin\phi_c \sin\theta_s}{\sin\phi_s \sin\theta_c} - 1. \quad (3.11)$$

Les paramètres Δf et Δg des équations 3.10 et 3.11 sont mesurés expérimentalement, tel que montré aux figures 3.14 et 3.15, et en prenant en compte que $\Delta\theta$ et $\Delta\phi$ soient petits, les équations 3.12 et 3.13 s'opèrent numériquement facilement ($\Delta\theta = (\Delta f + \Delta g)/2$ et $\Delta\phi = (\Delta f - \Delta g)/2$). Les figures 3.14 et 3.15 sont montrées en exemple pour l'échantillon InGaAsSb2835c, mais les résultats des autres échantillons ne seront pas montrées, pour ne pas alourdir le texte.

$$\frac{\Delta a}{a} \Big|_{\perp} = \Delta\phi \tan\phi_s + \Delta\theta \cotan\theta_s, \quad (3.12)$$

$$\frac{\Delta a}{a} \Big|_{//} = -\Delta\phi \cotan\phi_s + \Delta\theta \cotan\theta_s. \quad (3.13)$$

En somme, des échantillons ternaires massifs sont fabriqués et, à l'aide des spectres asymétriques, les composantes parallèle et perpendiculaire seront évaluées à l'aide des

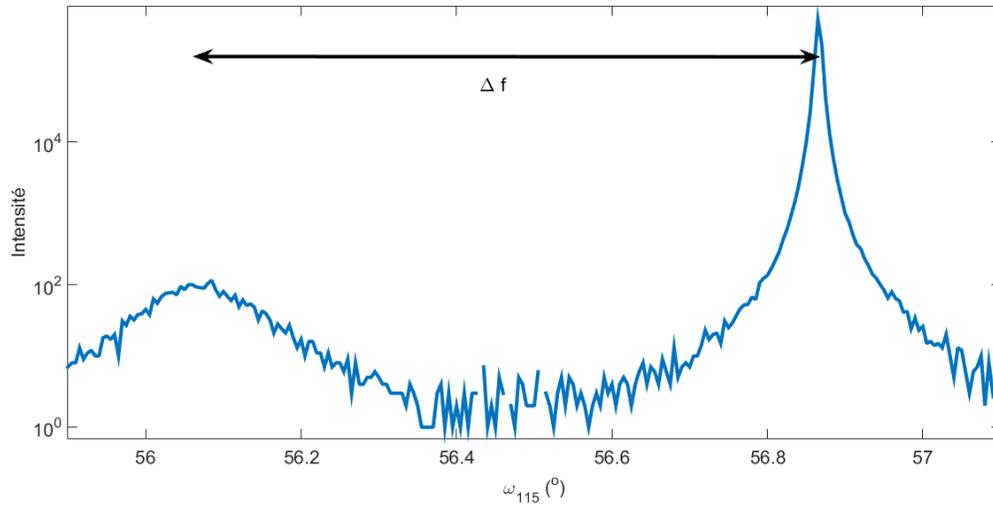


FIGURE 3.14 – Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 1 1 5 de l'échantillon InGaAsSb2835c.

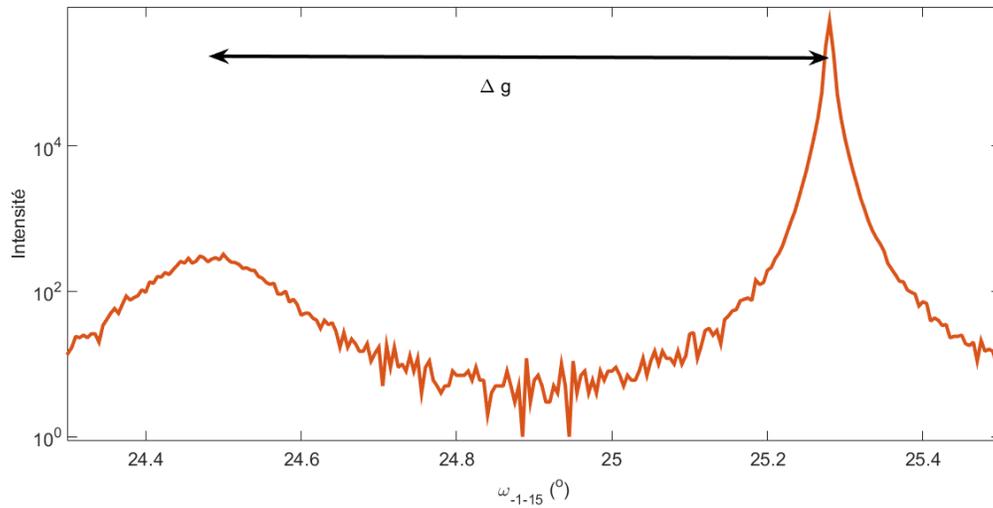


FIGURE 3.15 – Balayages $\omega - 2\theta$ du plan -1 -1 5 de l'échantillon InGaAsSb2835c.

équations 3.12 et 3.13. Ces valeurs seront utilisées dans l'équation 3.2 où la valeur du paramètre de maille relaxé et celle des coefficients de Poisson s'expriment en fonction de la composition x par l'équation 2.1. En résolvant cette équation, la composition d'indium est obtenue et il est possible d'évaluer la relaxation de la couche à l'aide de l'équation :

$$R(\%) = \frac{a_{C//} - a_S}{a_{Crel} - a_S} \times 100. \quad (3.14)$$

Plus la différence de paramètre de maille sera grande, plus la force de contrainte sera grande. En accumulant les couches, il deviendra énergétiquement favorable que les atomes ne respectent plus cette structure : il s'agira de mécanismes de relaxation. Parmi ceux-ci, l'on retrouve les dislocations et les défauts ponctuels. Ceux-ci ne seront pas étudiés dans ce travail de manière formelle, mais il est possible de supposer que les couches minces seront exemptes de tels défauts (autres que natifs) puisque celles-ci seront contraintes. Pour les couches massives, ils pourraient être présents, mais ne devraient pas affecter les positions angulaires des pics de XRD (possiblement les élargir). Le coefficient de relaxation permettra de vérifier le niveau de relaxation des couches.

Enfin, pour une composition mesurée d'indium, des quaternaires sont faits et en utilisant les positions angulaires des pics, la composition d'arsenic y est obtenue par le même procédé ci-haut puisque la composition x est maintenant connue. Cette méthode suppose que l'indium s'incorpore autant dans la couche qu'il y ait présence d'arsenic, ou non. Il s'agissait de l'hypothèse de départ, qui a été confirmée par mesure RBS.

3.3 Méthodes complémentaires

Afin de confirmer les compositions mesurées par XRD et les épaisseurs qui n'ont pu être évaluées par cette dernière technique, d'autres techniques ont dû être utilisées. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a permis de corroborer les composi-

tions, alors que la microscopies électroniques à balayage (SEM) et à transmission (TEM) ont respectivement permis d'observer les défauts de surfaces et d'évaluer les épaisseurs.

3.3.1 RBS

Ces mesures ont été effectuées et traitées par Martin Chicoine à l'Université de Montréal avec un accélérateur tandem Tandetron de 1.7 MV de la compagnie High Voltage Engineering. Les échantillons sont bombardés par des faisceau de $^4\text{He}^+$ de 2 MeV et de $^6\text{Li}^{3+}$ de 5 MeV. Ceux-ci entreront en collision avec la surface du matériau étudié selon un angle de 7° et seront retrodiffusés à 170° pour être mesurés par un détecteur PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*). La composition des couches a été déterminée par simulation à l'aide du logiciel SIMNRA. Ce logiciel permet de simuler la rétrodiffusion du faisceau d'ions utilisé expérimentalement et de minimiser la différence entre les données expérimentales et simulées afin d'obtenir l'épaisseur et la composition des couches étudiées.

3.3.2 TEM

La méthode TEM utilise la diffraction des électrons transmis suite au passage de ceux-ci dans un échantillons. Les angles de diffractions sont de l'ordre de la fraction de degré puisque les électrons ont une grande énergie, ce qui permet d'observer plusieurs plans de Bragg. En modifiant l'orientation de l'échantillon, il est possible de cibler un de ces plans et d'isoler l'intensité associée à celui-ci. Les mesures par TEM ont été effectuées afin d'observer les interfaces des hétérostructures et de corroborer l'épaisseur nominale des couches.

Deux échantillons ont été clivés (selon l'axe 1 1 0) puis collés face à face à l'époxy. Ils ont ensuite été préparés par faisceaux d'ions focalisés (FIB) par Nicole MacDonald à l'aide

d'ions de gallium accélérés à 30 kV. La structure restante de l'échantillon a été amincie jusqu'à 100 nm selon une légère pente. Les mesures par TEM ont été faites par Jean-Philippe Massé au CM² de l'École polytechnique de Montréal sur le système JEM2100-F de JEOL. Les mesures ont été faites en champ clair à une accélération de 200 kV en ciblant le plan 0 0 2. Les mesures TEM ont permis d'associer la pression de gallium de 1.0^{-7} mbar à un taux de croissance de 0.27 MC/s. Puisque le gallium s'incorpore à 100 %, ces deux valeurs permettent de calculer le taux de croissance lié au gallium pour n'importe quelle valeur de pression.

De plus, des mesures de spectrométrie rayon X à sélection des énergie (EDS) ont aussi été effectuées sur les échantillons dans le système TEM où un détecteur Si-Li d'Oxford refroidi à l'azote a été utilisé. Puisque les couches étudiées étaient de la taille du faisceau, la composition mesurée n'était pas précise, mais très inférieure à celle nominale et montre un problème de ségrégation d'indium.

3.3.3 SEM

Cette méthode consiste à focaliser un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon et, en mode SEI (électron secondaire comme mode de détection), à récolter les électrons émis par les atomes de la surface qui ont été excités. L'objectif visé en effectuant ces mesures était de sonder la surface des échantillons afin d'y observer des défauts pour différents rapport V/III de croissance.

Ces mesures ont été, encore une fois, effectuées au CM² de l'École polytechnique de Montréal suite à une formation suivie auprès de Philippe Plamondon sur le système JSM-7600TFE de JEOL. La tension d'accélération utilisée était de 10 kV et la distance de travail entre 4.9 et 7.4 mm.

3.4 La spectroscopie modulée : modifier la fonction diélectrique

La spectroscopie modulée est une puissante technique qui permet, en soumettant un matériau à un champ électrique périodique, de moduler la constante diélectrique de celui-ci. Les propriétés optiques de ce matériau seront alors fortement perturbées, ce qui entraînera une signature optique caractéristique aux niveaux énergétiques de ce dernier.

En visualisant une charge excitée par une onde électromagnétique comme un oscillateur harmonique forcé, l'équation 3.17 s'obtient et permet d'écrire le moment dipolaire $\tilde{p}(t) = q\tilde{x}(t)$.

$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x} = \frac{q}{m}F_0e^{-i\omega t}, \quad (3.15)$$

$$\tilde{x}(t) = \tilde{x}_0e^{-i\omega t}, \quad (3.16)$$

$$\tilde{x}_0 = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}F_0. \quad (3.17)$$

Les termes q et m sont respectivement la charge et la masse du porteur, alors que ω et ω_0 sont la fréquence de l'onde électro-magnétique et de résonance du système. Le facteur γ est l'amortissement dû aux autres interactions physiques. En observant un système de N porteurs à j résonances où f_j porteurs sont dans cet état, la polarisation peut s'écrire selon l'équation 3.18.

$$\tilde{\mathbf{P}} = \frac{Nq^2}{m} \left(\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right) \mathbf{F}_{\text{ext}}. \quad (3.18)$$

Or, puisque $\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0\tilde{\chi}_e\mathbf{F}_{\text{ext}}$, que $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0(1 + \tilde{\chi}_e)$ et que $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0\tilde{\epsilon}_r$, il est possible de définir la fonction diélectrique à l'équation 3.19.

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (3.19)$$

Le formalisme détaillé pour l'obtention de la fonction diélectrique modulée dans un matériau a été faite par Glembocki (96) et a la forme montrée à l'équation 3.20 pour un matériau sans confinement (en unités CGS) :

$$\epsilon(E, F_{ext}, \Gamma) = 1 - \frac{A\hbar}{E^2} \int_{ZB} d^3k \frac{1}{E - E_{cv} + i\Gamma} - \frac{2A\hbar}{E^2} \int_{ZB} d^3k \frac{(\hbar\Omega)^3}{(E - E_{cv} + i\Gamma)^4}. \quad (3.20)$$

La fonction diélectrique dépend de l'énergie E , du champ électrique appliqué F_{ext} et de Γ qui est usuellement appelé le paramètre d'élargissement (γ dans le modèle simple de départ). Les termes de droite dans cette égalité sont $A = 4\pi e^2 \hbar |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 / m^2$, où $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}|$ est le couplage entre la polarisation $\hat{\mathbf{e}}$ de la lumière et l'élément de matrice inter-bande du matériau p_{cv} , et $\Omega^3 = e^2 F_{ext}^2 / 8\mu\hbar$, où μ est la masse effective de la densité d'états conjointe dans la direction du champ appliqué (les nombres d'états électroniques de la bande de conduction et de la bande de valence séparés par une énergie donnée).

Pour un matériau confiné dans une dimension, la fonction diélectrique s'écrit plutôt selon l'équation 3.21 (96) :

$$\epsilon(E, F_{ext}, \Gamma) = 1 + \frac{iA'}{E^2} \sum_{nm} |I_{nm}|^2 \int_{ZB} d^2k \left[\frac{i\hbar\delta E_{cv}^{nm}}{(E - E_{cv}^{nm}(\mathbf{k}) + i\Gamma)^2} + \frac{i\hbar(1 + 2\delta_{nm}/I_{nm})}{E - E_{cv}^{nm}(\mathbf{k}) + i\Gamma} \right]. \quad (3.21)$$

Les variables sont définies comme $A' = 8\pi^2 e^2 \hbar |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 / m^2 L$ où L est la largeur du puits, I_{nm} est le recouvrement des fonctions d'onde d'un électron dans le niveau n et d'un trou dans le niveau m . Enfin, les δI_{nm} et δE_{cv}^{nm} sont les changements induits par le champ externe F_{ext} dans le recouvrement de fonctions d'onde et dans l'énergie de

recombinaison d'un niveau n de conduction, avec un niveau m de valence. En appliquant un champ électrique sur le matériau, les bandes énergétiques se courberont ce qui mènera à une relocalisation des porteurs dans le puits (électrons dans une direction et trous dans l'autre) et à un changement dans l'énergie de confinement.

Concrètement, cette modulation peut-être réalisée en appliquant directement un champ électrique sur le matériau. Cette méthode se nomme réflectance électromodulée lorsque ce dernier est sondé optiquement pour en observer la réflectance. Celle-ci peut se faire avec ou sans contact, mais dans les deux cas, elle a l'avantage de pouvoir appliquer le champ souhaité directement et nécessite une électrode transparente. La méthode avec contacts a le désavantage que ceux-ci peuvent induire un signal. L'autre possibilité est d'exciter optiquement le matériau à l'aide d'un laser au-dessus de la bande interdite et de laisser les charges se positionner aux interfaces ou en surface afin de créer un champ électrique interne et de polariser le matériau. Cette technique est indirecte et il n'est pas clair, à priori, quelle est l'amplitude du champ généré. Il est possible de générer un champ immense et de créer des oscillation de Franz-Keldysh, ou encore de ne rien générer puisque le matériau ne se polarise que très peu. Chaque matériau réagira différemment ; certains seront d'excellents candidats pour ce type de mesures, alors que d'autres ne le seront pas. Aussi, la réflectance photomodulée peut générer des effets d'interférence optiques qui brouilleront le signal, principalement pour des hétéro-structures avec confinement (97).

Puisque le groupe de Kudrawiec a employé les deux méthodes pour des antimoniures, il semble donc qu'il soit possible de polariser le matériau de l'une ou l'autre manière.

3.4.1 Réflectance photomodulée

Un premier montage de modulation de la spectroscopie a été réalisé au laboratoire de Richard Leonelli, à l'Université de Montréal, avec la collaboration de Colin-Nadeau Brosseau et est montré schématiquement à la figure 3.16.

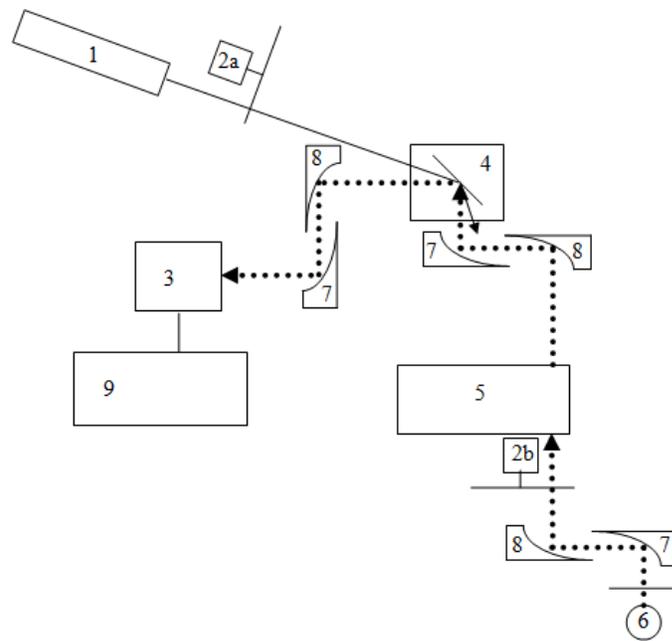


FIGURE 3.16 – Schématisation du montage de réflectance photomodulée. (1) Laser, (2) secteurs tournants, (3) détecteur, (4) cryostat, (5) spectromètre, (6) lampe blanche, (7, 8) miroirs, (9) ADS.

Deux lasers (1) ont été utilisés pour ces expériences, soit un laser Verdi-V10 à 532 nm de puissance variable et un laser à 405 nm de 25 mW. La longueur d'onde de 405 nm pénètre moins dans les antimoniures et a donné de meilleurs résultats. Des secteurs tournants (C-995 de TTI) 2a (214 Hz) et 2b (352 Hz) ont servi à coupler le signal photo-modulé à la somme(différence) des fréquences afin de s'affranchir de tout signal parasite et d'obtenir ce signal en une seule mesure. Le détecteur InSb (3) est de marque Judson-Teledyne J10D-M204-R01M-60-SP28 refroidi à l'azote liquide et il était connecté à un amplificateur à détection synchrone UHF de Zurich Instruments (ADS) (9). La figure 3.17 montre la sensibilité du détecteur en fonction de la longueur d'onde. Elle est marquée par une chute rapide de celle-ci à 2.8 μm . Il y a la possibilité d'utiliser un cryostat CTI Cryogenics Model 22 à doigt froid (4) pour refroidir les échantillons, mais toutes les mesures ont été effectuées à température pièce. La lumière qui sera réfléchié émanait d'une lampe blanche de 150 W (6) dont la puissance était ajustée pour ne pas saturer la mesure. Cette source lumineuse était monochromée par une spectromètre à réseau (5) centré à 2000 nm à 300 traits/mm. Un jeu de six miroirs en aluminium de divergence $f/2$ et $f/3.75$ (7 et 8) a été utilisé. Un filtre passe-haut à 830 nm a aussi été utilisé devant le détecteur pour éviter de saturer le signal avec la contribution du laser. Les temps d'acquisition, ainsi que les constantes de temps et le pas de mesure ont été variables d'une mesure à l'autre et ne seront pas détaillés ici.

3.4.2 Réflectance électromodulée sans contact

Le groupe de recherche de Sébastien Francoeur, à l'École polytechnique de Montréal, possédait déjà un montage de réflectance électromodulée sans contact. En collaboration avec Philippe St-Jean, le montage a été modifié pour être efficace dans l'infrarouge et est montré à la figure 3.18.

La lampe blanche est une ampoule de 100 W utilisée à pleine puissance dans un

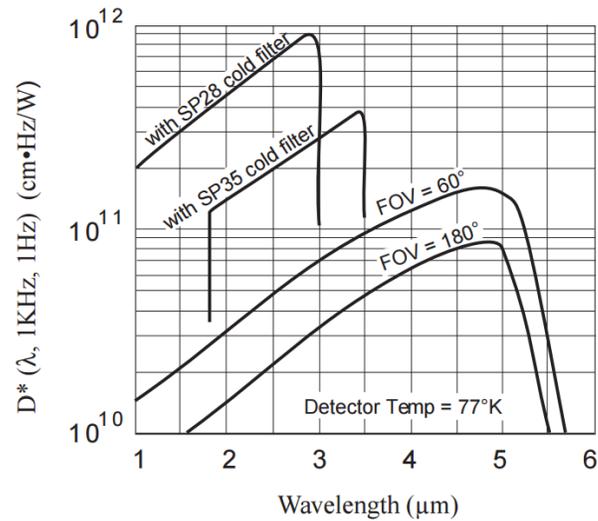


FIGURE 3.17 – Efficacité du détecteur InSb en fonction de la longueur d’onde telle que donnée par le fabricant (98).

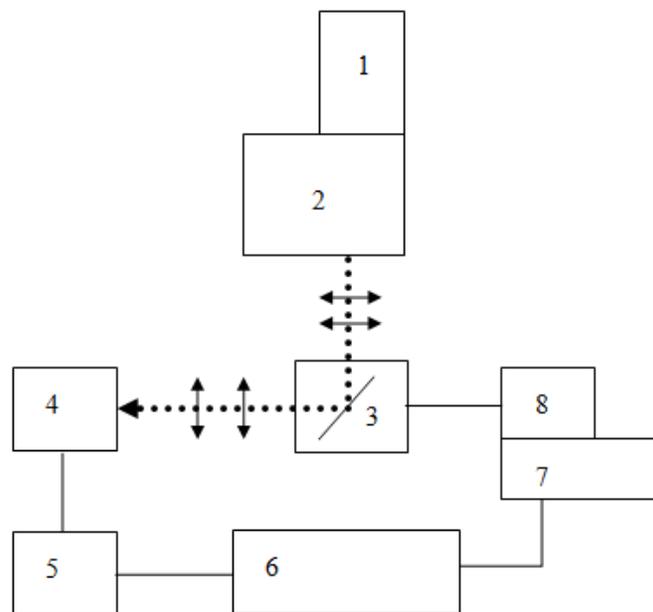


FIGURE 3.18 – Schématisation du montage de réflectance électromodulée sans contact. (1) Lampe blanche, (2) spectromètre, (3) cryostat et électrode, (4) détecteur, (5) amplificateur de signal, (6) ADS, (7) générateur de fonction, (8) amplificateur.

habitacle Newport 7340 (1). La lumière passe dans un spectromètre (2) à réseau iHR320 Horiba Jobin Yvon de 600 traits/mm centré à 1000 nm. À la sortie, un filtre FEL1000 de 1000 nm coupe les longueurs d'onde indésirables. Un jeu de quatre lentilles permet la focalisation, d'une part, sur l'échantillon qui est dans un cryostat (3) Cryo Industries NVT-2460-SOC à 100 K, refroidi à l'azote liquide, et d'autre part sur le détecteur (4) InSb de Judson-Teledyne J10D-M204-R04M-30-SP28 refroidi à l'azote liquide. Le signal détecté est amplifié par un SR570 de Stanford Research Systems (5) avant d'être acheminé à un amplificateur à détection synchrone SR830 (6) de la même compagnie. Le signal est séparé en deux à l'aide d'un T et une moitié est connectée à l'arrière du SR830 qui agit comme multimètre et permet d'obtenir le signal R, alors que l'autre est détectée à la fréquence de modulation et donne le signal ΔR . La modulation se fait à l'aide d'un générateur de fonction Omnimetrix OFG-8056 (7) qui est connecté au SR830 comme référence et aussi à un amplificateur Matsusada (8) qui permet de générer un potentiel oscillant de 20 kV pic à pic.

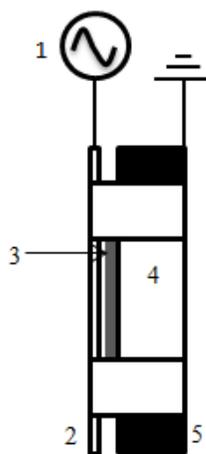


FIGURE 3.19 – Schématisation du porte échantillon et de l'électrode de l'expérience de réflectance électromodulée sans contact. (1) Source de tension variable, (2) électrode transparente d'ITO, (3) échantillon, (4) ruban de téflon, (5) porte échantillon relié à la mise à terre.

Ce potentiel (1) est connecté à une plaque de verre couverte d'ITO (oxyde d'indium-

étain) d'un côté et qui sert d'électrode (2). Un fil a été collé sur le côté isolant du verre avec du vernis VGE-7031 résistant aux fluctuations de température. Le contact entre le fil et le côté conducteur s'est fait avec une pâte d'argent. Ce côté est déposé sur l'échantillon (3), mais une couche de ruban en téflon les sépare (4). De cette manière, il n'y a aucun contact et la distance entre les deux est de l'ordre de 100 microns. Le dos de l'échantillon repose sur du téflon qui couvre le porte échantillon métallique qui est connecté la mise à terre (5). Le porte échantillon est schématisé à la figure 3.19.

L'ITO a été fourni par Bill Baloukas de l'École polytechnique de Montréal et a les propriétés montrées à la figure 3.20 qu'il a lui-même mesurées. Le verre rectangulaire est celui qui offrait la meilleure transmission à haute longueur d'onde et a été retenu pour fabriquer l'électrode.

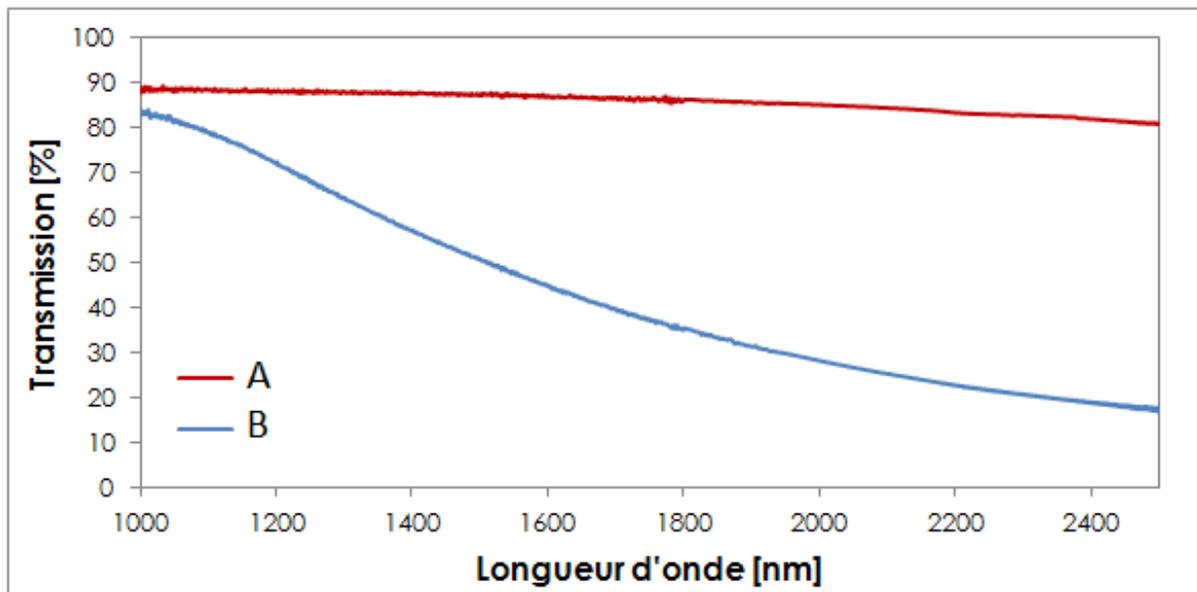


FIGURE 3.20 – Transmission de deux verres recouverts d'ITO servant d'électrode en CER, le verre A a été utilisé pour les expériences d'électrorélectance.

L'intensité lumineuse réfléchie a été mesurée en utilisant un miroir d'argent à la place de l'échantillon afin d'estimer de manière réaliste la plage de longueur d'onde utilisable. La figure 3.21 montre cette intensité et il a été jugé qu'après $2.5 \mu\text{m}$, il serait difficile de

détecter un signal en ΔR .

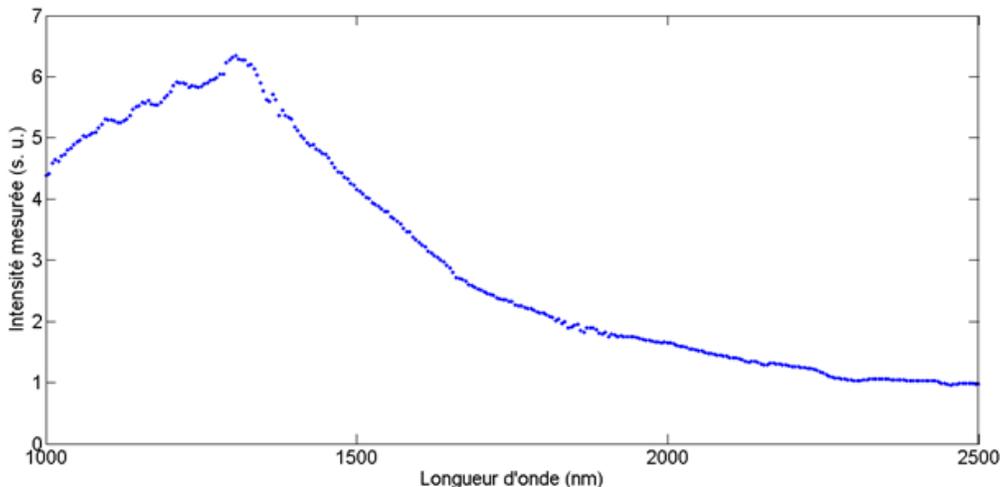


FIGURE 3.21 – Intensité lumineuse réfléchie lorsqu'un miroir remplace l'échantillon.

3.4.3 Paramétrisation des spectres

Les travaux de Aspnes sont le fondement de la paramétrisation des courbes de modulation de la spectroscopie (99). L'équation 3.22 permet d'obtenir l'énergie du niveau et le paramètre d'élargissement en utilisant la position des extrema.

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\Phi} (E - E_0 + i\Gamma)^{-n}]. \quad (3.22)$$

Dans cette équation, C est l'amplitude, Φ est la phase qui définit l'asymétrie de la résonance, E l'énergie associée à la lumière, E_0 l'énergie de transition, Γ le paramètre d'élargissement et n le type de point critique qui dépend de la transition sondée.

3.4.4 Absorption

L'absorption est une méthode simple pour sonder les différents niveaux dans un matériau et de trouver le seuil d'absorption associé à la plus basse énergie qui permet d'atteindre la bande de conduction. Lors du passage d'une onde électro-magnétique dans un matériau, une partie sera transmise, une autre réfléchie et enfin, une sera absorbée. La partie réfléchie (ou diffusée) sera négligée puisque seul le seuil d'absorption sera identifié à l'aide de ses mesures. L'intensité transmise mesurée sera donnée par l'équation 3.23 :

$$I = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (3.23)$$

L'intensité I_0 est l'intensité transmise sans échantillon, α est le coefficient d'absorption et z la distance parcourue dans le matériau. En inversant l'équation 3.23, il est possible d'obtenir l'équation 3.24. La structure dans la courbe de α permettra d'identifier des transitions énergétiques dans le matériau.

$$\alpha = -\frac{1}{z} \log_e \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.24)$$

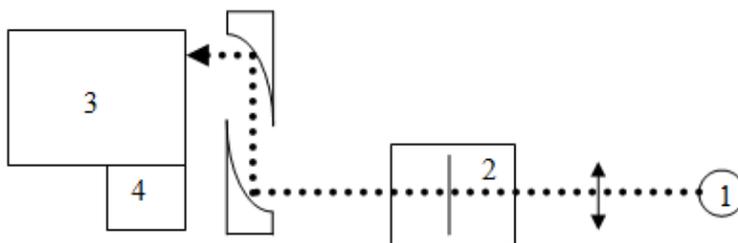


FIGURE 3.22 – Montage d'absorption à basse température. (1) Lampe blanche, (2) cryostat, (3) spectromètre, (4) détecteur.

Le montage de cette expérience a été réalisé au laboratoire de Richard Leonelli à l'Université de Montréal et est présenté à la figure 3.22. Une lampe blanche (1) de 100

W a été focalisée sur l'échantillon qui était dans un cryostat (2) à 12 K (le même que celui décrit dans le montage de PR) et l'intensité transmise est récoltée par deux miroirs paraboliques plaqués or. Le contact thermique entre le doigt froid et l'échantillon est assuré par la graisse Apiezon N. Le signal passe par un spectromètre à transformée de Fourier Bomem DA3 (3) et par une lame séparatrice de TiO_2 avant de rejoindre le détecteur InSb (4) décrit à la section sur la PR. L'intensité de la lampe est ajustée pour ne pas saturer la mesure sans échantillon.

3.4.5 Photoluminescence

Le principe de photoluminescence est simple et consiste à exciter optiquement un matériau avec une énergie au-dessus de la bande interdite et à observer la réémission de photons. L'émission correspond, en général, à la recombinaison de plus basse énergie. Cette technique est sensible aux impuretés et aux défauts qui peuvent modifier l'énergie d'émission. Aussi, des défauts peuvent agir comme centre de recombinaison non radiative et complètement éteindre la PL.

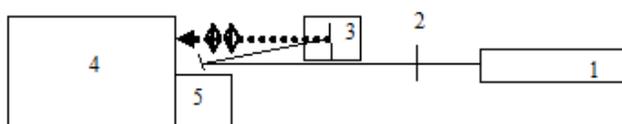


FIGURE 3.23 – Montage de photoluminescence à basse température. (1) Laser, (2) obturateur, (3) cryostat, (4) spectromètre, (5) détecteur.

Le montage de photoluminescence (PL) a aussi été réalisé dans le laboratoire de Richard Leonelli à l'Université de Montréal et est montré à la figure 3.23. Il utilise un laser (1) He-Ne à 632.8 nm d'une puissance de 20 mW focalisé. Afin de vérifier la longueur de pénétration de la lumière dans les échantillons, un laser Verdi-V10 à 532 nm à puissance variable a aussi été utilisé, tout comme un laser à 405 nm de 25 mW. Les échantillons

ont été refroidis à 12 K dans le cryostat décrit en PR. Deux lentilles assurent la récolte du signal vers un étage du spectromètre Trivista (4) afin d'analyser l'émission à l'aide d'un réseau centré à 1600 nm à 600 g/mm. La fente d'entrée est de 0.5 mm afin d'améliorer la résolution, et une caméra à barrette de photodiodes InGaAs OMAV : 1024-2.2 de Princeton Instruments refroidie à l'azote liquide détecte le signal (5) (la sensibilité en fonction de la longueur d'onde est montrée à la figure 3.24). Le signal est mesuré en mono-canal, c'est-à-dire que l'intensité d'une partie des 1024 pixels est sommée en fonction de la résolution demandée. Des pas de 4 nm sont effectués avec une résolution de 2 nm. La soustraction du signal parasite se fait automatiquement à chaque point avec l'aide d'un obturateur (2). Enfin, un filtre à 715 nm est placé à l'entrée du spectromètre afin de couper le laser diffusé.

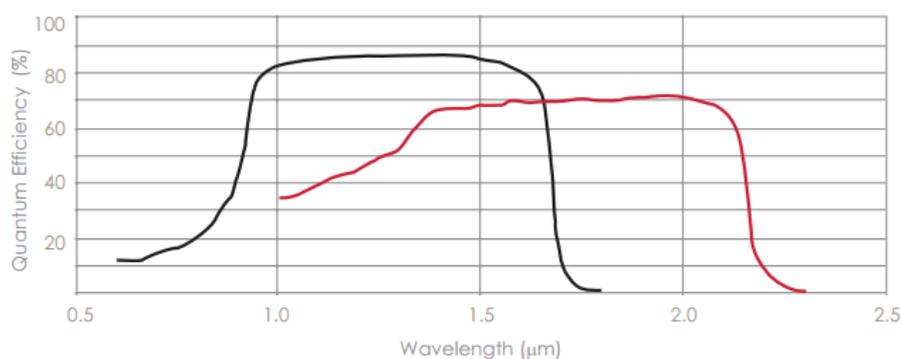


FIGURE 3.24 – Efficacité quantique de la caméra OMAV :1024-2.2 (en rouge) en fonction de la longueur d'onde donnée par le fabricant.

4 Alignement des bandes d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb

Les fondements théoriques et empiriques des calculs des énergies de bande interdite et des positions des bandes ont été abordés au chapitre 2 et seront utilisés dans le présent chapitre. De plus, les effets thermiques sur celles-ci seront décortiqués et discutés. En ce qui concerne spécifiquement l'alignement des bandes, le paramètre u sera introduit à nouveau afin d'appliquer de manière pondérée l'effet de courbure des alliages sur les bandes de conduction et de valence. Le présent chapitre quantifiera ces effets et prédira la position des bandes en fonction de la température et du paramètre u . Pour ce faire, les positions des bandes seront utilisées afin de calculer les niveaux confinés de puits quantiques observés expérimentalement par d'autres groupes de recherche. Les effets de la largeur et de la composition des puits sur les niveaux énergétiques seront quantifiés et permettront d'évaluer, de manière réaliste, l'accord entre les observations et les prédictions.

Suite à ces calculs, et en fonction des limites expérimentales, seront proposées les compositions, la largeur de puits et la température optimales afin d'observer la transition type I vers type II.

4.1 Effets thermiques sur l'alignement des bandes

La température, tel que mentionné au chapitre 2, a un premier effet de contrainte menant à des variations d'énergie de bande interdite ΔE_{CH} et ΔE_{VH} pour les bandes de conduction et de valence. Ces variations d'énergie se calculent aisément à l'aide de l'équation 2.14. En utilisant l'équation de Varshni (équation 2.2), il est possible de calculer la variation totale d'énergie de bande interdite ΔE_{G} . Il sera ainsi possible d'évaluer la contribution du couplage électron-phonon ΔE_{EP} par $\Delta E_{\text{EP}} = \Delta E_{\text{G}} - \Delta E_{\text{CH}} - \Delta E_{\text{VH}}$. Un signe négatif signifie une diminution de l'énergie de bande interdite, c'est-à-dire une diminution de l'énergie de la bande de conduction et une augmentation de celle de la

bande de valence.

Matériau	ΔE_{CH} (meV)	ΔE_{VH} (meV)	ΔE_G (meV)	ΔE_{EP} (meV)
GaAs	-43	-7	-93	-43
InAs	-20	-4	-61	-37
GaSb	-51	-6	-83	-26
InSb	-33	-2	-59	-24
$\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$	-47	-4	-77	-26
$\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.21}\text{Sb}_{0.79}$	-45	-5	-79	-29

Tableau 4.1 – Décalages énergétiques liés à la déformation hydrostatique pour la bande de conduction (ΔE_{CH}) et celles de valence (ΔE_{VH}), aux prédictions empiriques de Varshni (ΔE_G) et au couplage électron-phonon (ΔE_{EP}) pour une variation de volume entre 0 K et 293 K pour différents matériaux.

De manière générale, l'effet de la contrainte affecte beaucoup plus la bande de conduction que celles de valence et ce constat est trivial puisque le potentiel de déformation est plus grand pour la bande de conduction ($|a_c| > |a_v|$). Pour les antimoniures étudiées ici (le choix des compositions sera justifié à la fin du chapitre), les décalages liés à la déformation ne changent que de 4 à 6 meV pour la bande de conduction et de 1 à 2 meV pour les bandes de valence lorsque comparés au GaSb.

L'équation 2.16 montre le lien de proportionnalité qui existe entre la masse effective d'un porteur et le couplage électron-phonon, et en utilisant les valeurs de ΔE_{EP} du tableau 4.1, il est possible d'évaluer la contribution de ce couplage sur chaque bande (ΔE_{CEP} et ΔE_{HHEP} pour la bande de conduction et trou lourd) lorsque la température passe de 0 K à 293 K.

Seul le décalage d'énergie de la bande trou lourd (ΔE_{HHEP}) est montré au tableau 4.2 puisque les alliages étudiés sont sous compression. C'est donc la bande trous lourds qui sera à plus haute énergie et responsable de la recombinaison de plus basse énergie.

Matériau	$\frac{m_e^*}{m_{hh}^* + m_e^*} _{0K}$ (%)	$\frac{m_e^*}{m_{hh}^* + m_e^*} _{293K}$ (%)	ΔE_{CEP} (meV)	ΔE_{HHEP} (meV)
GaAs	16	15	-6	-37
InAs	7	6	-2	-35
GaSb	14	12	-3	-23
InSb	5	4	-1	-24
In _{0.24} Ga _{0.76} Sb	11	10	-3	-24
In _{0.24} Ga _{0.76} As _{0.21} Sb _{0.79}	8	7	-2	-27

Tableau 4.2 – Proportion de la masse effective électronique sur la somme des masses effectives électronique et trou lourd et décalages liés au couplage électron-phonon sur les bandes de conduction (ΔE_{CEP}) et de trous lourds (ΔE_{HHEP}) à 293 K pour des binaires non contraints et des alliages contraints.

Pour les cas en accord de maille, le modèle ne considère que la bande trous lourds, et en tension, la bande trous légers. C'est une limitation du modèle simple de couplage électron-phonon par la différence de l'énergie de bande interdite liée à la température. Le tableau 4.2 montre que la proportion des masses de 0 K 293 K ne change que d'environ un pour cent (absolu), ce qui signifie que la proportion d'une bande à l'autre ne variera que très peu entre ces températures. Toutefois, ceci signifie que la masse électronique change d'une dizaine de pour cent dans le puits et la barrière de GaSb. Après avoir calculé l'effet de cette variation de masse sur des niveaux confinés, elles sont de près de 1 meV pour le premier niveau et de près de 5 meV pour le second. Bien que le formalisme soit assez direct pour le calcul des masses effectives électroniques, ces variations seront à considérer dans l'accord des prédictions et des résultats expérimentaux.

Alors que la contrainte affecte principalement la bande de conduction, le couplage électron-phonon est beaucoup plus prononcé pour la bande de valence trous lourds. Le tableau 4.3 montre le décalage sur chaque bande pour une variation de 0 K à 293 K pour le GaSb, l'In_{0.24}Ga_{0.76}Sb et le In_{0.24}Ga_{0.76}As_{0.21}Sb_{0.79}. Ce tableau montre aussi que

Matériau	ΔE_C (meV)	ΔE_{HH} (meV)
GaSb	-54	-29
$\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$	-50	-28
$\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.21}\text{Sb}_{0.79}$	-47	-32

Tableau 4.3 – Décalage total en énergie de la bande de conduction (ΔE_C) et de la bande de trous lourds (ΔE_{HH}) pour une variation de 0 K à 293 K.

la bande de valence du ternaire bouge autant que celle du GaSb avec la température. En fait, le décalage énergétique thermique des deux matériaux pourrait être appliqué à la bande de conduction uniquement, et le résultat serait le même que de traiter le problème avec la contrainte et le couplage électron-phonon. Toutefois, en incorporant de l'arsenic, un décalage de bande de valence entre le GaSb et le quaternaire apparaît. Il semble donc essentiel d'utiliser ce formalisme afin d'évaluer la position des bandes d'énergie pour l'ensemble des compositions.

Les mesures optiques seront effectuées entre 10 et 20 K, 100 K ou à température pièce, selon le montage utilisé. À 20 K, le décalage en énergie dû à la température est de l'ordre de 1 meV ou moins : tout le traitement pour savoir sur quelle bande s'applique ce changement est négligeable car l'effet sera compris dans l'incertitude de mesure. À 100 K, cet effet est de moins de 20 meV, alors qu'à 300 K, il peut atteindre 90 meV. Bien que ces dernières valeurs semblent élevées, elles sont l'effet produit sur un seul matériau. À l'hétérojonction, le décalage relatif entre chaque bande sera, selon le tableau 4.3, d'au plus 7 meV entre les bandes de conduction et de 3 meV entre celles de valence. Des décalages inférieurs à 8 meV seront compris dans les incertitudes de compositions, de largeur et de résolution optique. Toutefois, le changement en température peut faire apparaître ou disparaître des niveaux faiblement confinés (pouvant aussi faire passer un matériau de recombinaison de type I à type II). Les matériaux à fabriquer pourront utiliser ces phénomènes pour une étude en fonction de la température. Cependant, la stabilité et la précision des mesures devront être excellentes puisqu'un niveau faiblement confiné est difficilement observable.

4.2 Effets de la largeur et de la composition d'un puits quantique sur l'énergie des niveaux confinés

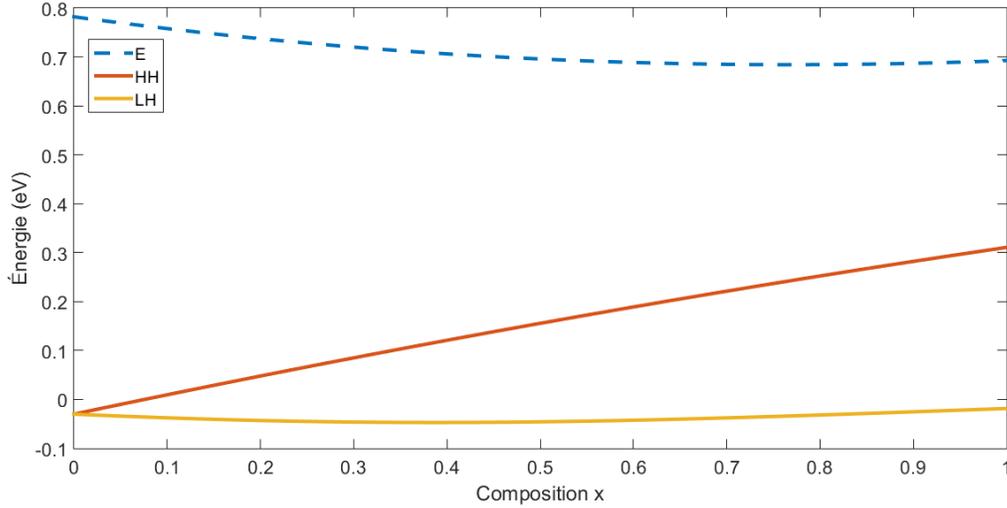


FIGURE 4.1 – Position énergétique du minimum de la bande de conduction (E) et du maximum des bandes de trous lourds et légers (HH, LH) d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ à 0 K pour un décalage énergétique de bandes de valence GaSb/InSb de 110 meV et $u = 0.75$.

La figure 4.1 montre la position énergétique du minimum de la bande de conduction (E) et du maximum des bandes de trous lourds et légers (HH, LH) d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ à 0 K. Le décalage entre les bandes de valence non contraintes du GaSb et de l'InSb a été fixé à 0.110 eV et le paramètre u à 0.75 et les positions énergétiques des alliages ont été calculées à l'aide des équations 2.20 à 2.22. Ce choix de paramètre sera justifié à la section 4.3, mais, pour le moment, le but est de connaître l'impact qu'ont la largeur des puits et la composition de la couche afin d'évaluer l'impact de ces paramètres dans les simulations. En effet, lorsque les simulations seront faites, ce sera en fonction des largeurs et des compositions évaluées expérimentalement. Ces valeurs expérimentales auront une incertitude et c'est pour en tenir compte dans les prédictions que cette section est présentée. Dans le texte qui suit, les décalages de bandes mentionnés pour les bandes

de valence et de conduction découlent de la figure 4.1.

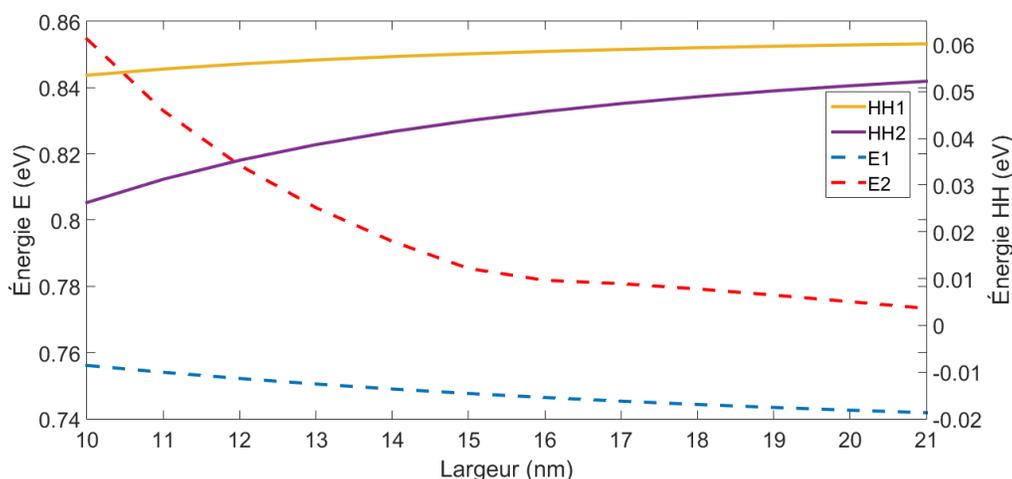


FIGURE 4.2 – Position énergétique des niveaux confinés électroniques (E1, E2) et de trous lourds (HH1, HH2) de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de largeurs variables pour un décalage de bandes de valence de 93 meV et un décalage de bandes de conduction de 52 meV avec le GaSb à 0 K et $u = 0.75$.

La figure 4.2 montre les niveaux confinés de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de 10 à 21 nm ayant une différence de bandes de valence et de conduction de 93 et 52 meV avec le GaSb à 0 K. Il est à noter que les trous légers ne sont pas confinés puisque l'énergie de la bande de valence trous légers est inférieure à celle de la bande de valence du GaSb (-0.03 eV). Aussi, les niveaux E2 de 10 à 15 nm ont une énergie supérieure à celle de la bande de conduction du GaSb (0.782 eV). Les variations d'énergie sont présentées numériquement au tableau 4.4 et montrent qu'une variation de largeur de 1 nm peut faire varier les énergies de recombinaison EHH11 et EHH22 de 5 meV ou moins. Le figure 4.2 semble montrer un plus grand décalage du niveau E2 à faible épaisseur, mais tel que mentionné, ce niveau est à une énergie supérieure à celle du minimum de la bande de conduction du GaSb. Puisque les niveaux E2 ont une énergie très peu inférieure à celle du minimum de la bande de conduction du GaSb, les variations d'énergies liées aux niveaux électroniques sont très faibles pour cette composition. Les décalages sont principalement dus aux niveaux de trous lourds. De manière générale, les puits minces sont plus sensibles

que ceux qui sont épais aux variations d'épaisseur.

Largeur (nm)	10	16	21
$\Delta L = 1nm(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(4, 5)	(2, 2)	(1, 2)
$\Delta x = 0.01 (\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(5, 3)	(6, 4)	(5, 5)
$\Delta E_{total}(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(9, 8)	(8, 6)	(6, 7)

Tableau 4.4 – Variations d'énergie des transitions EHH11 et EHH22 d'un puits quantique d'In_{0.24}Ga_{0.76}Sb pour une variation de 1 nm d'épaisseur, de 0.01 de composition d'indium et totales à 0 K pour $u = 0.75$.

De plus, l'énergie des niveaux confinés est influencée par une variation de la composition d'indium, tel que montré à la figure 4.3 pour des puits quantiques de 23, 24 et 25 % d'indium de 16 nm pour un décalage de bandes de valence de 89, 93 et 97 meV et un décalage de bandes de conduction de 50, 52 et 54 meV à 0 K. Le tableau 4.4 montre qu'un changement de 1 % peut faire varier l'énergie de recombinaison de 5 meV ou moins. Encore une fois, le fait que les niveaux E2 soient faiblement confinés implique que la variation d'énergie est faible en changeant la composition d'indium. Le décalage d'énergie est sensiblement le même d'une épaisseur à l'autre.

Enfin, l'arsenic modifiera aussi l'énergie des niveaux confinés et les tendances sont montrées à la figure 4.4 (les valeurs numériques sont présentées au tableau 4.5). Ajouter de l'arsenic à l'alliage fait en sorte que l'énergie des bandes de valence et de conduction diminue (les bandes de valence de l'InAs et du GaAs sont 560 et 770 meV plus basses que celle du GaSb (7)) rapidement avec l'augmentation de la composition. Ceci a pour effet d'augmenter le confinement des électrons comme en témoigne l'augmentation des décalages énergétiques des transitions du quaternaire par rapport au ternaire et que ces décalages sont peu influencés par la largeur du puits. En bref, des variations de 1 % d'arsenic, d'indium et de 1 nm dans l'épaisseur engendreront des décalages de 30 meV ou moins. La contribution la plus importante venant de la variation d'arsenic.

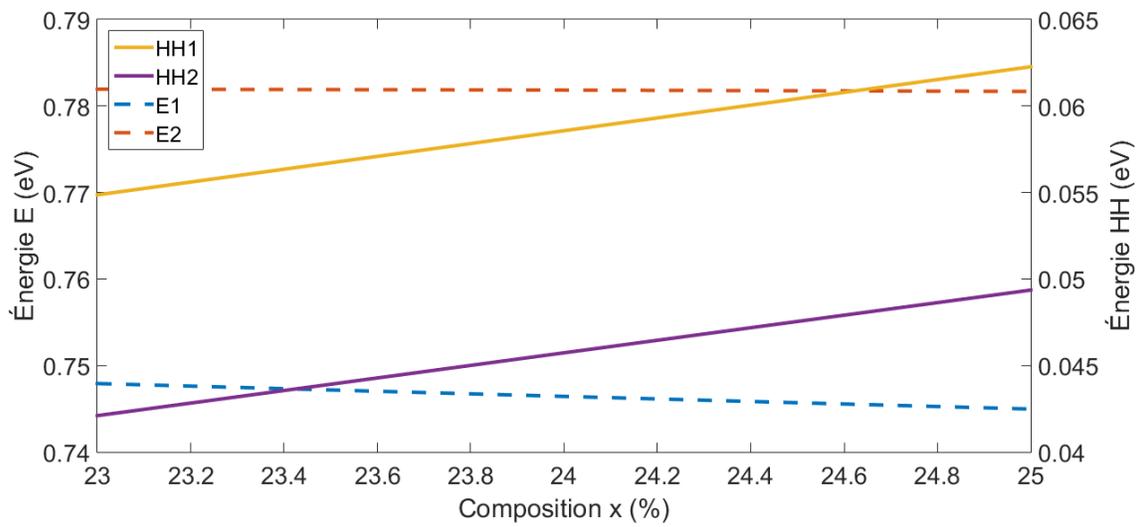


FIGURE 4.3 – Position énergétique des niveaux électroniques (E1, E2) et trous lourds (HH1, HH2) de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ de 16 nm sur GaSb où $x = 0.23, 0.24$ et 0.25 pour un décalage de bandes de valence de 89, 93 et 97 meV et un décalage de bandes de conduction de 50, 52 et 54 meV à 0 K et $u = 0.75$.

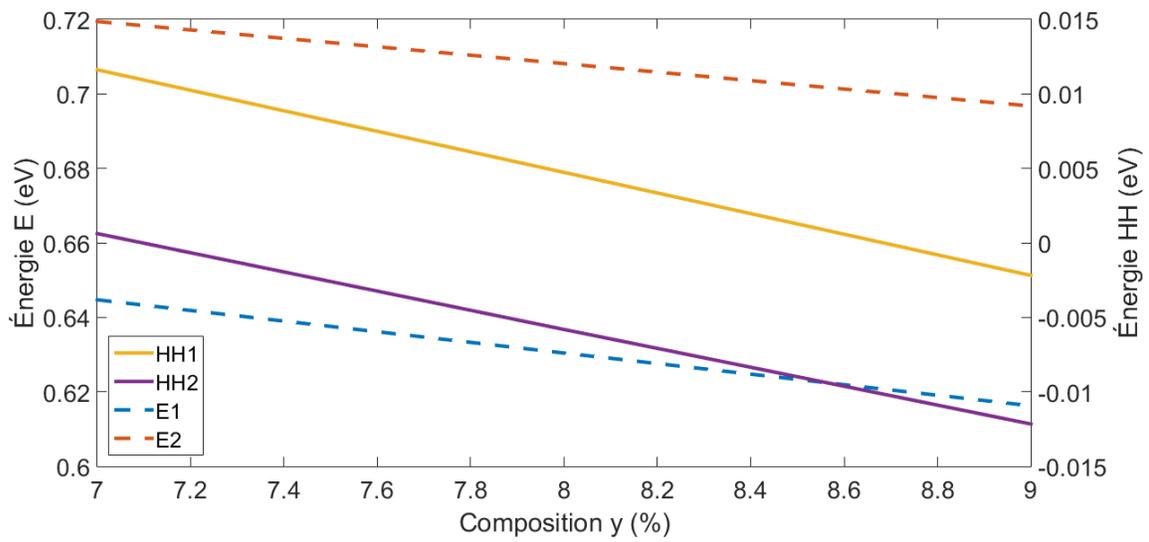


FIGURE 4.4 – Position énergétique des niveaux électroniques (E1, E2) et trous lourds (HH1, HH2) de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ de 16 nm sur GaSb où $y = 0.07, 0.08$ et 0.09 pour un décalage de bandes de valence de 45, 38 et 31 meV et un décalage de bandes de conduction de 163, 178 et 193 meV à 0 K et $u = 0.75$.

Largeur (nm)	10	16	21
$\Delta L = 1nm(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(6, 11)	(4, 11)	(2, 7)
$\Delta x = 0.01 (\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(5, 3)	(5, 4)	(5, 4)
$\Delta y = 0.01 (\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(19, 8)	(21, 17)	(21, 19)
$\Delta E_{total}(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(30, 22)	(30, 32)	(28, 30)

Tableau 4.5 – Variations d'énergie des transitions EHH11 et EHH22 d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ pour une variation de 1 nm d'épaisseur, de 0.01 de composition d'indium, de 0.01 de composition d'arsenic et totales à 293 K pour $u = 0.75$.

Un autre aspect, qui ne sera pas traité dans cette thèse, est l'effet de la forme du puits. Toutes les simulations sont faites pour un puits carré, mais un gradient de composition aux interfaces donne une forme trapézoïdale à celui-ci. Cette forme aurait pour effet de diminuer l'énergie de confinement, ce qui signifie que les prédictions faites pourraient surévaluer l'énergie des transitions d'un puits qui n'est pas carré.

4.3 Effet de courbure sur l'alignement des bandes

Le paramètre u a été défini comme étant la proportion de la courbure d'énergie de bande interdite d'un alliage appliquée sur la bande de conduction. Puisque ce paramètre ne peut prendre des valeurs qu'entre 0 et 1, la partie $(1 - u)$ sera appliquée sur les bandes de valence. Le coefficient u est lié au décalage de bande de valence (VBO) des binaires qui composent cet alliage et il a été vu, au chapitre 2, qu'en optimisant la valeur du VBO associé à une valeur de u , il est possible d'ajuster le décalage de bandes entre le GaSb et un alliage d'une composition donnée. Il a été mentionné que pour l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb, où $0 \leq x \leq 0.3$, il semblait possible de trouver trois valeurs de VBO entre l'InSb et le GaSb associées à $u = 0, 0.5, 1$ qui peuvent pratiquement se chevaucher. Dans cette section, ces valeurs de VBO seront optimisées en simulant les niveaux confinés de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ contraints sur GaSb à basse température et seront comparés aux niveaux

observés expérimentalement par Motyka et coll. (47) (ces résultats ont été montrés à la section 1.3.2). Ensuite, les valeurs optimales seront à nouveau utilisées afin de rendre compte des travaux de Kudrawiec et coll. (45) pour des puits d'In_{0.24}Ga_{0.76}As_{0.08}Sb_{0.92}, ce qui isolera une valeur de u des autres.

Les travaux de Motyka et coll. (47) portent sur des puits de trois largeurs différentes : 10, 16 et 21 nm. Afin de ne pas alourdir les figures, chaque cas sera présenté séparément, malgré le fait que les trois aient été considérés simultanément lors de l'optimisation des VBO. La figure 4.5 montre les recombinaisons observées expérimentalement et celles obtenues par le modèle.

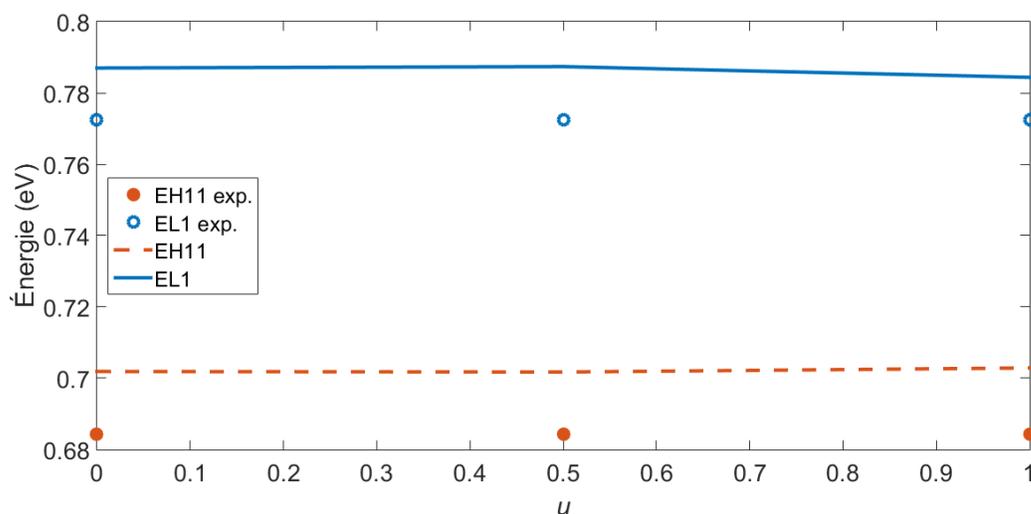


FIGURE 4.5 – Énergie des recombinaisons EHH1 et EL1 d'un puits d'In_{0.24}Ga_{0.76}Sb de 10 nm sur GaSb à 10 K observées expérimentalement (47) et simulées pour $u = 0.75$.

Les différences d'énergie entre les valeurs simulées et celles obtenues expérimentalement sont de près de 18 meV pour le niveau EH11, et de 15 ($u = 0$ et 0.5) et 12 meV ($u = 1$) pour le niveau EL1. L'incertitude sur la composition est de 1 % et il n'y en a pas sur l'épaisseur. D'ailleurs, les spectres XRD obtenus par Motyka et coll. (47) ne montrent pas de pics satellites pour les puits de 10 et 16 nm, ce qui ne permet pas de corroborer

l'épaisseur. Ce décalage d'énergie est légèrement plus élevé que le décalage d'une variation de 1 % de composition et une variation d'épaisseur de 1 nm calculées dans la section précédente.

Selon leurs évaluations, ce groupe obtient un décalage de 94 meV entre la bande HH et celle de valence du GaSb et de 68 meV pour le décalage entre la bande de conduction contrainte de l'alliage et du GaSb. Ces décalages sont entre 89 et 97 meV, et 50 et 54 meV pour les simulations faites dans cette thèse (selon le u utilisé). Cet accord est bon en tenant compte que ce groupe a systématiquement soustrait 17 meV à l'énergie de bande interdite des alliages afin d'améliorer l'accord avec les données expérimentales (47). Aucune correction ne sera appliquée dans le modèle présenté ici puisqu'une surestimation de cet ordre s'explique en partie par des variations de composition et d'épaisseur et il est aussi possible que les puits ne soient pas carrés.

En augmentant les valeurs utilisées des VBO, il est possible de réduire l'énergie de recombinaison, jusqu'à la disparition de niveaux électroniques. Puisque le niveau E2 à 16 nm est observé expérimentalement, le VBO a été augmenté jusqu'à ce que celui-ci soit faiblement confiné (quelques meV). Il est intéressant de noter qu'en augmentant u , le désaccord pour la recombinaison EL1 diminue, ce qui semble montrer que les niveaux confinés d'électrons et de trous contribuent à ce décalage et non pas seulement le niveau électronique.

Les différences observées à la figure 4.6 pour les recombinaisons EH11 et EL1 sont pratiquement identiques à celles du puits de 10 nm. Le niveau EH22 est énergétiquement plus élevé de 2 à 6 meV par rapport aux niveaux mesurés, ce qui entre dans les décalages énergétiques prévues pour des variations de composition d'indium et d'épaisseur.

Tout comme les puits précédents, les niveaux EH11 et EL1 sont marqués par un décalage similaire. La recombinaison EH22, quant à elle, est marquée par une différence plus prononcée que pour le cas à 16 nm, soit de 10 à 12 meV, tel que montré à la figure

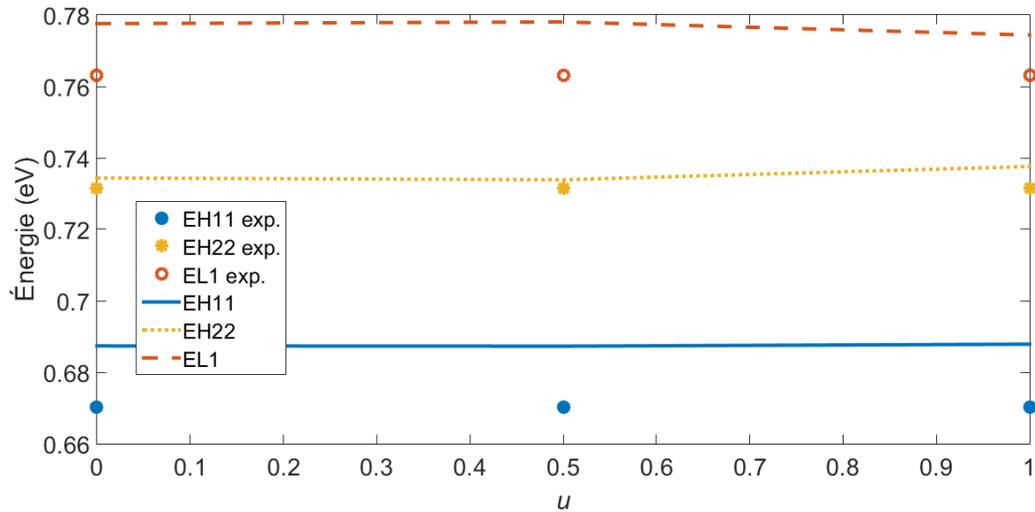


FIGURE 4.6 – Énergie des recombinaisons EHH1, EHH2 et EL1 d'un puits d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de 16 nm sur GaSb à 10 K observées expérimentalement (47) et simulées pour $u = 0.75$.

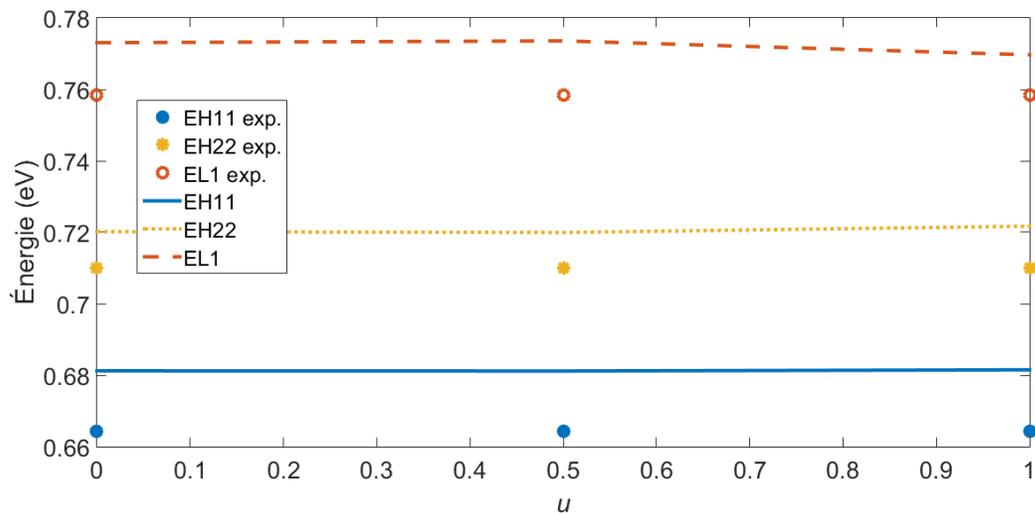


FIGURE 4.7 – Énergie des recombinaisons EHH1, EHH2 et EL1 d'un puits d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{Sb}$ de 21 nm sur GaSb à 10 K observées expérimentalement (47) et simulées pour $u = 0.75$.

4.7. Puisque cet échantillon est celui où l'épaisseur est la plus fiable (les auteurs observent des pics satellites), il semble donc que l'indium puisse être sous-estimé.

De tous ces résultats, le point marquant est que le modèle soit constant d'une épaisseur à l'autre pour les niveaux EH11 et EL1 et que toutes les énergies soient systématiquement supérieures à celles observées. Aucune indication n'est donnée dans l'article de Motyka sur une attention particulière apportée aux interfaces lors de la croissance, et étant donnée la tendance qu'ont les atomes d'antimoine à rester en surface, il est fort probable que le profil de composition d'indium ne soit pas carré (un puits triangulaire serait marqué par une diminution de l'énergie de confinement, réduisant ainsi l'énergie des transitions). D'ailleurs, la couche chapeau de GaSb est obtenue à 500 °C après la croissance du puits à 450 °C. Par les travaux faits sur l'InGaAs/GaAs, présentés au chapitre 1, la quantité d'indium en surface ira certainement dans le GaSb et modifiera le profil de composition de la seconde interface. L'effet sera accentué par l'augmentation de la température. Le chapitre 5 présentera d'ailleurs des simulations d'interfaces GaSb/InGaSb/GaSb qui corroborent cette hypothèse.

u	VBO InSb/GaSb (eV)
1	0.180
0.5	0.040
0	-0.120

Tableau 4.6 – Décalage de bande de valence entre l'InSb et le GaSb en fonction du paramètre u .

L'objectif consistait à optimiser le VBO InSb/GaSb pour différente valeur de u et ces couples sont présentés au tableau 4.6. Tel que mentionné plus haut, les critères afin d'obtenir les valeurs optimales des VBO étaient de diminuer l'écart entre les valeurs simulées et observées et de permettre l'existence de la recombinaison EH22 pour le puits de 16 nm. Le premier critère tendait à augmenter le décalage entre le GaSb et l'InSb, alors que le second limitait cette augmentation. Puisque les cas limites de $u = 0$ et 1 sont

testés et ne montrent pas de différence majeure, il semble qu'il existe un VBO associé à toute valeur de u comprise dans cet intervalle qui donnera un résultat satisfaisant pour cette composition. Les bornes sont donc de -120 meV à 180 meV, ce qui est plus large que la gamme considérée par Vurgaftman (-80 à 160 meV), mais assez similaire pour conclure que ces résultats soient réalistes. À l'exception des travaux théoriques, les valeurs citées par Vurgaftman découlent d'extrapolation, or ce modèle sonde l'ensemble des possibilités d'extrapolation pour une composition d'indium donnée, ce qui limite l'interprétation des différents modèles utilisés. La figure 4.8 montre les positions énergétiques des bandes de conduction (E) et des trous lourds (HH) contraintes en fonction de la composition d'indium (x) pour l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb à 10 K est utilisant les u et VBO du tableau 4.6.

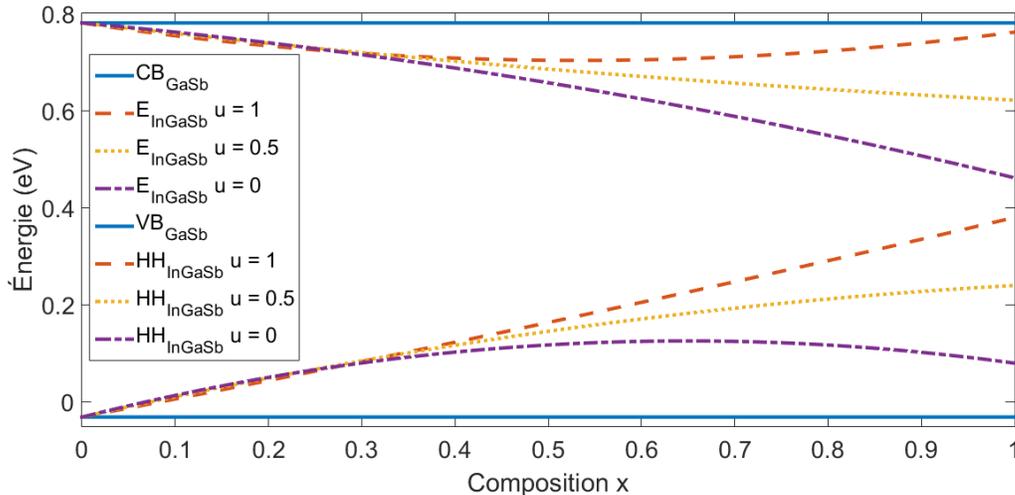


FIGURE 4.8 – Extrema des bandes de conduction et de valence non contrainte au point Γ du GaSb (CB et VB) et extrema des bandes de conduction et de trous lourds d'une couche contrainte d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb (E et HH) en fonction de la composition d'indium (x) à 10 K pour différents u .

Cette figure montre bien que pour des compositions inférieures à 30 % d'indium, il sera possible de reproduire les mêmes résultats avec l'ensemble des valeurs de u . Afin de

tester les résultats obtenus, il faudrait augmenter la proportion x dans l'alliage, mais cette méthode restreint l'épaisseur de la couche à fabriquer. D'ailleurs, plus le puits est mince, plus les niveaux confinés sont sensibles à l'épaisseur et à la composition, ce qui rendra la réalisation de ces échantillons encore plus complexe. Un des critères mentionnés plus haut pour l'optimisation du modèle était de respecter le nombre de niveaux observés. Ce critère est particulièrement efficace afin de limiter le modèle et lors du passage de recombinaisons de type I à type II, c'est précisément ce qui se produit : une diminution de niveaux confinés. Pour les antimoniures contraintes sur GaSb, c'est l'ajout d'arsenic qui crée cette transition, et, en plus, cet ajout aide à diminuer la contrainte dans la couche pour ainsi permettre des puits plus épais.

Les niveaux énergétiques d'un puits d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ contraint sur GaSb ont été simulés et comparés aux résultats expérimentaux du groupe de Kudrawiec (45). En utilisant $u = 0.75$ et un VBO entre l'InSb et le GaSb de 110 meV (les VBO GaAs/GaSb et InAs/GaSb sont ceux suggérés par Vurgaftman), la figure 4.9 est obtenue. Ce couple u/VBO optimisé n'a pas été présenté à la figure 4.8 mais donne les mêmes résultats que pour $u = 1$ à 1 meV près.

Seules les simulations pour $u = 0.75$ reproduisent le nombre de niveaux observables tel que montré à la figure 4.9. Kudrawiec et coll. (45) ne mentionnent pas d'incertitude sur les épaisseurs et les compositions d'indium et d'arsenic. Ils font référence à la composition d'indium de travaux précédents (47) et suppose que c'est la même pour le quaternaire. Il est donc possible de supposer une incertitude de 1% pour les compositions d'indium et d'arsenic. À partir des conclusions de la section 4.2 et en se référant au tableau 4.5, et en supposant une variation maximale de 1 nm dans l'épaisseur du puits, et de 1 % pour la composition d'indium et celle d'arsenic, des décalages de 30 meV sont à prévoir. Le décalage entre les simulations et les mesures expérimentales de la transition EHH1 est inférieur à 25 meV et les simulations donnent une énergie inférieure à celle mesurée. L'argument de puits triangulaires n'est pas défendable ici, puisque les énergies expérimen-

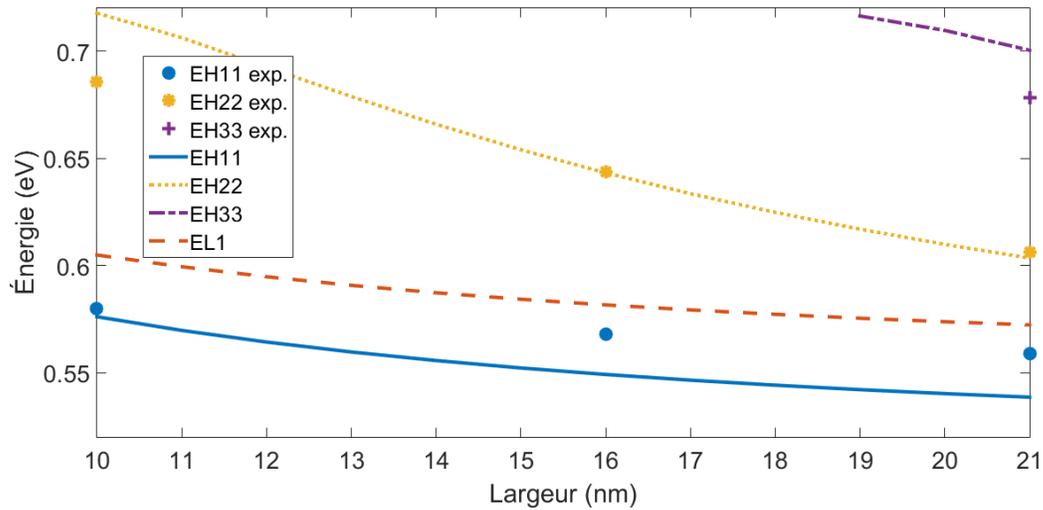


FIGURE 4.9 – Recombinaisons de puits quantiques d'In_{0.24}Ga_{0.76}As_{0.08}Sb_{0.92} de largeurs variables à 293 K simulées pour $u = 0.75$ et comparées aux résultats expérimentaux de Kudrawiec et coll. (45).

tales sont supérieures. La seule explication possible est que la composition d'arsenic soit sous-estimée, ce qui fait en sorte que l'énergie de bande interdite simulée est plus faible que celle observée. Somme toute, les décalages sont inférieurs à ceux attendus pour une variation de 1 % d'indium, d'arsenic et de 1 nm d'épaisseur.

Le nombre de niveaux observés et prédits est essentiel à la détermination de l'alignement de bande. D'ailleurs, Kudrawiec n'a identifié aucune recombinaison (directe ou indirecte) entre les électrons et les trous légers alors que son groupe identifiait une transition EL1 pour les puits sans arsenic (le graphique 4.9 montre la transition indirecte EL1 à titre indicatif). Aussi, alors que le décalage entre les niveaux simulés et ceux observés étaient sensiblement le même d'une épaisseur à l'autre pour le ternaire, les niveaux mesurés du quaternaire de 10 nm ont un comportement légèrement différent qui est inexplicable.

Les autres simulations ne sont pas montrées puisque pour les autres u présentés plus haut (et 0.35 qui a aussi été testé) il n'était pas possible de reproduire le nombre de niveaux

observés. Parfois il s'agit de niveaux électroniques non confinés, alors que d'autres il s'agit de niveaux de trous lourds qui ne le sont pas. D'ailleurs, $u = 0.75$ a été spécifiquement testé afin de permettre aux niveaux E2 et H2 d'exister simultanément. À $u = 0$, des niveaux trous légers sont aussi confinés et il y avait trop de recombinaisons simulées par rapport au nombre de signatures optiques. Dans tous les cas, il est possible d'associer un niveau indirect à un niveau observé, mais puisque ceux-ci ne le sont pas pour une autre épaisseur, cet exercice est futile. À la lumière de ces simulations, le cas pour $u = 0.75$ semble le plus convaincant puisque tous les niveaux confinés sont observés.

Afin d'observer l'effet global du choix de u sur les alignements de bande, des simulations ont été effectuées pour l'ensemble des compositions des matériaux contraints sur GaSb, sans effet de confinement et à température pièce et sont montrées aux figures 4.10 à 4.13. Les zones bleues, blanches et rouges représentent une recombinaison de type I, II et III respectivement, c'est-à-dire que l'électron et le trou de plus haute énergie se retrouvent dans l'alliage, que l'électron est dans l'alliage et que tous les trous sont dans le GaSb, et que l'électron qui est dans l'alliage a une énergie inférieure à celle des trous qui sont dans le GaSb.

Les prédictions du changement de type I à type II varient dramatiquement en fonction du paramètre u . Le tableau 4.7 montre la composition d'arsenic requise pour une composition d'indium de 24 % (composition qui a permis d'optimiser le modèle) à 293 K. À grand u , la courbure est appliquée majoritairement sur la bande de conduction, ce qui fait que celles de valence chutent rapidement en énergie avec l'incorporation d'arsenic, d'où la faible composition d'arsenic nécessaire pour faire changer le type de recombinaison. À faible u , ce sont les bandes de valence qui bénéficient de la courbure, ce qui atténue leur descente et conserve l'alignement de type I. De plus, lorsque le matériau devient contraint sous tension, la bande trous légers voit son énergie augmenter par la contrainte et persiste au dessus de celle du GaSb jusqu'à une très forte concentration d'arsenic.

D'un point de vue de croissance, tous ces matériaux sont réalisables sans grande li-

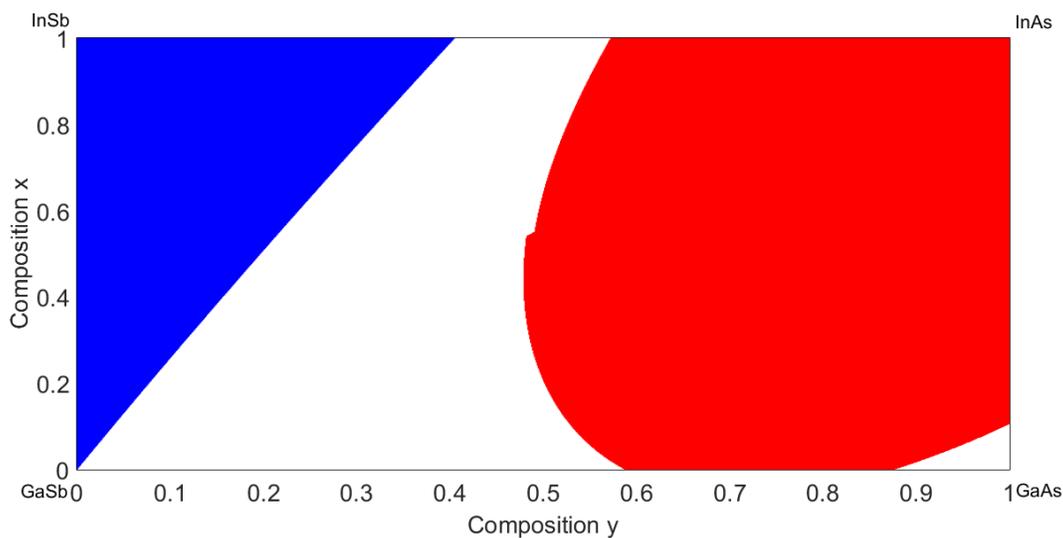


FIGURE 4.10 – Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 1$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III.

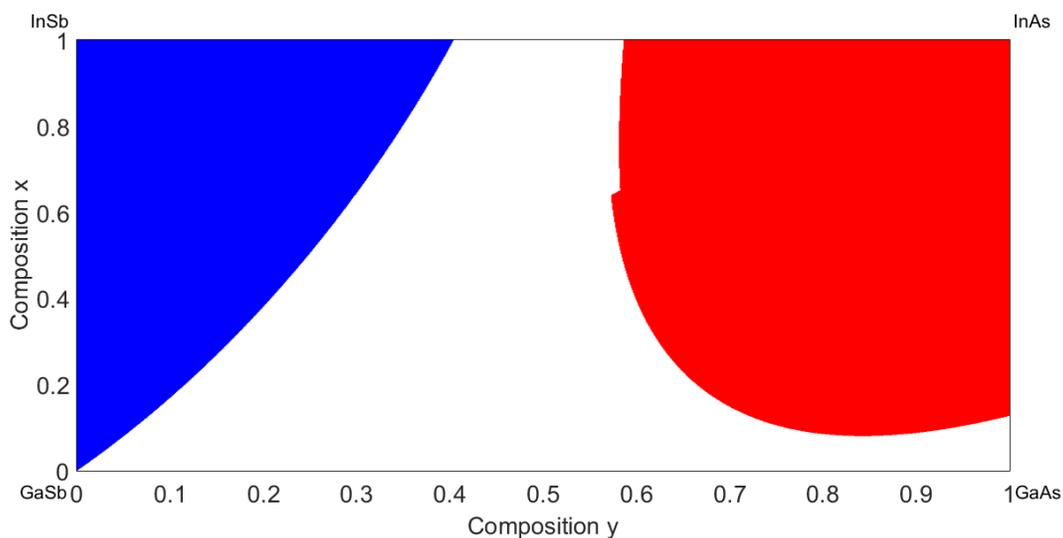


FIGURE 4.11 – Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 0.75$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III.

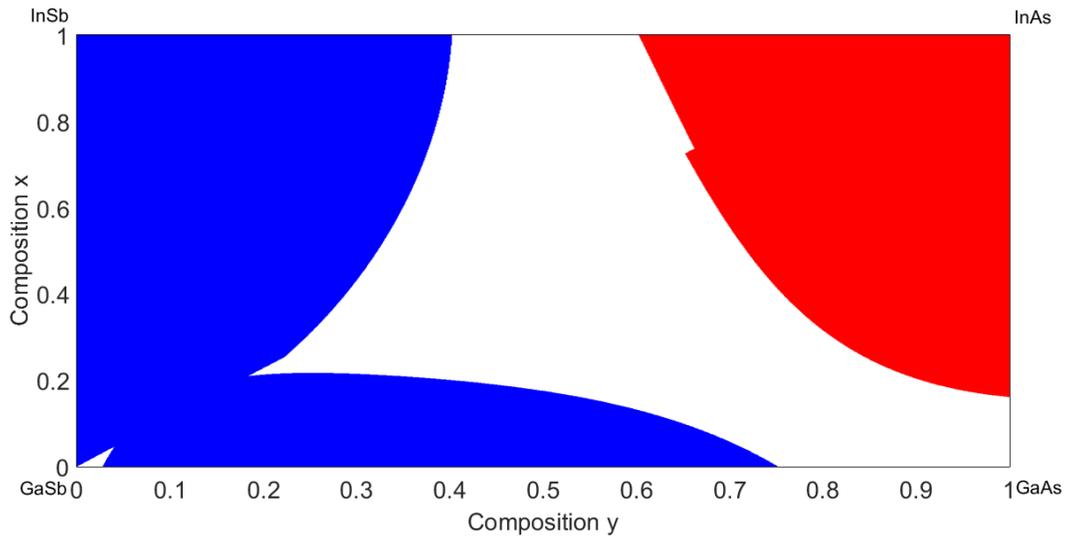


FIGURE 4.12 – Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 0.5$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III.

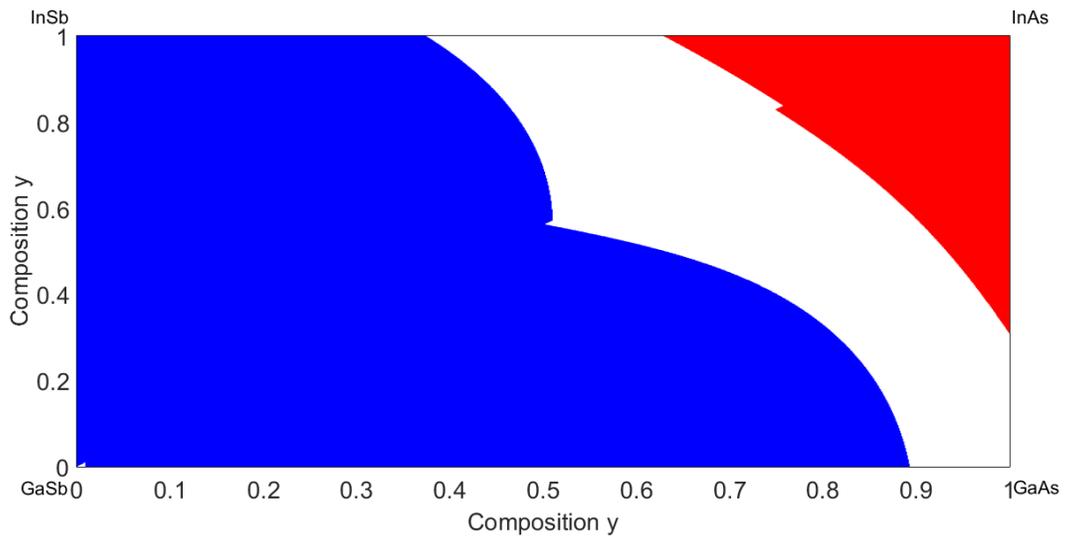


FIGURE 4.13 – Types de recombinaison d'un puits quantique contraint sans confinement d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 293 K pour $u = 0$ où les couleurs bleue, blanche et rouge sont associées à une recombinaison type I, type II et type III.

u	y_{293K} (%)	y_{10K} (%)
1	9	9
0.75	14	13
0.5	21	21
0	84	82

Tableau 4.7 – Compositions d'arsenic (y) nécessaires pour obtenir un accord entre les positions de la bande valence de plus haute énergie d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ contraint sans confinement sur GaSb et de la bande de valence (trous lourds pour $u = 1$, 0.75 et 0.5, trous légers pour $u = 0$) du GaSb à 293 et 10 K.

mitation d'épaisseur ou d'incorporation, à l'exception de celui associé à $u = 0$ qui serait fortement contraint en tension et nécessiterait une couche très mince. Aussi, tel que vu au chapitre 2, pour une composition d'indium de 24 %, l'énergie de bande interdite diminue rapidement avec l'incorporation d'arsenic. Ceci sera un problème lors de la caractérisation puisque l'excitation et la détection seront limitées par cette énergie. Selon les résultats obtenus plus haut, le paramètre u optimal semble se trouver entre 0.5 et 1, et selon le tableau 4.7 une concentration maximale d'arsenic de 21 % devrait être nécessaire pour aligner les bandes de valence du GaSb et de la couche active.

À très forte concentration d'arsenic et d'indium, l'alignement de type III se produit et serait exploitable pour les lasers à cascade dans une large gamme de longueurs d'onde (comme c'est déjà le cas pour le système InAs/GaSb). En modifiant le substrat, le modèle peut produire le même genre de prédictions pour les quaternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaAs, InAs ou InSb.

Puisque la température a un effet sur les bandes, l'alignement des bandes de valence a été simulé à 10 K et montre que cet effet est négligeable et que d'un point de vue expérimental, les incertitudes sur les compositions peuvent englober cette différence.

4.4 Les compositions d'indium et d'arsenic optimales pour observer la transition type I - type II

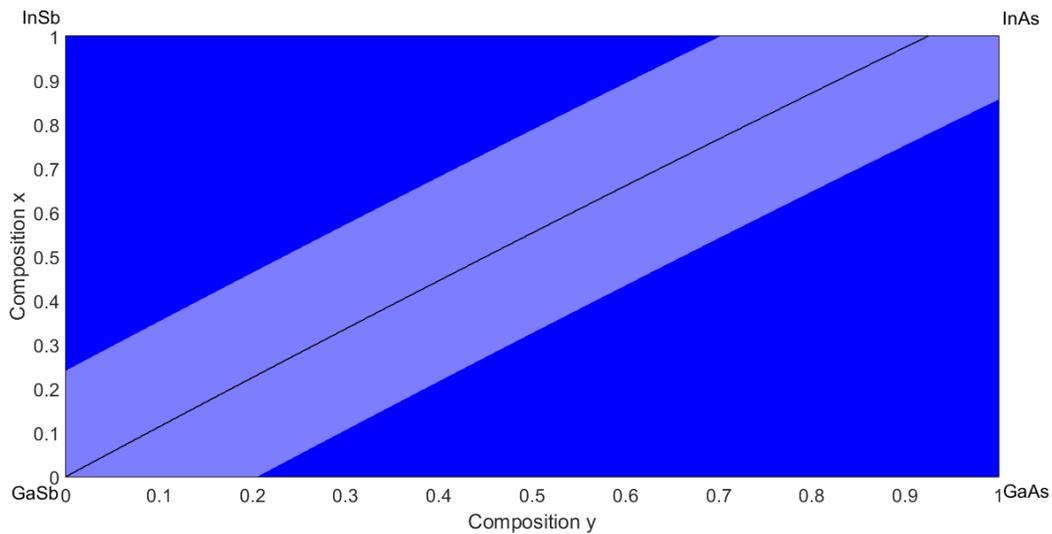


FIGURE 4.14 – Épaisseur critique inférieure à 27 nm en bleu foncé, supérieure à 27 nm en bleu pâle et accord de maille avec le GaSb en noir pour des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb à 0 K.

Selon ce modèle, la transition se produit pour toutes les compositions possibles d'indium. C'est donc dire que d'autres éléments vont limiter cette gamme permise. D'abord, d'un point de vue de structure, plus le paramètre de maille de l'alliage est différent de celui du GaSb, plus la structure sera contrainte et moins la couche pourra être épaisse et risquera de contenir des imperfections cristallines ou des inhomogénéités liées à l'incorporation. Les échantillons seront donc optimaux, selon ce critère, pour des concentrations où $y = 0.912x$ (les compositions d'indium et d'arsenic formant un alliage en accord de maille avec le GaSb). La figure 4.14 montre les compositions pour lesquelles la couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ atteindra relaxera en moins de 27 nm d'épaisseur (zone bleu foncée), en plus de 27 nm en bleu pâle et lorsque la couche est en accord de maille avec le GaSb en bleu (81). Selon la section précédente, le paramètre de courbure u optimal est de 0.75, ce qui signifie que la transition se produit à 293 K pour 24 % d'indium et 14 % d'arsenic.

Cette composition permettrait ainsi d'obtenir une couche contrainte assez épaisse (27 nm et moins) afin de fabriquer des puits quantiques. Aussi, en visant 24 % d'indium, il sera possible de comparer les résultats obtenus avec ceux de Kudrawiec et Motyka, mais aussi d'observer la transition si le paramètre u est entre 0.75 et 1 (composition d'arsenic entre 14 et 9 %), mais aussi s'il est entre 0.5 et 0.75 (composition d'arsenic entre 21 et 14 %). Pour cette composition d'indium, si le paramètre de courbure optimal est inférieur à 0.5, cette transition ne se produira qu'à très forte concentration d'arsenic (> 80 %) et ne sera pas observée. Toutefois le nombre de niveaux observables à 21 % d'arsenic pourrait être de six en raison des niveaux trous lourds et trous légers confinés si le puits est d'une vingtaine de nanomètres (EHH11, EHH22, EHH33, ELH11, ELH22, ELH33).

Malgré tout, la plus grande difficulté ne sera pas de nature structurale, mais énergétique, puisque la caractérisation sera optique. En effet, l'énergie des recombinaisons sondées devra idéalement se situer près ou au-dessus de 0.5 eV pour des raisons de détection et de sonde en laboratoire (réseaux et lampe blanche peu efficace ou intense au-dessus de cette longueur d'onde). Puisqu'un échantillon d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.21}\text{Sb}_{0.79}$ contraint a une énergie inférieure (0.432 eV) à température pièce. En confinant les porteurs dans un puits de 16 nm et en observant les transitions à basse température (100 K), il serait possible d'observer les transitions.

Aussi, il sera même possible d'observer les transitions indirectes EH1 jusqu'à des compositions de 24 % d'arsenic, en considérant $u=0.5$. Pour les cas où u serait supérieur, la transition se produira avant et il n'y aura aucun problème de détection. Enfin, le changement en température aura un effet négligeable sur la transition type I vers type II.

En somme, des puits quantiques de 16 nm d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0 \leq y \leq 0.21}\text{Sb}_{1-y}$ seront les échantillons les plus pertinents à fabriquer afin de s'assurer de sonder la transition type I vers type II à une température de 100 K ou inférieure. Pour cet alliage, les décalages énergétiques liés aux incertitudes de compositions et d'épaisseur sont présentés au tableau

4.8. Puisqu'à cette composition il y a alignement de la bande de valence du GaSb et de la bande trou lourd de l'alliage, les décalages sont principalement dus aux niveaux électroniques.

Largeur (nm)	10	16	21
$\Delta L = 1nm(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(8, 29)	(4, 15)	(2, 8)
$\Delta In = 1\%(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(6, 4)	(6, 5)	(6, 6)
$\Delta As = 1\%(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(10, 6)	(12, 10)	(12, 11)
$\Delta E_{total}(\Delta E_{EH11}, \Delta E_{EH22})$ (meV)	(24, 39)	(22, 30)	(20, 25)

Tableau 4.8 – Variations d'énergie des transitions EHH11 et EHH22 d'un puits quantique d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.21}\text{Sb}_{0.79}$ pour une variation de 1 nm d'épaisseur, 1 % d'indium, 1 % d'arsenic et totales à 100 K pour $u = 0.75$.

4.5 Conclusions

Il a été montré que le modèle présenté dans cette thèse permet de trouver le décalage de bande de valence entre l'InSb et le GaSb en fonction du paramètre u . Les simulations des niveaux confinés peuvent générer des décalages énergétiques pour les recombinaisons EHH1 et EHH2 en considérant une variation de largeur de 1 nm et de compositions d'arsenic et d'indium de 1 %. Ces décalages varient beaucoup en fonction de la composition d'arsenic : moins de 10 meV pour ces niveaux sans arsenic, moins de 30 meV pour 8 % d'arsenic et moins de 25 et 40 meV pour EHH1 et EHH2 à 21 % d'arsenic.

En considérant toutes les valeurs possibles du paramètre u , le décalage de bandes de valence InSb/GaSb passe de -120 meV à 180 meV, soit un peu plus que l'intervalle considéré par Vurgaftman, mais en n'utilisant qu'un modèle et qu'une série de trois échantillons à la même composition. En utilisant ces résultats dans le cas de puits quantiques d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}$ contraints sur GaSb, les valeurs optimales de u et du VBO InSb/-GaSb sont de 0.75 et 110 meV, cette dernière étant de 80 meV supérieure à la valeur sug-

gérée de Vurgaftman. Afin d'augmenter le nombre d'échantillons validant ces valeurs, il a été montré que des puits quantiques de 16 nm d' $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0 \leq y \leq 0.21}\text{Sb}_{1-y}$ contraints sur GaSb seront les plus pertinents à étudier puisqu'à ces compositions et cette épaisseur, plusieurs niveaux sont distinguables et la recombinaison de plus basse énergie peut être observée optiquement sans limitation de détection ou de sonde. Toutefois, les échantillons devront être refroidis afin de respecter ce second critère.

Ce modèle permet aussi de donner un aperçu rapide du type de recombinaison en fonction de toutes les compositions possibles, ce qui permet d'identifier les zones intéressantes en vue du développement de dispositifs. Il est, en plus, facilement adaptable à d'autres substrats et aux semi-conducteurs III-V de structure zinc-blende.

5 Incorporation d'indium et d'arsenic dans le GaSb

Ce chapitre traite, dans un premier temps, de la croissance de couches massives d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ de 150 à 300 nm et de la croissance de puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ à 20 et 30 % d'indium nominalement. À l'exception de quaternaires presque en accord de maille, tous les matériaux seront relaxés à 100 %, tels que mesurés par XRD. Puisque ces couches comportent plusieurs centaines de monocouches, les gradients de composition à l'interface représenteront une petite fraction du matériau. Par XRD, cette variation aura pour effet d'élargir légèrement les pics en les rendant asymétriques. Dans des conditions non optimales, les analyses montrent que le gradient de composition pourrait s'étendre sur une cinquantaine de monocouches à l'interface entre le composé et le GaSb. Minimiser les effets de gradient de composition aux interfaces sera important pour la croissance d'hétérostructures à confinement quantique et sera étudié plus loin dans ce chapitre. D'abord, seule l'incorporation à l'équilibre (lorsque la concentration dans la couche ne varie plus) sera étudiée.

La première étape d'optimisation de croissance consistait à fabriquer une couche de GaSb stoechiométrique et lisse, telle que mesurée *in situ* par RHEED. Ensuite, le rapport V/III, la température du substrat et le taux de croissance ont été variés afin d'obtenir une couche stoechiométrique et de mesurer un taux d'incorporation d'indium unitaire pour des couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. Les couches ont été caractérisées par XRD, par SEM et par RBS afin d'optimiser ces paramètres de croissance et de mesurer la composition d'indium. Ces paramètres optimaux de croissance ont été utilisés pour la croissance de couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ et celles-ci ont été mesurées par XRD, RBS et TEM afin de mesurer l'incorporation d'arsenic et corroborer l'hypothèse que l'indium s'incorporait autant dans le ternaire que dans le quaternaire. Il a été observé que l'incorporation d'arsenic est fortement dépendante du rapport V/III.

5.1 Couche tampon de GaSb

Tel que mentionné au chapitre 1, il est difficile d'obtenir du GaSb non dopé puisque les défauts liés aux sites vacants et aux antisites de gallium restent très présents (59). Bien que les substrats ne soient pas obtenus par MBE, les mêmes problèmes de mobilité et de diffusion de ces défauts pourront être présents lors de la croissance. D'ailleurs, le RHEED est insensible à ces défauts, ce qui rend le diagnostic *in situ* impossible.

Dans un premier temps, le critère de croissance fut de produire une couche donnant une figure RHEED de haute qualité (un patron circulaire, tel que mentionné à la section 3.1.3) afin de pouvoir faire croître des alliages sur une interface lisse. Pour une croissance à 515 °C, un taux de croissance entre 0.27 et 0.55 MC/s et un rapport $\frac{V}{III} \geq 3.3$, la reconstruction de surface (1x3) est atteinte et a été montrée au chapitre 3 à la figure 3.4. Un rapport V/III de 3.2 résulte en une croissance rugueuse qui laisse un aspect blanchâtre à l'échantillon. En augmentant à 3.3, la rugosité disparaît en une trentaine de monocouches. Dans ces conditions, la couche tampon de GaSb est donc d'assez bonne qualité, sans rugosité apparente au RHEED pour permettre la croissance d'alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

5.2 Optimisation des conditions de croissance d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ sur GaSb

Les premiers échantillons d' InGaSb fabriqués ont permis d'observer les effets de la température et du rapport V/III sur l'incorporation d'indium (le tableau 5.1 montre les différents paramètres de croissance des échantillons fabriqués dans le but d'optimiser ces paramètres). Il a été vu à la section 1.2.3, que l'indium ségrège sur la surface d' InGaAs , mais qu'une fois l'épaisseur d'équilibre d'indium en surface atteinte, la composition d'indium nominale est atteinte dans la couche pour une température de substrat, un taux de croissance et un rapport V/III permettant d'obtenir une couche de bonne qualité (67). À

Échantillon	x_{nom} (%)	x_{XRD} (%)	T ($^{\circ}\text{C}$)	τ (MC/s)	$\frac{V}{III}$
InGaSb08B	17.1 ± 0.6	1 - 2	460	1.44 ± 0.05	2.9 ± 0.1
InGaSb08C	17.1 ± 0.6	2 - 4	480	1.44 ± 0.05	2.9 ± 0.1
InGaSb08D	17.1 ± 0.6	3 - 6	440	1.44 ± 0.05	2.9 ± 0.1
InGaSb08F	17.1 ± 0.6	19.5 ± 0.1	460	1.44 ± 0.05	3.8 ± 0.2
InGaSb08G	17.1 ± 0.6	19.6 ± 0.1	460	0.43 ± 0.01	3.8 ± 0.2
InGaSb08H	17.1 ± 0.6	19.6 ± 0.1	460	0.43 ± 0.01	4.5 ± 0.2

Tableau 5.1 – Échantillons d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ et leurs compositions nominales ($\frac{In}{In+Ga}$) et déterminées par XRD, la température du substrat, le taux de croissance et le rapport V/III.

la lumière de ces résultats, il est donc normal de s'attendre à une incorporation d'indium linéaire en fonction du rapport de flux $\frac{In}{In+Ga}$ dont la pente est unitaire pour une couche stoechiométrique.

5.2.1 L'effet de la température du substrat



FIGURE 5.1 – Figure de diffraction RHEED lors de la croissance de l'échantillon InGaSb08B.

Au chapitre 1, il a été vu que la température du substrat ne jouait aucun rôle sur l'incorporation d'indium pour un alliage massif d' InGaSb (34), mais que la rugosité et la densité de dislocations diminuent en augmentant la température entre 440 et 540 $^{\circ}\text{C}$.

Toutefois, une recherche des différents travaux a permis de trouver la température la plus courante. Johnson et coll. font la croissance à 390 °C d'un système InAs/InGaSb (100), alors que le groupe de Donati (81) utilise une température de 490 °C. Ce groupe affirme que la croissance de GaSb se fait à 570 °C, ce qui est considérablement élevé puisque la majorité des croissances de ce binaire se font entre 500 et 525 °C. Enfin, des températures modérées de 420 °C (101), ou de 450 °C (47) ont aussi été utilisées. À la lumière de ces résultats, trois échantillons ont été fabriqués à 440, 460 et 480 °C. La caractérisation RHEED *in situ* de l'échantillon InGaSb08B est montrée à la figure 5.1 et le patron de diffraction est marqué par une rugosité de surface. Les échantillons C et D montraient aussi ce patron 3D.

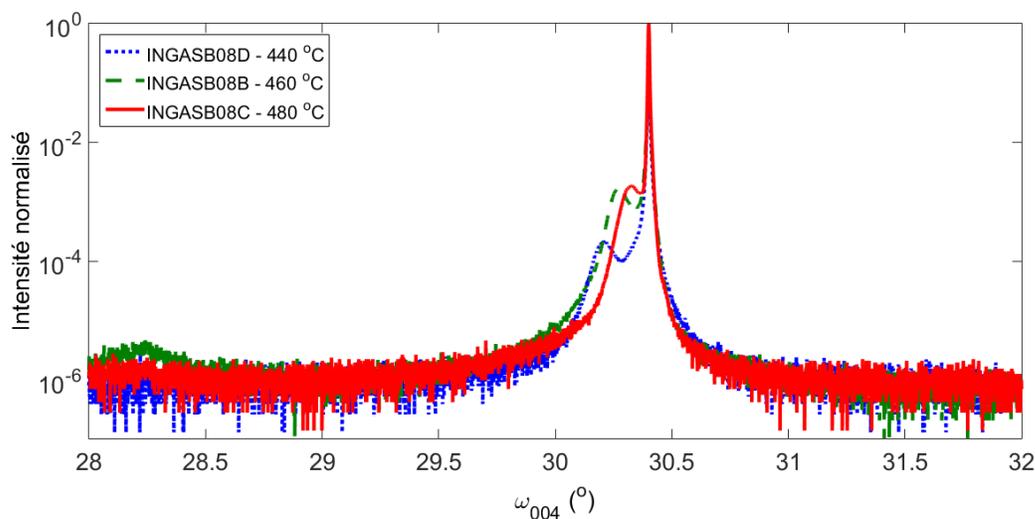


FIGURE 5.2 – Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 0 0 4 d'échantillons massifs d'InGaSb fabriqués à différentes températures. Tous les échantillons ont été fabriqués à un taux de croissance de 1.44 MC/s, un rapport $\frac{V}{III}$ de 2.9 et une composition nominale $\frac{In}{In+Ga}$ de 17.1 %

La caractérisation par rayons X de ces trois échantillons de même épaisseur (nominale 260 nm), même taux de croissance (1.44 MC/s) et de même rapport V/III (2.9) est montrée à la figure 5.2. À priori, le choix d'un rapport plus faible que pour le GaSb venait du fait que la température est inférieure, et donc que l'antimoine n'a pas

besoin d'être autant compensé, et que l'InSb demande un faible rapport V/III pour une croissance optimale (102). Le pic du GaSb est flagrant près de 30.4° et le second pic en amplitude est celui associé à l'InGaSb. Il s'agit d'une mesure d'un plan symétrique, ce qui fait que la relaxation n'est pas connue. Toutefois, la position angulaire de l'échantillon D correspond à une composition d'indium de 6 % si la couche est relaxée, ou de 3 % si celle-ci est contrainte. En ce qui concerne les échantillons B et C, les positions angulaires suggèrent une incorporation encore plus faible. Le pic de faible intensité observable près de 28° pour l'échantillon B correspond à celui du plan 0 0 4 de l'InSb. La température du substrat a été augmentée, pour cet échantillon, à la fin de la croissance afin de faire évaporer l'indium de surface. Toutefois, la température de fusion de l'InSb (527°C) a été dépassée et pourrait avoir affecté la structure cristalline de la couche, particulièrement en surface. Les plans asymétriques n'ont pas été mesurés puisque la composition nominale souhaitée était de $17.1 \pm 0.6\%$ d'indium, ce qui montre qu'il y a un problème majeur avec ces échantillons qui ne semble pas être en lien avec la température. La température de 460°C sera celle qui sera utilisée pour tester les autres paramètres de croissance puisque l'échantillon InGaSb08B montre un pic intense du ternaire et une composition plus élevée que l'échantillon InGaSb08C. Cette température sera aussi utilisée pour la croissance d'InGaAsSb puisque la croissance d'InGaAs se fait entre 425 et 520°C (67).

5.2.2 L'effet du rapport V/III

Puisque la température ne semblait pas le problème majeur lié au manque d'incorporation (la gamme de 440 à 480° couvrant la majorité des températures utilisées par différents groupes de recherche), l'échantillon INGASB08B a été observé par SEM et montre de graves problèmes de structures tel que montré à la figure 5.3. En plusieurs endroits, il semble y avoir un arrêt de la croissance, ce qui mène la formation de crevasses et une croissance en périphérie : la structure cristalline cubique n'est plus continue et homogène dans les trois directions et semble montrer l'arrêt d'une croissance par marche.

La combinaison de la profondeur des crevasses et de la hauteur des structures en surface est de l'ordre de l'épaisseur nominale. Puisqu'il y a eu formation d'InSb en surface et que l'indium a tendance à ségréguer, la formation de crevasses peut s'expliquer par une agglomération de gallium au fond de celles-ci. Cette dernière bloque la croissance de l'InGaSb au-dessus d'elle causée par le manque d'éléments V.

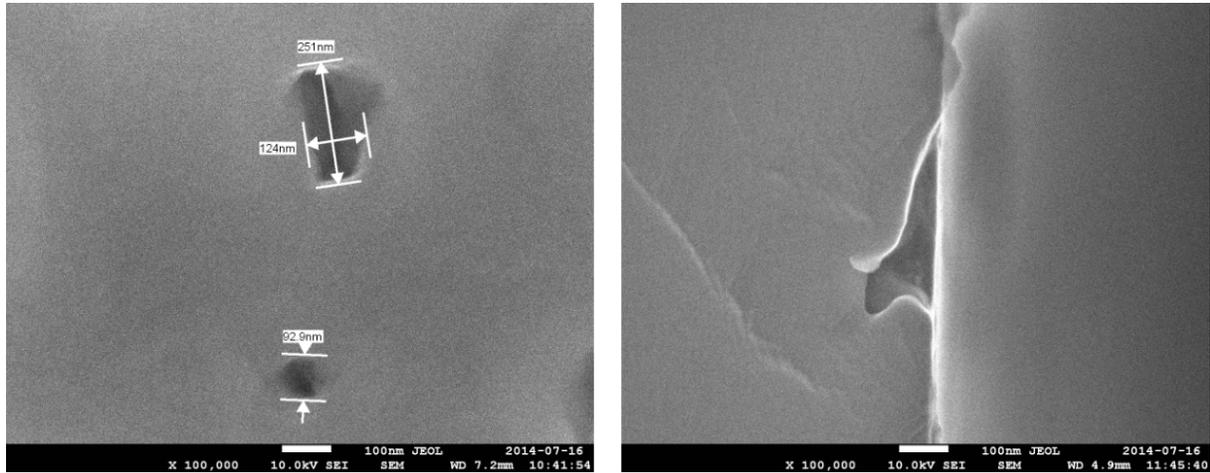


FIGURE 5.3 – Image SEM vue de haut à gauche et vue de côté à droite de la surface de l'échantillon INGASB08B.

La prochaine série d'échantillons a été faite par modification du rapport V/III en le faisant passer de 2.9 à 3.8 puis à 4.6, tout en gardant la température de 460 °C et le taux de croissance de 1.44 MC/s constants. Le patron de diffraction RHEED s'est grandement amélioré suite à ce changement de paramètre tel que le montre la figure 5.4. L'arc de cercle est bien visible, mais il n'est pas possible de voir les points secondaires montrant la reconstruction de surface comme c'était le cas pour la couche tampon. Cette figure RHEED est assez caractéristique des patrons observés lors de la croissance d'échantillons massifs.

Les mesures XRD de la figure 5.5 montrent bien qu'en augmentant la quantité d'antimoine, l'incorporation dépasse légèrement la valeur nominale de 17.1 ± 0.6 % d'indium pour atteindre 19.6 ± 0.1 % (les échantillons G et H sont complètement relaxés). De plus,

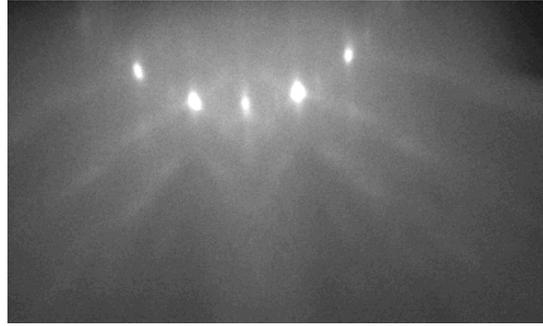


FIGURE 5.4 – Figure de diffraction RHEED lors de la croissance de l'échantillon In-GaSb08H .

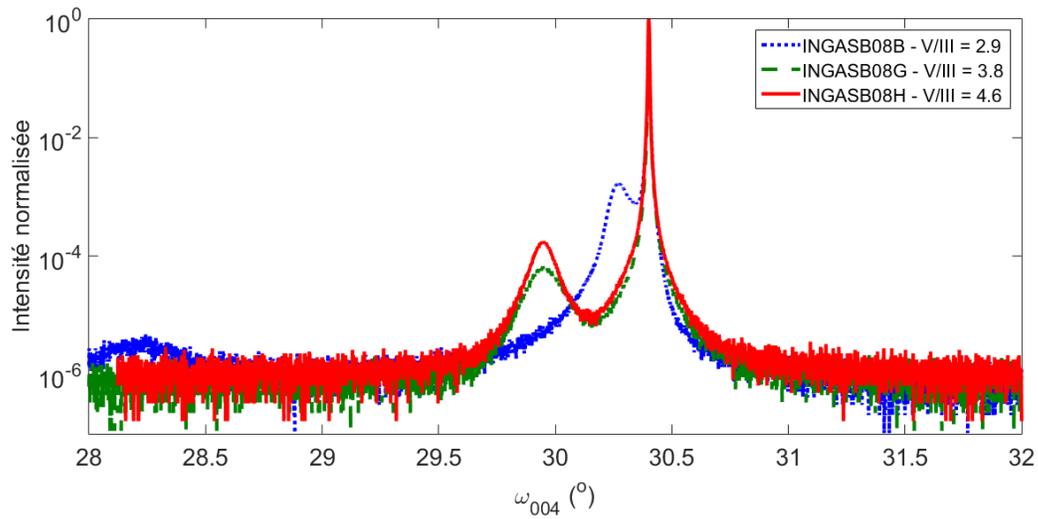


FIGURE 5.5 – Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 0 0 4 d'échantillons massifs d' InGaSb fabriqués à différents rapports de flux d'éléments V/III. Tous les échantillons ont été fabriqués à une température de croissance de 460° , une composition nominale $\frac{\text{In}}{\text{In}+\text{Ga}}$ de 17.1 % et un taux de croissance de 1.44 MC/s pour l'échantillon B et 0.34 MC/s pour les échantillons G et H.

un rapport de 4.6 offre un pic plus intense et plus étroit et sera la valeur utilisée pour les autres croissances. Le principal problème en augmentant le rapport V/III est que l'antimoine se consomme très rapidement dans la cellule et qu'il est constamment nécessaire de recalibrer les flux.

5.2.3 L'effet du taux de croissance

Au chapitre 3, il a été mentionné que toutes les températures des cellules ont dû être diminuées pour préserver l'antimoine. Pour cette raison, le taux de croissance a été abaissé de 1.44 à 0.34 MC/s en réduisant les flux des éléments III. La figure 5.6 montre que la réduction du taux de croissance ne modifie pas l'incorporation et affine faiblement le pic d'InGaSb pour une même épaisseur nominale.

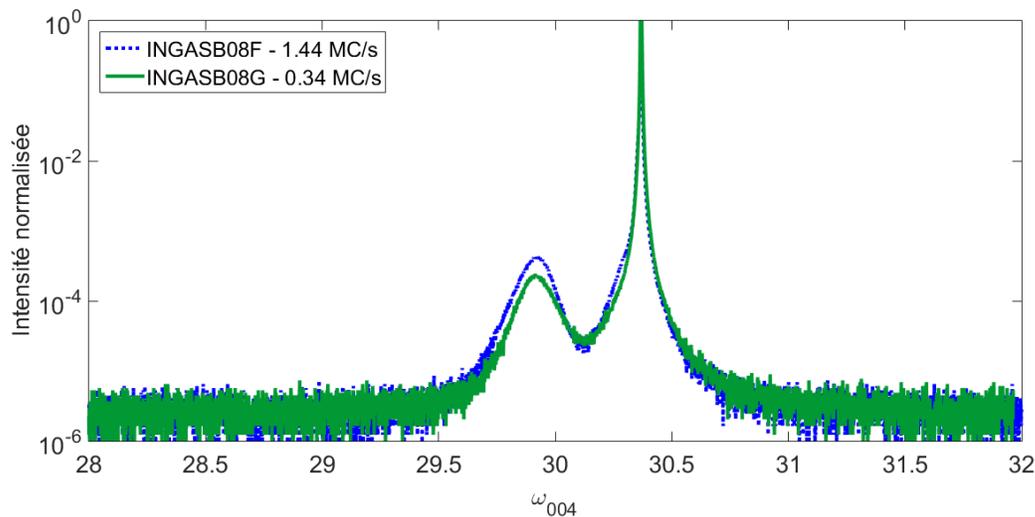


FIGURE 5.6 – Balayages $\omega - 2\theta$ du plan 0 0 4 d'échantillons massifs d'InGaSb fabriqués à différents taux de croissance. La température du substrat est de 460 °C, un rapport $\frac{V}{III}$ de 3.8 et une composition nominale $\frac{In}{In+Ga}$ de 17.1 %.

Aussi, un plus faible taux de croissance diminue aussi la largeur du pic de GaSb à plus basse intensité. La contribution qui élargit celui à plus fort taux de croissance pourrait

être due à la couche tampon. La cinétique de croissance plus lente permet aux atomes de mieux se positionner dans le réseau cristallin.

5.3 L'incorporation d'indium en fonction du rapport de flux d'éléments III

Échantillon	x_{nom} (%)	x_{XRD} (%)	x_{RBS} (%)	τ (MC/s)	$\frac{V}{III}$
InGaSb08H	17.1 ± 0.6	19.6 ± 0.1	15 ± 1	0.34 ± 0.01	4.6 ± 0.2
InGaSb08I	48 ± 1	46.6 ± 0.3	44 ± 1	0.51 ± 0.02	4.4 ± 0.1
InGaSb09	40.0 ± 0.9	37.0 ± 0.4	-	0.43 ± 0.02	4.6 ± 0.2
InGaSb10	30.4 ± 0.8	30.0 ± 0.3	-	0.39 ± 0.02	5.3 ± 0.3
InGaSb11	13.4 ± 0.5	13.2 ± 0.1	-	0.32 ± 0.01	4.4 ± 0.1
InGaSb260*	26.4 ± 0.8	24.2 ± 0.2	-	0.36 ± 0.01	5.0 ± 0.3
InGaSb280	28.5 ± 0.9	25.4 ± 0.1	-	0.37 ± 0.01	5.0 ± 0.3
InGaSb280b*	28 ± 1	25.7 ± 0.1	-	0.37 ± 0.01	4.5 ± 0.2
InGaSb200*	19.7 ± 0.8	19.3 ± 0.1	-	0.34 ± 0.01	4.5 ± 0.2

Tableau 5.2 – Échantillons d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ et leurs compositions nominales ($\frac{In}{In+Ga}$) et déterminées par XRD et RBS, le taux de croissance et le rapport V/III. L'astérisque montre qu'un ou des puits quantiques ont aussi été fabriqués en se basant sur cet échantillon massif et toutes les croissances ont été faites à 460 °C.

En gardant le taux de croissance égal ou inférieur à ≈ 0.5 MC/s et en modifiant le rapport $\frac{In}{In+Ga}$ (en augmentant le flux d'indium), la relation entre l'incorporation d'indium dans la couche massive et le rapport des flux d'éléments III est montrée à la figure 5.7. Les caractéristiques des échantillons sont présentées au tableau 5.2. Deux jauges ioniques ont été utilisées puisque celle d'origine (Jauge 1) n'était plus disponible. Une similaire a été utilisée et n'a pas eu d'effet dramatique sur les mesures de pression. Toutefois, la composition est systématiquement inférieure au rapport de flux nominal pour la deuxième

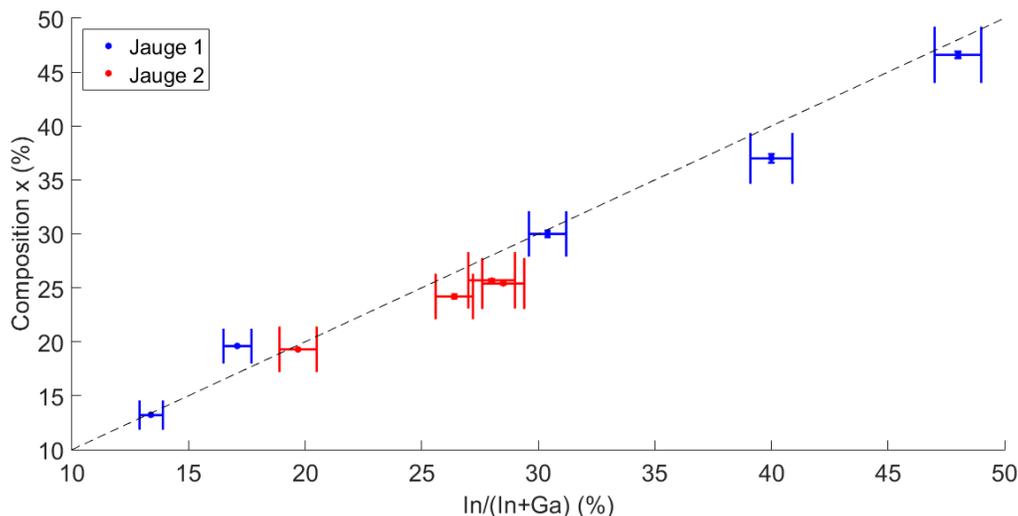


FIGURE 5.7 – Composition x d'indium d'une couche massive d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ déterminée par XRD en fonction du rapport de flux d'éléments III mesurés par une jauge ionique.

jauge. L'installation de cette jauge demande une soudure à froid sur des contacts larges d'environ 3 mm. Le filament étant de diamètre inférieur au millimètre, il est fort probable que l'orientation des filaments 1 et 2 soit légèrement différente, ce qui peut expliquer un léger décalage d'une jauge à l'autre. Toutefois, tel qu'attendu, l'indium colle à 100 % ce qui permet de lier le rapport de flux à la composition d'indium dans la couche. Lorsqu'une concentration d'indium voudra être atteinte, un ternaire sera fabriqué, puis mesuré par XRD pour en connaître la concentration. S'il y a des modifications à faire, elles seront faites de manière linéaire sur le rapport de flux pour obtenir la valeur désirée de composition. Ce rapport sera gardé identique lors de la croissance de quaternaires, en supposant que la même composition d'indium sera obtenue en présence d'arsenic. Toutes les mesures XRD pour des plans asymétriques ont révélées une relaxation de 100 %. Un exemple de ces mesures a été présenté à la section 3.2.

Les valeurs d'indium obtenues par XRD ont été utilisées pour simuler des courbes RBS et les comparer aux mesures faites sur les échantillons InGaSb08H et InGaSb08I . Ces valeurs ont par la suite été modifiée afin d'améliorer l'accord entre les mesures et

la simulation (l'accord stoechiométrique de 50 % d'éléments III et 50 % d'éléments V a été exigé). La figure 5.8 utilise une valeur de 15 ± 1 % afin de rendre compte de ces résultats, alors que la figure 5.9 montre un excellent accord entre les mesures RBS et la simulation qui utilise une concentration de 44 ± 1 % pour l'échantillon InGaSb08I (les valeurs de compositions nominale, XRD et RBS se trouvent au tableau 5.2 pour ces deux échantillons). Il est à noter que la seconde figure est marquée par une intensité mesurée beaucoup plus forte que celle de la première, il s'agit simplement d'une différence de temps d'acquisition.

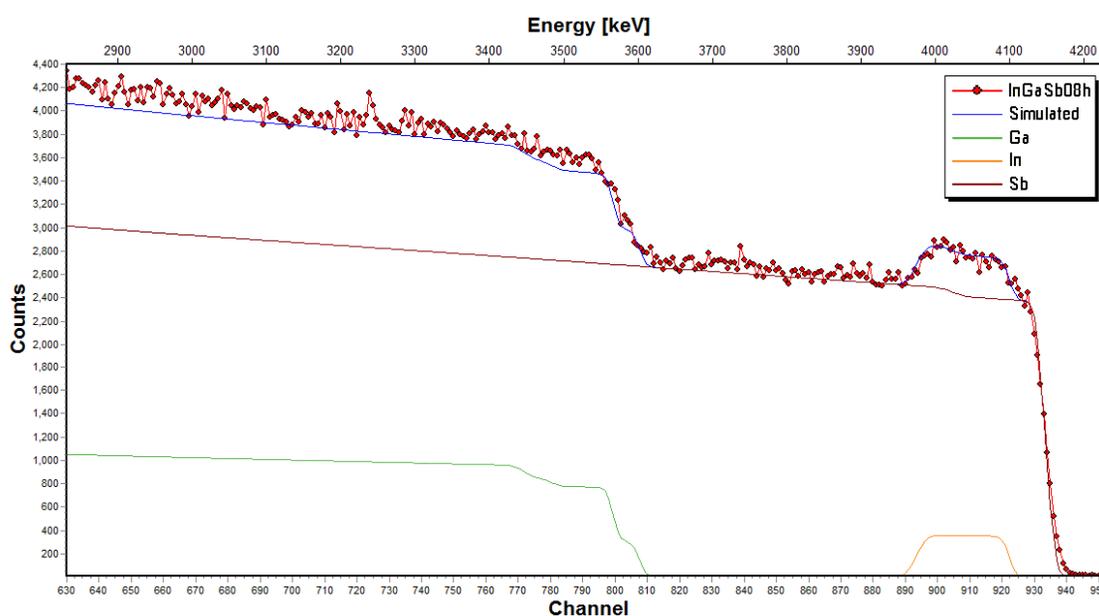


FIGURE 5.8 – Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaSb08H composé de 15 ± 1 % d'indium.

Il est possible que le mélange ne soit pas stoechiométrique et qu'il y ait un surplus de gallium, au détriment de l'antimoine, ce qui diminuerait la composition d'indium de manière relative. En laissant le programme de simulation paramétrer les courbes, il suggère systématiquement une composition d'environ 48 % d'antimoine dans l'alliage. En supposant que le gallium soit surreprésenté de un pour cent, par exemple, ceci signifie que sur 100 atomes, il y a une interstitiel de gallium ou une lacune d'antimoine qui puisse donner

lieu à un antisite de gallium. Le premier cas dilaterait la structure, alors que le second la comprimerait. L'effet combiné des deux pourrait, théoriquement, passer inaperçu par mesure XRD puisque cette technique ne sonde que le paramètre de maille. La densité volumique du GaSb est de l'ordre de 10^{22} atomes/cm³, ce qui signifie que la présence supplémentaire de 1 % de gallium donnerait une concentration de 10^{20} défauts/cm³. Cette avenue pourrait être réaliste pour une fraction de pourcentage, mais n'explique pas un décalage de 2 à 4 % dans la composition d'indium.

En considérant une mauvaise évaluation d'indium par mesure XRD, une variation de 2 % d'indium décale l'angle de Bragg de 0.024 °, soit 24 fois le pas de mesure de 0.001 °. L'incertitude statistique liée à l'évaluation de la composition est de l'ordre de 0.1 à 1 %. Une telle différence de composition serait évidente sur les mesures, ce qui semble montrer qu'utiliser les valeurs obtenues par XRD, couplées à leur incertitude est raisonnable.

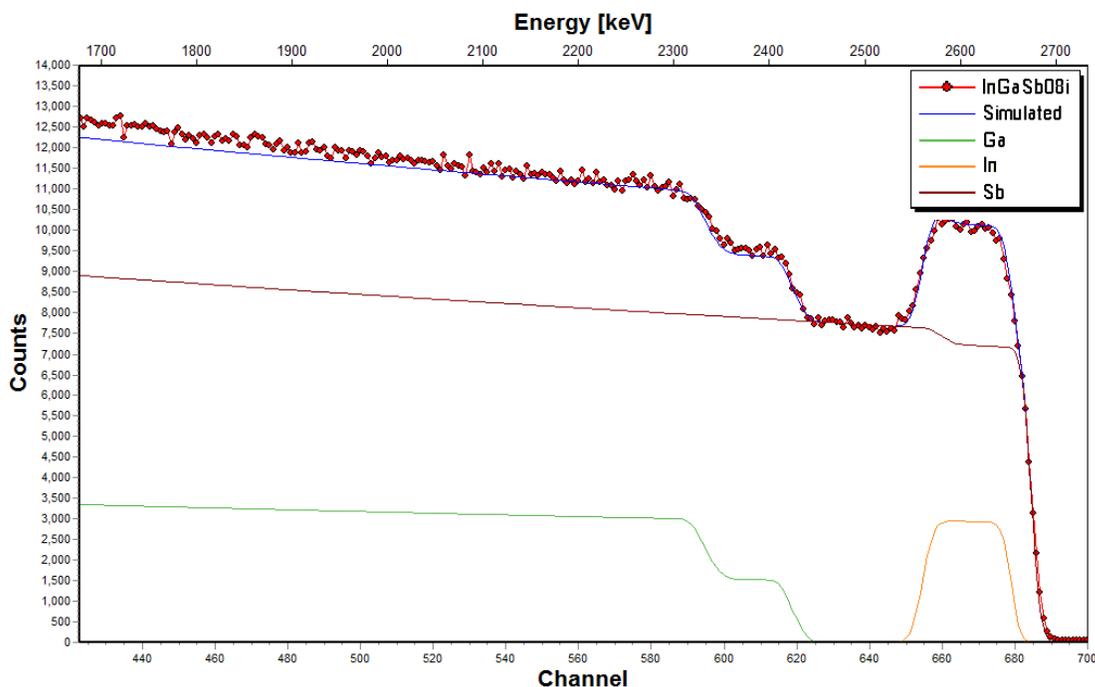


FIGURE 5.9 – Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaSb08I composé de 44 ± 1 % d'indium.

5.4 L'incorporation d'arsenic en fonction du rapport V/III

Échantillon	x_{nom} (%)	x_{XRD} (%)	y_{nom} (%)	y_{XRD} (%)	$\frac{V}{III}$
InGaAsSb01	17.1 ± 0.6	19.6 ± 0.1	28.0 ± 0.6	0.3 ± 0.6	4.6 ± 0.1
InGaAsSb03	17.1 ± 0.6	19.6 ± 0.1	64.1 ± 0.5	24.6 ± 0.6	4.8 ± 0.1
InGaAsSb2835d	29 ± 1	25.7 ± 0.1	35.4 ± 0.7	26.7 ± 0.1	3.5 ± 0.1
InGaAsSb2835g*	28 ± 1	26 ± 1	35.0 ± 0.7	21 ± 1	3.6 ± 0.1
InGaAsSb2835b*	26 ± 1	25 ± 1	35.9 ± 0.7	15 ± 1	3.8 ± 0.1
InGaAsSb2835f*	28 ± 1	26 ± 1	35.0 ± 0.7	8 ± 1	3.9 ± 0.1
InGaAsSb2835e*	29 ± 1	26 ± 1	35.2 ± 0.6	1 ± 1	4.0 ± 0.1
InGaAsSb2835c*	26 ± 1	25 ± 1	35.0 ± 0.6	0 ± 1	4.3 ± 0.1
InGaAsSb2835	28.5 ± 0.9	25.4 ± 0.1	39.0 ± 0.5	0 ± 0.1	4.8 ± 0.1
InGaAsSb2850b	28.5 ± 0.9	25.4 ± 0.1	51.5 ± 0.6	38.0 ± 0.9	3.4 ± 0.1
InGaAsSb2850c	27.3 ± 0.8	25 ± 1	52.6 ± 0.6	32 ± 1	3.5 ± 0.1
InGaAsSb2850d	27.3 ± 0.8	25 ± 1	50.6 ± 0.6	25 ± 1	3.9 ± 0.1
InGaAsSb2850e	28.8 ± 0.9	25.4 ± 0.9	50.7 ± 0.5	15.8 ± 0.9	4.5 ± 0.1
InGaAsSb2850f*	28.8 ± 0.9	25.4 ± 0.9	50.9 ± 0.4	13.3 ± 0.9	4.8 ± 0.1
InGaAsSb2850	28.5 ± 0.9	25.4 ± 0.1	50.7 ± 0.4	2.7 ± 0.1	5.1 ± 0.1
InGaAsSb2050b	19.8 ± 0.7	19.3 ± 0.1	50.5 ± 0.8	46.9 ± 0.7	3.2 ± 0.1
InGaAsSb2050d	20.4 ± 0.8	19.3 ± 0.1	51 ± 1	43.8 ± 0.8	3.5 ± 0.1
InGaAsSb2050c	20.4 ± 0.8	19.3 ± 0.1	51.0 ± 0.9	37.3 ± 0.8	4.0 ± 0.1
InGaAsSb2050a	19.8 ± 0.7	19.3 ± 0.1	51.2 ± 0.5	13.9 ± 0.7	4.6 ± 0.1

Tableau 5.3 – Échantillons d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ et leurs compositions nominales ($\frac{\text{In}}{\text{In}+\text{Ga}}$ et $\frac{\text{As}}{\text{As}+\text{Sb}}$) et déterminées par XRD et le rapport V/III. L'astérisque montre qu'un ou des puits quantiques ont aussi été fabriqués en se basant sur cet échantillon massif.

Les quaternaires ont été faits à 460 °C, à un taux de croissance du GaSb de 0.27 MC/s. Les compositions et les rapports V/III sont indiqués au tableau 5.3. D'un point

de vue de structure cristalline, l'accord de maille du quaternaire sur GaSb est donné par $y = 0.921x$, ce qui signifie qu'il existe une très grande variété de couples (x, y) ayant le même paramètre de maille. Par XRD, seul le paramètre de maille est sondé et donc, sans information sur x ou y , il n'est pas possible de trouver les deux compositions. Pour un ratio donné $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$, l'incorporation d'indium est supposé constante pour les ternaires et les quaternaires puisque le coefficient de collage est unitaire pour les éléments III. Afin de corroborer cette hypothèse, des mesures RBS ont été effectuées sur les échantillons InGaAsSb01 et InGaAsSb03 et sont montrées aux figures 5.10 et 5.11.

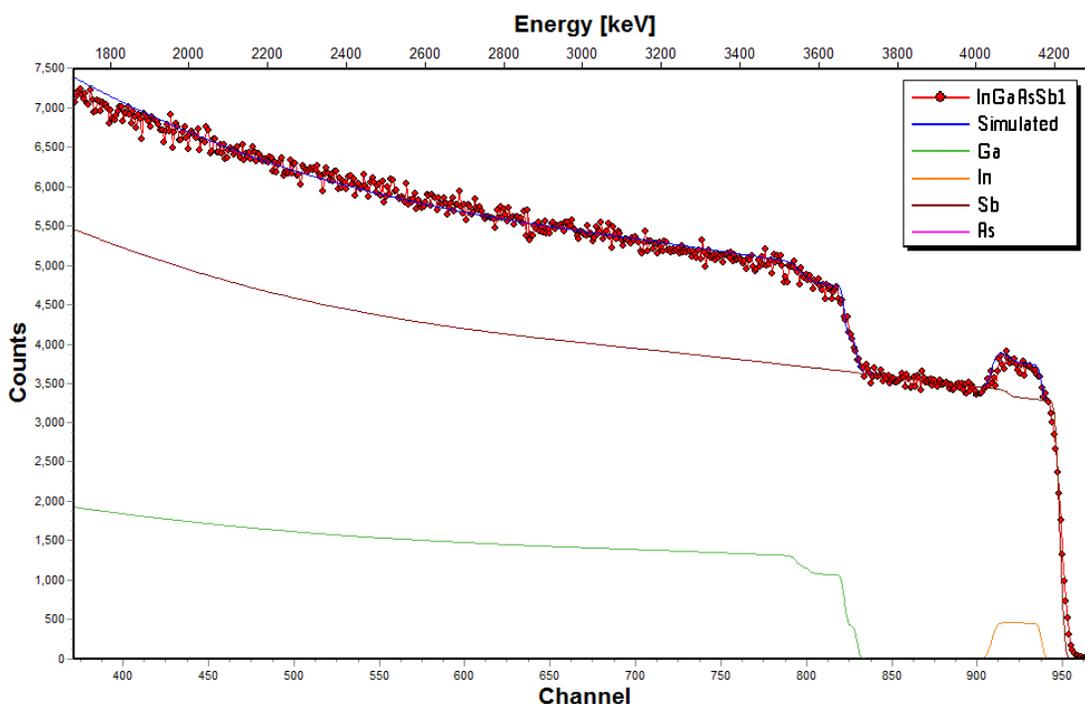


FIGURE 5.10 – Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaAsSb01 composé de 15 ± 1 % d'indium et de 0.3 ± 1 % d'arsenic.

Comme c'était le cas pour les ternaires, lorsque la composition d'indium mesurée par XRD est utilisée pour simuler les mesures RBS, l'intensité est supérieure aux données expérimentales où il y a une contribution de l'indium. Encore une fois, la valeur de 15 ± 1 % d'indium correspond mieux aux mesures que celle déterminée par XRD (le comparatif

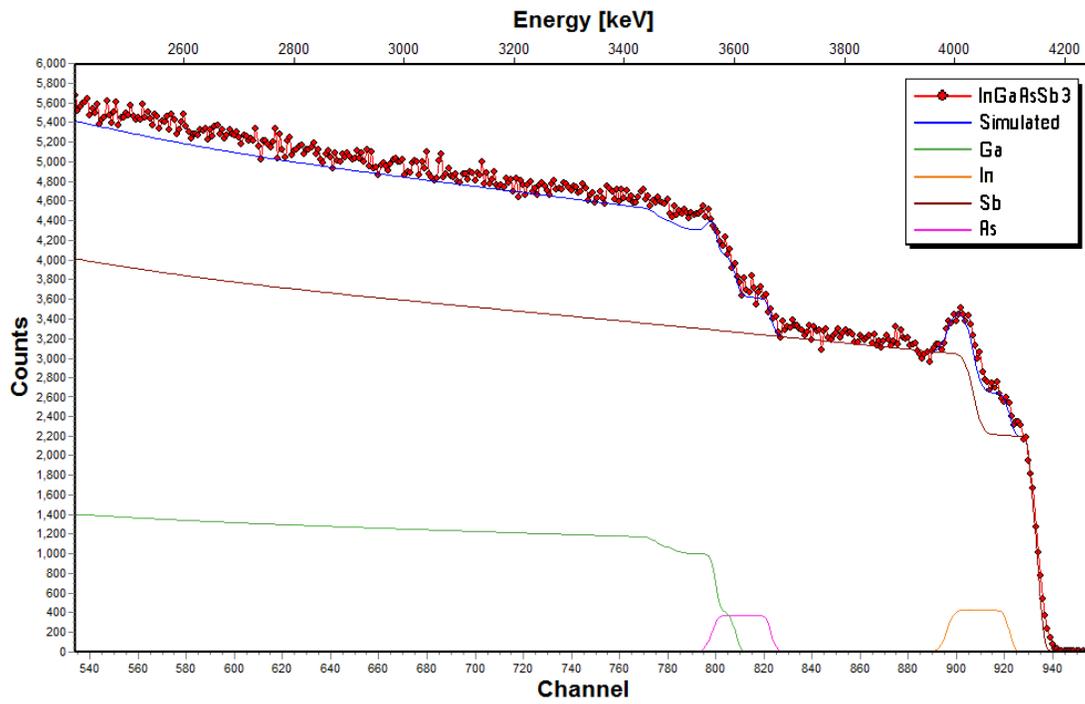


FIGURE 5.11 – Mesure RBS et simulation de l'échantillon InGaAsSb_{0.3} composé de 15 ± 1 % d'indium et de 28 ± 1 % d'arsenic.

des valeurs de compositions nominales, XRD et RBS se trouvent au tableau 5.4). Par la figure 5.10, il est clair qu'il n'y a pratiquement pas d'arsenic, et donc que l'incorporation d'indium n'est pas influencée, à l'équilibre, par la présence d'arsenic. Toutefois, l'accord entre les mesures et les simulations augmente lorsque la composition d'arsenic de 28 ± 1 % est utilisée plutôt que de celle déterminée par XRD.

Échantillon	InGaAsSb01	InGaAsSb03
x_{nom} (%)	17.1 ± 0.6	17.1 ± 0.6
x_{XRD} (%)	19.6 ± 0.1	19.6 ± 0.1
x_{RBS} (%)	15 ± 1	15 ± 1
y_{nom} (%)	28.0 ± 0.6	64.1 ± 0.5
y_{XRD} (%)	0.3 ± 0.6	24.6 ± 0.6
y_{RBS} (%)	0 ± 1	28 ± 1

Tableau 5.4 – Compositions nominales et déterminées par XRD et RBS des échantillons InGaAsSb01 et InGaAsSb03.

C'est suite à ces mesures que l'hypothèse d'une dépendance entre le rapport V/III et l'incorporation a été avancée. En effet, les rapports V/III utilisés de 4.6 et 4.8 sont élevés par rapport au rapport V/III de près de 3 qui assure une croissance stoechiométrique du GaSb. Pour l'InGaSb, un rapport élevé ne semble pas un problème puisqu'il n'y a que l'antimoine comme élément V. Pour le quaternaire, la compétition de sites entre l'antimoine et l'arsenic, qui arrivent sous forme de dimères et de tétramères, est présente et ces molécules doivent se dissocier pour s'incorporer. Cette cinétique de surface peut être problématique s'il n'y a pas assez de sites disponibles et peut faire en sorte que les plus grosses molécules (As_4) ne peuvent se dissocier et s'incorporer. C'est en suivant cette idée que les échantillons ont été fabriqués en variant le rapport V/III pour obtenir une dépendance entre la composition d'arsenic dans la couche et le rapport V/III. La dépendance d'incorporation d'arsenic en fonction de la température n'a pas été étudiée ici. Seule celle en fonction du rapport V/III l'a été pour deux compositions nominales

d'indium (28 et 20 %) et d'arsenic (50 et 35 %). Le changement de 28 à 20 % d'indium modifie le taux de croissance de moins de 3 %, soit un effet relativement faible.

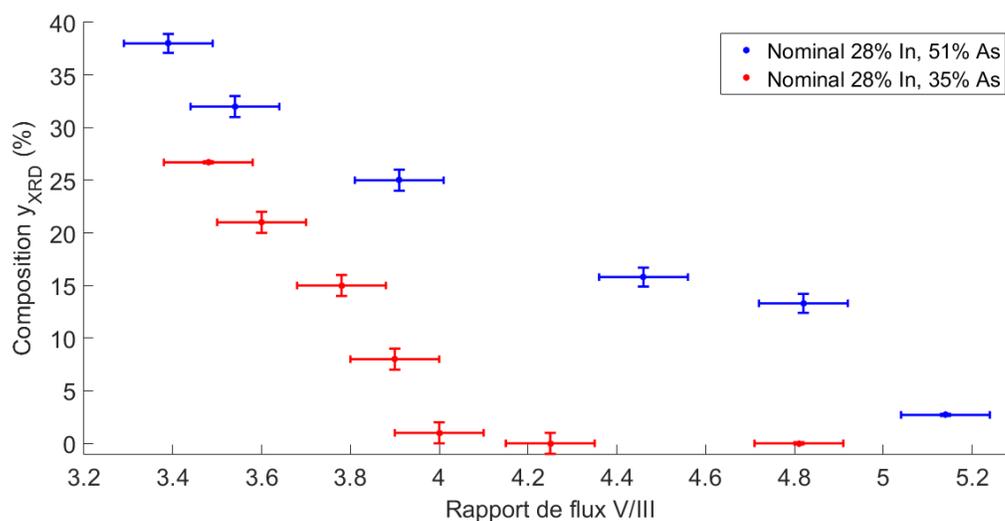


FIGURE 5.12 – Composition y d'arsenic d'une couche massive d' $\text{In}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ déterminée par XRD en fonction du rapport de flux d'éléments V/III ($\frac{As+Sb}{In+Ga}$) mesuré par une jauge ionique pour des compositions nominales d'arsenic d'environ 51 et 35 %.

Les graphiques 5.12 et 5.13 montrent la composition d'arsenic d'échantillons massifs d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ de 250 nm crus à 460 °C à un taux de croissance de 0.34 MC/s et 0.37 MC/s (pour 20 % et 28 % d'indium nominal). Le premier constat est que l'incorporation d'arsenic est très dépendante du rapport V/III, tellement que, pour les plus grandes valeurs étudiées, il n'y a pas d'arsenic dans la couche. Cette constatation est aussi, à priori, contre intuitive puisqu'elle signifie qu'en augmentant le nombre d'atomes d'arsenic en surface, il y a diminution de son incorporation. Le second constat est que la diminution de la composition d'indium lors de la croissance favorise l'incorporation d'arsenic. Une modélisation de cinétique sera présentée plus loin dans ce chapitre et suppose que l'incorporation d'In est constante, c'est-à-dire que tout l'indium qui arrive en surface s'incorpore. Avant d'en arriver à cet équilibre, il y aura une zone de gradient de composition d'indium à l'interface et la prochaine section s'attardera à cet effet.

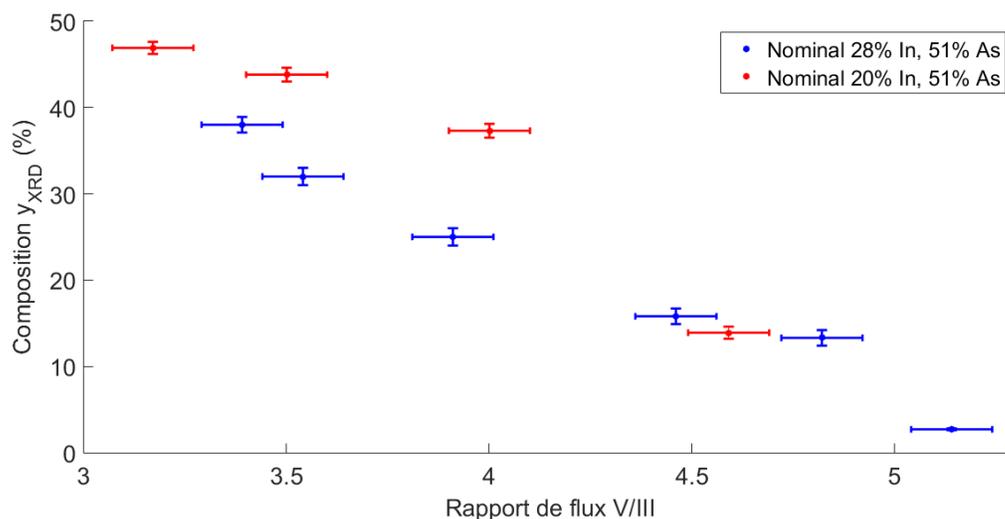


FIGURE 5.13 – Composition y d’arsenic d’une couche massive d’ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ déterminée par XRD en fonction du rapport de flux d’éléments V/III ($\frac{\text{As}+\text{Sb}}{\text{In}+\text{Ga}}$) mesuré par une jauge ionique pour des compositions nominales d’indium de 20 et 28 %.

5.5 Puits quantiques et gradient de composition

Lors de la croissance de puits quantiques, le patron de diffraction RHEED de la couche tampon perd légèrement les points secondaires montrant la reconstruction de surface tel que montré à la figure 5.14. Toutefois, un patron aussi clair que celui de la couche tampon est récupéré lors de la croissance de la couche chapeau de GaSb.

Puisque aucune publication ne faisait mention d’une telle mesure pour l’InGaSb sur GaSb, un faible mouillage de 0.1 MC d’épaisseur d’indium (x_0) était systématiquement fait pour les puits quantiques. Cette épaisseur nominale a été évalué à partir du taux de croissance de l’InSb. Les échantillons PQ200a et PQ200c ont été faits avec 0.10 et 0.20 MC d’épaisseur de mouillage d’indium en surface et des mesures EDS ont été faites sur ceux-ci lorsqu’ils étaient dans le système TEM afin d’observer un quelconque changement dans la composition du puits. Les images TEM des échantillons PQ200a et PQ200c sont présentées aux figures 5.15 et 5.16 et montrent la couche tampon d’environ 100 nm, le

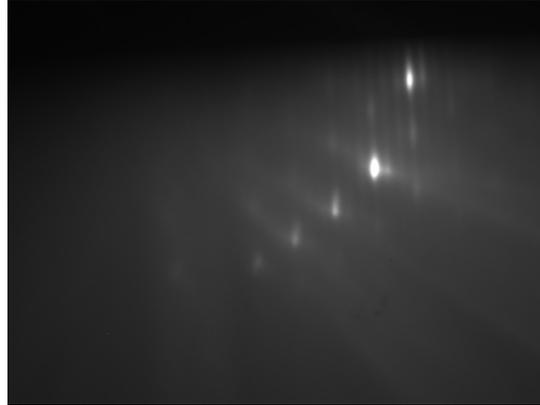


FIGURE 5.14 – Figure de diffraction RHEED lors de la croissance de l'échantillon PQ2835b montrant légèrement deux franges secondaires entre les principales, signature de la reconstruction 1×3 .

puits de 12 nm et la couche chapeau d'une soixantaine de nanomètres.

La composition chimique dans le puits, évaluée par l'intensité des pics EDS des différentes espèces observées, ne montre que très peu d'indium (pics entre 3 et 4 keV), soit près de 2 et 6 % pour les échantillons a et c, respectivement. Les données brutes sont présentées à la figure 5.17 pour l'échantillon PQ200c. La zone sondée était de l'ordre de la largeur du puits (12 nm) et il était difficile de la cibler étant donné la divergence du faisceau dans le matériau. En effet, en pénétrant dans le matériau, le faisceau diverge et ira dans la couche chapeau et la couche tampon de GaSb, ce qui peut influencer la composition d'indium si le GaSb est aussi sondé. Toutefois, le fait d'envoyer 0.2 MC d'indium en surface, plutôt que 0.1 MC, avant la croissance semble avoir un effet sur la composition observée par EDS, ce qui indique que cette mesure est nécessaire afin d'incorporer rapidement l'indium à la première interface.

Afin de comprendre la formation du gradient de composition et d'identifier les mesures à prendre pour minimiser cet effet, les résultats de Kaspi et coll. (67) (présentés à la section 1.2.3) seront utilisés pour simuler le profil de composition d'indium aux interfaces pour un puits quantique d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ sur GaSb. Les détails du modèle ont été mis en annexe

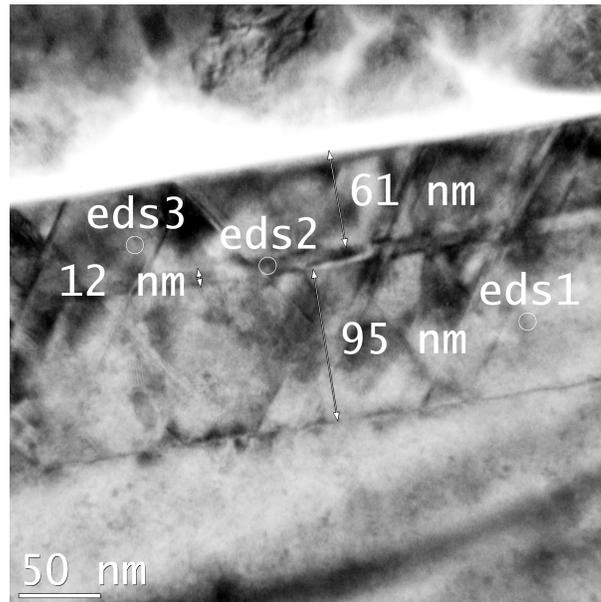


FIGURE 5.15 – Image TEM de l'échantillon PQ200a montrant le substrat, la couche tampon, le puits quantique et la couche chapeau en observant la direction pour $g = 0\ 0\ 2$ près de $[1\ 1\ 0]$.

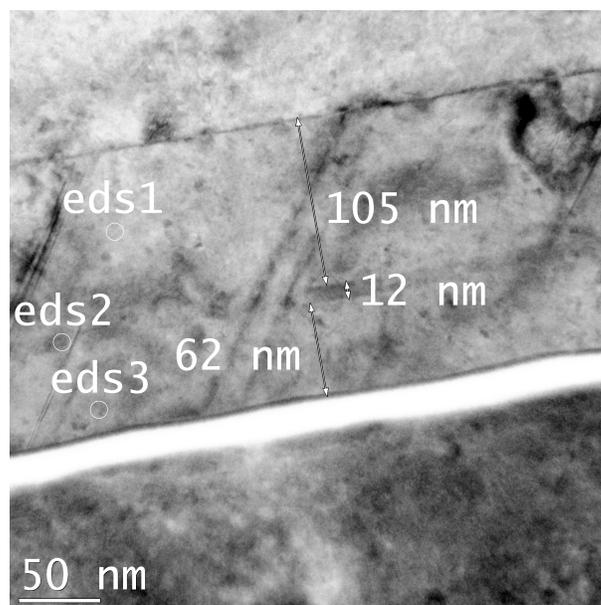


FIGURE 5.16 – Image TEM de l'échantillon PQ200c montrant le substrat, la couche tampon, le puits quantique et la couche chapeau pour $g = 0\ 0\ 2$ près de $[1\ 1\ 0]$.

Échantillon	Tampon (nm)	x_0 (MC)	t (s)	Chapeau (nm)	T (°C)
PQ200a	100	0.10	0	61	460
PQ200b	100	0.10	20	61	460
PQ200c	100	0.20	20	61	460
PQ200d	100	0.10	0	61	460
PQ200e	100	0.10	0	61	460

Tableau 5.5 – Épaisseur nominale de la couche tampon de GaSb, couche de mouillage nominale d'indium (x_0), interruption de croissance (t), épaisseur nominale de la couche chapeau de GaSb et température du substrat (T) des puits quantiques PQ200 d'épaisseur nominale de 12 nm (24 nm pour le e), composés nominale de 20 % d'indium et sans arsenic.

et les coefficients R de ségrégation de l'indium dans l'InGaAs seront utilisés et sont de 0.72 et 0.75 à 440 et 460 °C. Ces paramètres seront utilisés afin d'observer la concentration d'indium dans la couche (x) et d'évaluer l'épaisseur d'indium en surface (x_s) à partir de la première interface, tel que montré à la figure 5.18.

À l'exception d'un mouillage optimal de 0.8 MC, toutes les simulations montrent une zone en gradient de composition de 10 à 12 monocouches (3 - 4 nm) d'épaisseur à la première interface. De plus, toutes les simulations sont marquées par le même changement de composition de plus de 10 monocouches à la deuxième interface. Ce constat est en accord avec les 12 monocouches de distance de ségrégation de l'indium (pour une monocouche de InSb) dans le GaSb à 460 °C selon les mesures de Renard et coll. (70) présentées à la section 1.2.3. Toutefois, ces courbes ne semblent pas démontrer qu'une composition d'indium aussi faible que 6 % soit possible avec $R = 0.75$. En gardant un mouillage de 0.2 MC mais en variant le coefficient de ségrégation, la figure 5.19 est obtenue afin d'observer la composition d'indium dans le puits et de savoir si un coefficient R plus élevé que 0.75 pourrait expliquer la faible présence d'indium dans le puits PQ200c.

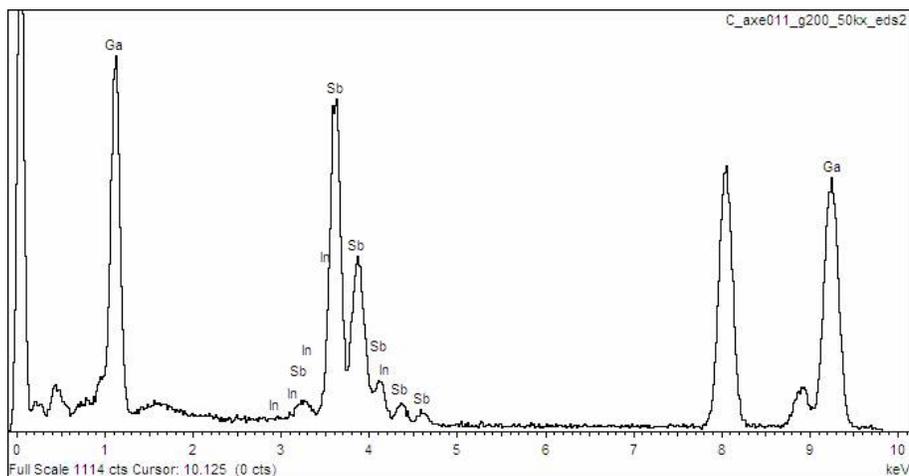


FIGURE 5.17 – Spectre EDS du puits quantique PQ200c montrant les différentes espèces chimiques présentes dont une composition de l'ordre de 6 % d'indium dans le puits. L'axe vertical montre le nombre de comptes sur une échelle de 1114 comptes, tel qu'indiqué sous la courbe.

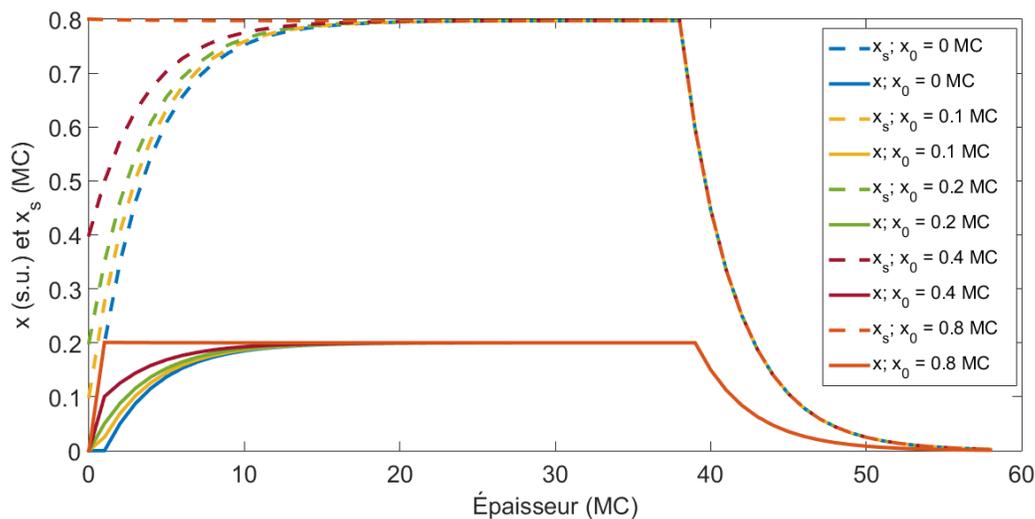


FIGURE 5.18 – Simulation de la composition d'indium dans la couche (x) et de l'épaisseur en surface d'indium (x_s) d'un puits quantiques d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ de 12 nm avec un coefficient de ségrégation de 0.75 et une couche initiale d'indium en surface (x_0) variable.

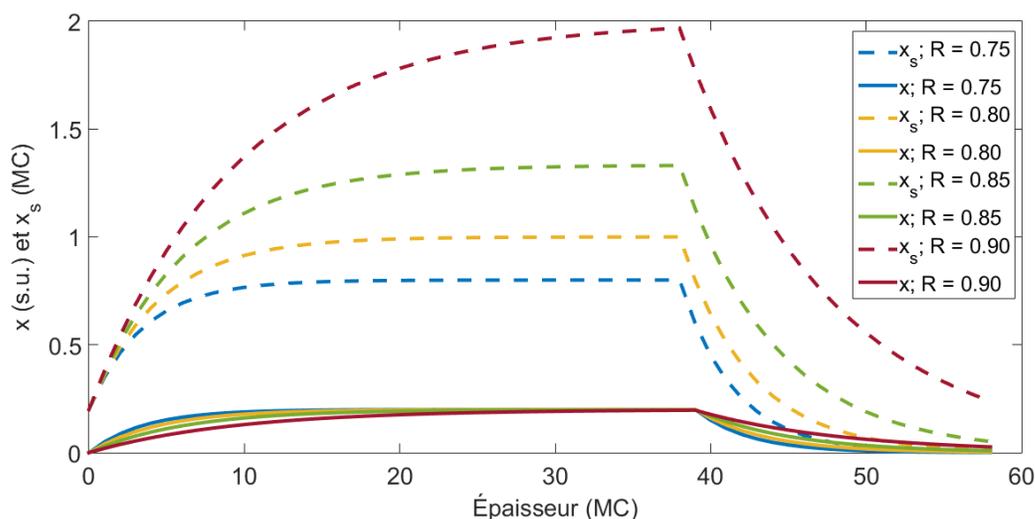


FIGURE 5.19 – Simulation de la composition d’indium (x) et de l’épaisseur en surface d’indium (x_s) d’un puits quantique d’ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ de 12 nm avec un coefficient de ségrégation variable et une couche initiale d’indium en surface (x_0) de 0.2 MC.

En augmentant le coefficient de ségrégation, la zone en gradient de composition passe d’une dizaine à une quarantaine de monocouches. De plus, l’épaisseur d’indium en surface devient relativement grande et lorsque la surface se videra de l’indium et que ces atomes s’incorporeront au GaSb par dessus, la distance de diffusion atteindra plus de 20 monocouches. Selon les mesures TEM qui montraient une couche de 12 nm, il serait surprenant que le cas extrême de $R = 0.90$ représente la situation réelle. Toutefois, un coefficient plus élevé que celui pour l’InGaAs (entre 0.75 et 0.9) serait raisonnable. Il est aussi possible que le taux de croissance influence le coefficient de ségrégation, mais il n’est pas possible de vérifier cette hypothèse avec les échantillons disponibles. Dans tous les cas, le profil de composition d’indium reste assez loin du profil carré idéal. Il est donc nécessaire d’augmenter l’indium de surface x_0 et de réduire le coefficient R en abaissant la température.

Une seconde série de puits quantiques à 30 % d’indium de 16 nm a été fabriquée et les caractéristiques des échantillons sont présentées au tableau 5.6. La figure 5.20 montre

Échantillon	x_0 (MC)	T (°C)	t (s)	T_{GaSb} (°C)	τ_{GaSb} (MC/s)
PQ300a	0.59	460	20	460	0.27
PQ300b	0.94	460	20	460	0.27
PQ300c	0.59	440	20	448 - 460	0.27
PQ300d	0.94	440	20	448 - 460	0.27
PQ300e	1.05	440	116	480	0.54
PQ300f	1.05	440	116	480	0.54

Tableau 5.6 – Puits quantiques d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$ d'épaisseur nominale de 16 nm avec couche chapeau de GaSb de nominale 35 nm fabriqués à des températures (T et T_{GaSb}), épaisseurs nominales de mouillage (x_0), interruptions de croissance (t) et taux de croissance (τ_{GaSb}) variables.

les profils de composition utilisant des R de 0.72, 0.75 et 0.79 pour des températures de 440, 460 et 480 °C. Le puits de l'échantillon f n'est que de 14.5 nm d'épaisseur, mais une couche de GaSb de 1.5 nm a été formée immédiatement après, le reste de la couche chapeau étant fabriqué à 480 °C. Bien qu'une température plus élevée augmente la ségrégation, la température idéale du GaSb est de 515 °C ; c'est pourquoi la température du chapeau est plus élevée.

Alors que le mouillage d'indium semble pouvoir être optimisé au point de donner une première interface abrupte, la seconde sera nécessairement marquée par un gradient de composition. Toutefois, l'épaisseur de celui-ci peut être diminuée avec la température. À 440 °C, une monocouche d'indium en surface assure l'équilibre d'incorporation/ségrégation et cet indium de surface est incorporé plus rapidement dans le GaSb de la couche chapeau. L'échantillon PQ300f offre théoriquement la seconde interface la plus abrupte parmi tous les échantillons de cette série, mais il est légèrement moins large que l'épaisseur visée de 16 nm. En ajoutant trois monocouches d'épaisseur au puits et en gardant le même profil de composition à la seconde interface, le puits serait pratiquement idéal. Il semble donc que s'il y a un changement de température à faire pour la couche chapeau,

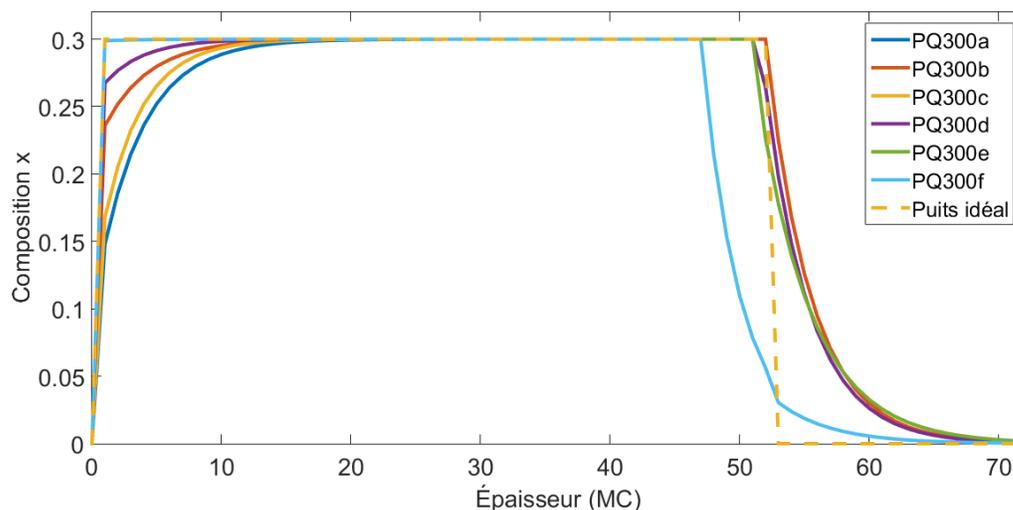


FIGURE 5.20 – Simulation de la composition d'indium (x) de puits quantiques d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$ de 16 nm (14.5 nm pour f) avec un coefficient de ségrégation (R) dépendant de la température de croissance.

il est préférable de laisser croître quelques monocouches à basse température.

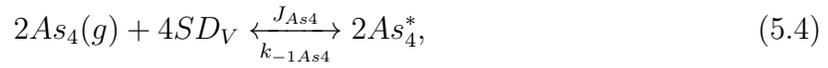
5.6 Modélisation d'incorporation d'indium et d'arsenic dans le GaSb

Pour rendre compte des mesures expérimentales menant à la détermination des compositions d'indium et d'arsenic, un modèle cinétique de surface sera utilisé. La base du modèle est présentée à l'annexe A. Celui-ci considère que l'indium et le gallium ne désorbent pas à la température utilisée lors des croissances. Aussi, les atomes III ne sont pas en compétition pas avec les éléments V afin de prendre un site libre. Les effets de ségrégation ne sont pas considérés, c'est-à-dire que les atomes d'indium qui arrivent en surface collent et s'incorporent. La section précédente a montré que même pour un coefficient de ségrégation $R = 0.9$, l'épaisseur d'équilibre en surface est atteinte après 12 nm de croissance.

Puisque les échantillons étudiés dans cette section ont une épaisseur de 250 nm, l'équilibre en surface est atteint. Enfin, les atomes d'une même espèce ou d'un même groupe n'interagissent pas.

5.6.1 Les réactions et cinétique de surface

Toutes les réactions de surface considérées dans ce modèle sont présentées aux équations 5.1 à 5.10, où les S représentent des sites associés aux espèces III et V, les coefficients J sont les flux d'atomes qui arrivent en surface et les k_i sont les constantes d'incorporation. Puisque les espèces III ne désorbent pas, il n'y a pas de coefficient k_{-1} lié à ce mécanisme comme en font foi les équations 5.11 et 5.12. L'astérisque indique l'adsorption de l'atome ou de la molécule. La réaction 5.4 a été multipliée par deux puisque la désorption nécessite deux molécules. Toutefois, le tétramère d'arsenic peut être adsorbé seul. Afin de rendre compte des tendances observées expérimentalement à la figure 5.12, un tétramère doit occuper deux sites dans ce modèle. S'il n'en occupe qu'un seul, l'incorporation d'arsenic augmente avec le rapport V/III. Plutôt que de considérer que la molécule prenne deux sites, on peut considérer que l'aire occupée par cette molécule en surface est grande et pourrait très bien bloquer l'accès à un site V sans l'occuper. Dans un cas comme dans l'autre, lui attribuer deux sites pour être adsorbé revient mathématiquement au même. Le processus d'incorporation d'As₄ en présence d'éléments III est plutôt lent par rapport à sa dissociation en As₂ puis à l'incorporation de cette dernière en composé binaire (93). Pour cette raison, l'incorporation d'As₄ dans le matériau ne sera pas considérée. Les dimères d'arsenic n'arrivent pas en surface par un flux moléculaire, ceux-ci sont adsorbés via deux molécules d'As₄ par le coefficient k_{aAs_2} (voir équation 5.6), ce qui signifie que cette réaction est du deuxième ordre. Un dimère d'arsenic peut aussi désorber de la surface, ce que représente le coefficient k_{dAs_2} . Chaque atome adsorbé sera incorporé par la constante d'incorporation k_i relative à son espèce.



Chaque espèce sera à l'équilibre en fonction du temps lors de la croissance et les différentes réactions d'entrée et de sortie seront balancées. Les équations de cinétique de surface en régime permanent sont présentées aux équations 5.11 à 5.15. Même si l'incorporation des binaires se fait en utilisant deux atomes III, l'hypothèse que la réaction soit du premier ordre est faite puisque c'est plutôt le dimère qui se dissocie en s'incorporant (93). Les θ_i représentent les surfaces relatives occupées par les différentes espèces (valeurs possibles entre 0 et 1). Les racines de ces équations sont trouvées numériquement à l'aide de *Mathematica*, et sur l'ensemble des solutions possibles, une seule sera réelle et ne comprenant que des valeurs positives entre 0 et 1 pour les différents θ_i .

$$\frac{d\theta_{Ga}}{dt} = 0 = S_{Ga}J_{Ga}(1 - \theta_{Ga} - \theta_{In}) - k_{iGaSb}\theta_{Ga}\theta_{Sb2} - k_{iGaAs}\theta_{Ga}\theta_{As2}, \quad (5.11)$$

$$\frac{d\theta_{In}}{dt} = 0 = S_{In}J_{In}(1 - \theta_{Ga} - \theta_{In}) - k_{iInSb}\theta_{In}\theta_{Sb2} - k_{iInAs}\theta_{In}\theta_{As2}, \quad (5.12)$$

$$\frac{d\theta_{Sb2}}{dt} = 0 = S_{Sb2}J_{Sb2}(1 - \theta_{Sb2} - \theta_{As2} - \theta_{As4}) - k_{-1Sb2}\theta_{Sb2} - k_{iGaSb}\theta_{Ga}\theta_{Sb2} - k_{iInSb}\theta_{In}\theta_{Sb2}, \quad (5.13)$$

$$\frac{d\theta_{As4}}{dt} = 0 = S_{As4}J_{As4}(1 - \theta_{Sb2} - \theta_{As2} - \theta_{As4})^2 - k_{-1As4}\theta_{As4}^2 - 2k_{aAs2}\theta_{As4}^2, \quad (5.14)$$

$$\frac{d\theta_{As2}}{dt} = 0 = 2k_{aAs2}\theta_{As4}^2 - k_{dAs2}\theta_{As2} - k_{iGaAs}\theta_{Ga}\theta_{As2} - k_{iInAs}\theta_{In}\theta_{As2} \quad (5.15)$$

Le flux d'atomes des éléments sera évalué à l'aide du taux de croissance expérimental (0.27 MC/s) et du tableau 5.7 en fixant S_{Ga} et S_{In} à 1 (le coefficient de collage). Les coefficients de collage du Sb_2 et As_4 sont fixés à 1 (103) (pour la croissance du quaternaire, cette valeur sera réduite à 0.6) et 0.6, cette dernière étant plus grande que la valeur suggérée de 0.2 pour un faible rapport Ga/ As_4 (104). Le taux de croissance du GaSb est équivalent à $k_{iGaSb}\theta_{Ga}\theta_{Sb2}$ et permettra de vérifier que les solutions des simulations ont un sens physique. Le flux des éléments V est obtenu en multipliant celui des éléments III par le rapport V/III de l'expérience ($J_V=(V/III)J_{III}$).

Binaire	Densité ($\frac{\text{molécules}}{\text{cm}^2\text{MC}}$)
GaAs	6.25×10^{14}
InAs	5.45×10^{14}
GaSb	5.40×10^{14}
InSb	4.77×10^{14}

Tableau 5.7 – Densité atomique surfacique à 300 K du GaAs, InAs, GaSb et InSb par monocouche.

La première étape des simulations a été de trouver les paramètres optimaux pour reproduire la croissance de GaSb à un taux de 1.47×10^{14} molécules/cm²s. En outre, ce taux doit être stable à partir d'un ratio Sb_2/Ga de 3.28. La figure 5.21 montre que le taux de croissance est relativement stable à cet endroit pour atteindre la valeur expérimentale.

En fait, puisque le gallium colle en surface et qu'il a tendance à coller sur lui-même, un taux de croissance plus faible signifie qu'il manque d'antimoine. Le flux de gallium a été fixé au taux de croissance puisque qu'une molécule de GaSb est composée d'un gallium et d'un antimoine. La désorption d'antimoine est fixée à un centième du taux d'incorporation, comme c'est le cas pour l'arsenic (93).

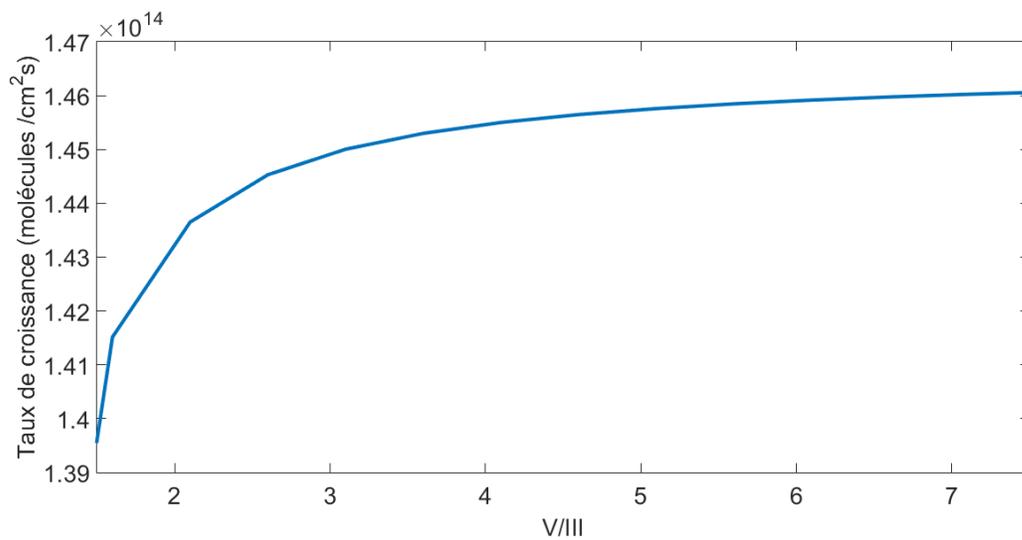


FIGURE 5.21 – Simulation du taux de croissance de GaSb en fonction du rapport V/III selon les équations 5.11 à 5.13, sans arsenic.

Ensuite, la constante d'incorporation (k_{InSb}) de l'InSb a été fixée au ratio d'énergie de bande interdite entre ce binaire et celle du GaSb (0.235/0.812) puisque les semiconducteurs montrent une réduction de l'énergie de bande interdite lorsque la force des liens diminue. Dans ces conditions, la composition d'indium est linéaire en fonction du rapport de flux d'atomes et donne exactement une pente de 1 pour un rapport V/III de 4.5. La surface occupée par les éléments III reste minimale, en accord avec les travaux de Joyce et Tok (93, 105).

5.6.2 Simulations de l'effet du rapport V/III sur l'incorporation d'arsenic

En ce qui concerne les constantes d'incorporation du GaAs et de l'InAs, elles suivent la même tendance, c'est-à-dire $1.519/0.812$ et $0.417/0.812$ fois celle du GaSb. Le taux de désorption des tétramères et des dimères a été fixé à 1 % du taux d'incorporation d'As₂ comme le suggère Tok et coll. (93). La décomposition des tétramères en dimères a été fixée à un taux de 4×10^{17} atomes/cm²s pour rendre compte des tendances observées expérimentalement.

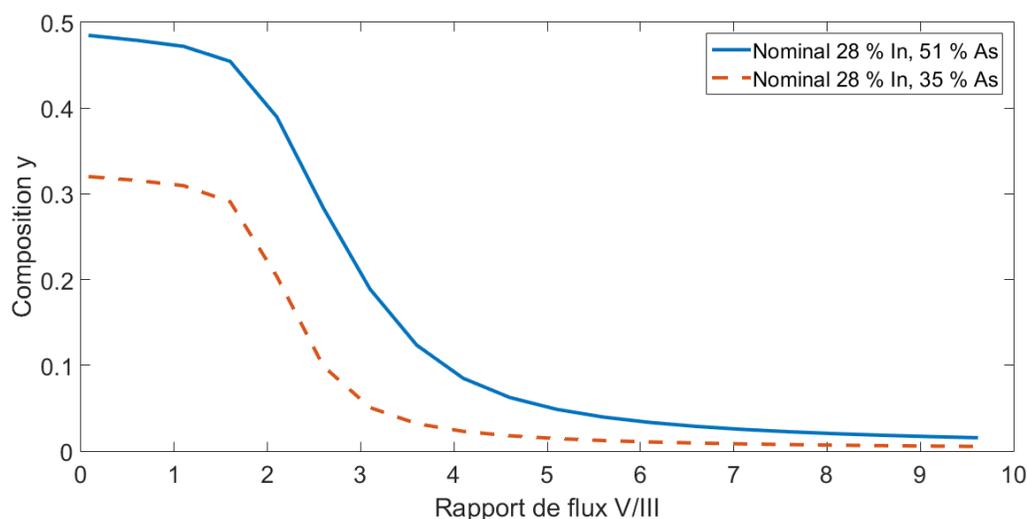


FIGURE 5.22 – Composition d'arsenic simulée d'une couche massive d' $\text{In}_{28}\text{Ga}_{72}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction du rapport de flux V/III où $y = 0.35$ et 0.51 .

La première zone en plateau, à la figure 5.22, a un taux de croissance inférieur à celui attendu, ce qui laisse croire que le matériau n'est pas stoechiométrique. La deuxième zone, pour une concentration nominale de 51 %, est marquée par une diminution de la présence de tétramères d'arsenic en surface à partir d'un rapport V/III de 3.6, alors que l'antimoine voit sa concentration de surface augmenter avec le rapport de flux V/III. Les dimères d'arsenic adsorbés commencent à diminuer à partir d'un ratio de 4.1. Pour une concentration nominale de 35 %, les diminutions d'arsenic se produisent à des rapports

V/III légèrement inférieurs (2.6 et 3.1). Les courbes reproduisent très bien les tendances expérimentales en ce qui concerne la décroissance et les compositions, telles que montrées aux figures 5.12 et 5.13. Toutefois, les courbes sont décalées vers la gauche, c'est-à-dire à plus faible rapport V/III. Afin de décaler les courbes vers la droite, le coefficient de collage des éléments V doit être diminué, ou alors, les taux d'incorporation doivent être augmentés afin de laisser peu d'espèces V en surface. Par ailleurs, à un certain seuil, les courbes s'aplatissent complètement et perdent la forte décroissance très bien observée expérimentalement. Le modèle, quoique simple, réussit à reproduire la tendance de décroissance avec l'augmentation du rapport V/III et celle-ci s'explique par une augmentation de la surface occupée par l'antimoine qui bloque rapidement l'accès à l'arsenic.

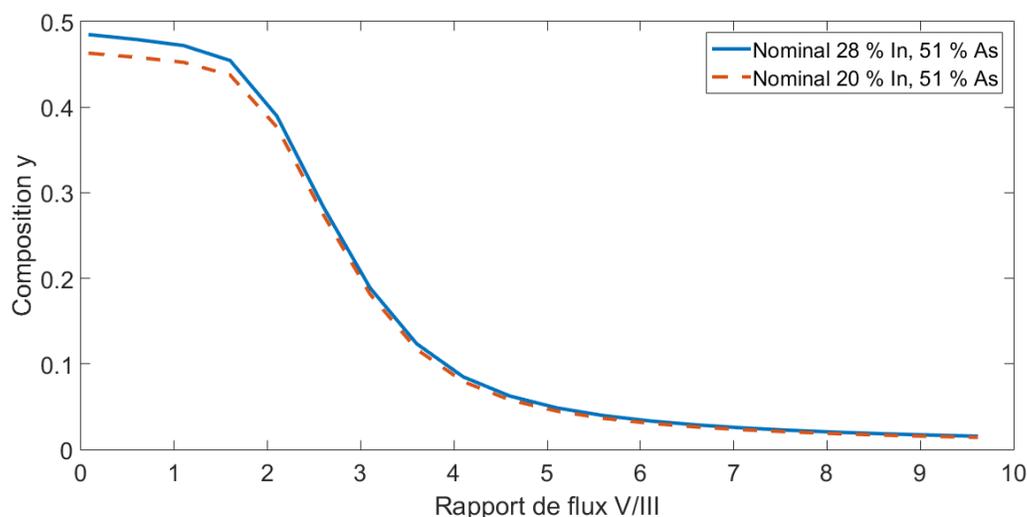


FIGURE 5.23 – Composition d'arsenic simulée d'une couche massive d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{51}\text{Sb}_{49}$ en fonction du rapport de flux V/III où $x = 0.20$ et 0.28 .

Enfin, lorsque la composition nominale d'indium est abaissée de 28 à 20 %, la tendance expérimentale est marquée par une augmentation de composition d'arsenic. Les simulations montrent une légère tendance inverse comme le fait voir la figure 5.23. D'un point de vue des simulations, le fait d'avoir moins d'indium diminue le nombre d'éléments III en surface et ainsi diminue l'incorporation globale des éléments V. Expérimentalement,

modifier la quantité d'indium dans l'alliage a un effet non considéré par le modèle, soit l'indium qui ségrègue en surface. À cette température, passer de 28 % à 20 % change la quantité d'indium en surface de 1.2 à 0.8 MC. Une surface moins riche en indium pourrait permettre aux tétramères de mieux se rendre en surface, soit de modifier le coefficient de collage. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant, pour un rapport V/III donné, de mesurer la composition d'arsenic dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction de la composition x d'indium et de voir l'effet sur l'incorporation d'arsenic.

5.7 Conclusions

L'incorporation d'indium et d'arsenic dans un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ont été étudiés. L'indium ségrègue et s'accumule en surface avant d'atteindre sa composition nominale. Les coefficients de ségrégation évalués pour l'InGaAs ont été utilisés afin de simuler le profil de composition d'indium aux interface GaSb/InGaSb/GaSb et, théoriquement, à 440 °C, le mouillage en surface d'une monocouche d'indium permet d'obtenir une première interface sans gradient de composition. En réduisant l'épaisseur nominale du puits de trois monocouches et en faisant croître du GaSb à basse température, il est possible de vider l'indium en surface et de l'incorporer rapidement dans le GaSb pour produire une interface assez abrupte qui compensera la réduction d'épaisseur du puits. La température peut ensuite être augmentée sans dégrader l'interface.

L'arsenic ne se comporte pas de la même manière que l'indium en surface. Les tétramères d'arsenic doivent se dissocier pour produire des dimères qui seront incorporés dans l'alliage. Cette réaction est du deuxième ordre (nécessite deux molécules) et fait en sorte qu'en augmentant le rapport V/III, l'antimoine occupe de plus en plus la surface, laissant peu de place à l'arsenic et limite son incorporation au point de complètement l'empêcher à fort rapport V/III. Un modèle de cinétique de surface reproduit qualitativement cette tendance.

Enfin, pour une composition nominale d'arsenic donnée et un rapport V/III fixe, il est observée expérimentalement que la composition d'indium dans l'alliage influence l'incorporation d'arsenic. Le modèle ne reproduit pas cette tendance, mais il est possible que l'indium de surface, moins présent à plus faible composition, influence le collage des tétramères d'arsenic.

6 Spectroscopie optique d'antimoniures

Un des objectifs initiaux de cette thèse était d'observer optiquement la transition de type I à type II des antimoniures. Le chapitre 4 a montré quels échantillons étaient optimaux pour l'observer, alors que le chapitre 5 a démontré que, d'un point de vue de structure, ces compositions étaient contrôlées. Toutefois, les mesures optiques sur ces matériaux se sont avérées très difficiles à interpréter et un problème, lié au GaSb, a complètement freiné la poursuite de cet objectif.

Aussi, étant donné l'échéancier serré, la majorité des puits quantiques ont été fabriqués en même temps que leur échantillon massif respectif. Le nom du puits quantique porte la même terminaison que les échantillons massifs présentés aux tableaux 5.2 et 5.3 qui sont apposés d'un astérisque. Par exemple, l'échantillon PQ260 a la même composition nominale et a été fait dans les mêmes conditions que l'échantillon InGaSb260. De plus, tous ces puits quantiques ont subi un mouillage de 0.14 mono-couches à la première interface et aucune interruption de croissance à la deuxième. Les interfaces ont commencé à être modifiées suite aux mesures EDS qui ont montré une faible présence d'indium dans le puits. Ce moment concorde aussi avec celui où les mesures en modulation ont été laissées de côté pour faire place à l'absorption et à la photoluminescence. Les séries PQ200 et PQ300 sont marquées par une attention portée aux interfaces et est incluse dans les tableaux 5.5 et 5.6.

Les mesures TEM, présentées aux figures 5.15 et 5.16, ont été effectuées après la caractérisation optique qui sera présentée dans ce chapitre et ont montré que la composition des puits n'était pas la bonne et que les gradients de composition n'offrent qu'un très faible confinement (ou un confinement nul). Toutefois, les résultats seront montrés dans un ordre chronologique afin de comprendre comment il a été possible de conclure qu'un problème lié au GaSb est ce qu'il y a de plus important à régler afin de continuer le développement d'antimoniures.

6.1 Optimisation des montages de modulation de la spectroscopie

Le montage de photo-réflectance fut le premier à être réalisé. Étant donné la plus grande variété d'appareils sensibles dans le visible/proche infra-rouge, celui-ci a été optimisé pour le GaAs qui émet à 1.426 eV (870 nm) à température pièce. Le système était très sensible à l'environnement et absolument toutes les composantes ont dû être reliées à une mise à terre commune indépendante avec l'assistance d'Andrea Bianchi. À l'origine, un laser vert à 532 nm a été utilisé et le signal obtenu est montré en fonction de la puissance à la figure 6.1.

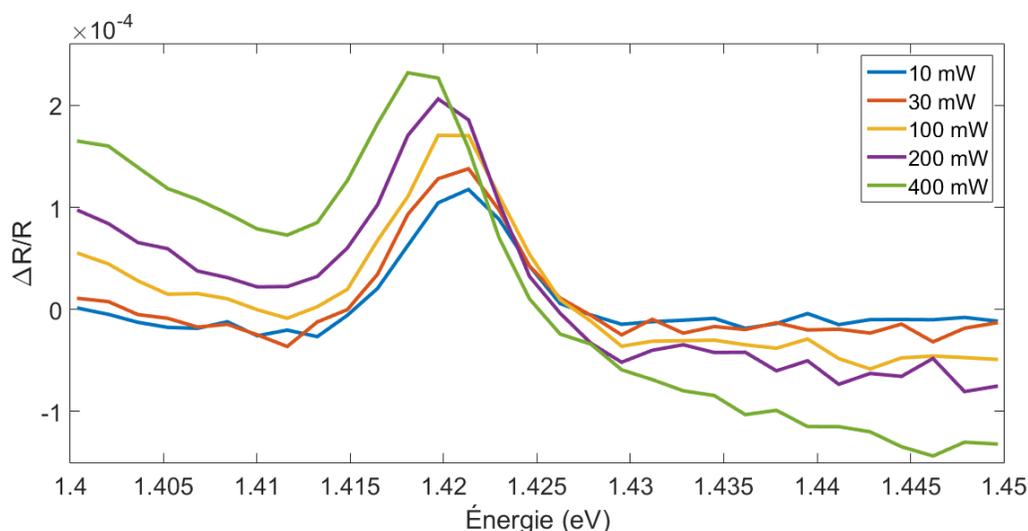


FIGURE 6.1 – Signal $\Delta R/R$ de modulation de la photo-réflectance d'un substrat de GaAs en fonction de la puissance d'excitation d'un laser à 532 nm à température pièce.

La puissance d'excitation n'a pas eu un effet marqué sur l'intensité du signal (un léger décalage en énergie est observable) et le laser a été changé pour utiliser une longueur d'onde plus petite de 405 nm. La longueur de demie atténuation pour une onde électromagnétique de longueur d'onde de 532 nm est de 87 nm, alors qu'elle n'est que de 11 nm pour une longueur d'onde de 405 nm (106). Cette distance est évaluée en utilisant l'équa-

tion 3.23 faisant intervenir le coefficient d'absorption. Le fait de moins pénétrer dans le matériau permet de localiser les porteurs plus en surface, et ainsi de générer une modulation plus uniforme. Ce laser avait été utilisé par Stéphane Turcotte pour des mesures similaires sur les nitrures dans le cadre de son doctorat (107). Ce changement a eu un effet dramatique sur la qualité des spectres obtenus, tel que montré à la figure 6.2.

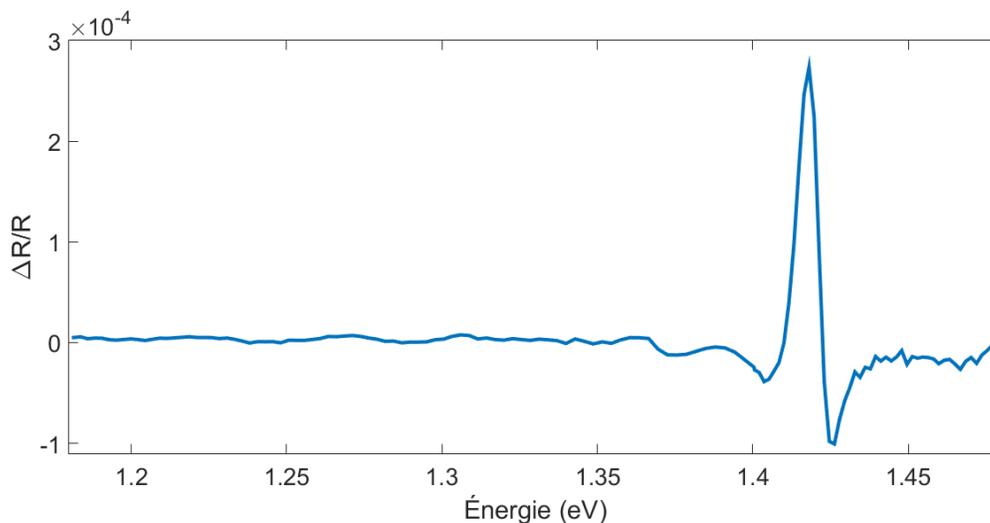


FIGURE 6.2 – Signal $\Delta R/R$ de modulation de la photo-réflexance d'un substrat de GaAs excité par un laser à 405 nm à température pièce.

Suite à ce résultats, les paramètres d'acquisitions ont été optimisés, puis le réseau du monochromateur et le détecteur ont été changés pour permettre les mesures sur le GaSb. Les signaux R et ΔR sur celui-ci étaient très faibles (le signal modulé étant en plus bruité) et nécessitaient de longues acquisitions afin d'obtenir des mesures acceptables et reproductibles. Toutefois, la plage spectrale était restreinte étant donné l'instabilité à faible signal et la durée des mesures. Le spectre optimal, pour une courte plage spectrale est montré à la figure 6.3.

L'élaboration de ce montage a duré plusieurs mois et, devant la complexité à obtenir un signal convenable pour le GaSb, une collaboration a été entamée avec le groupe de recherche de Sébastien Francoeur qui disposait déjà d'un montage d'électro-réflexance,

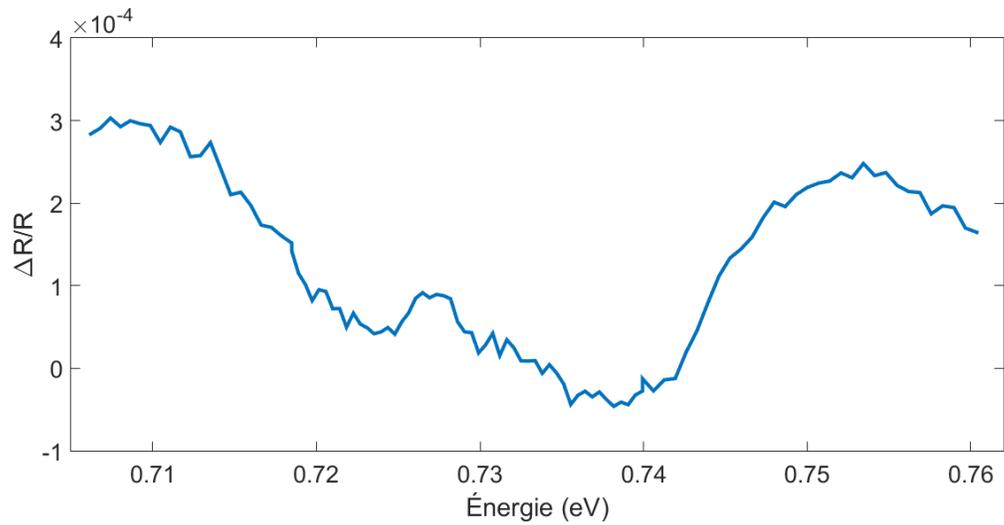


FIGURE 6.3 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance photomodulée du substrat D de GaSb excité à 405 nm à température pièce.

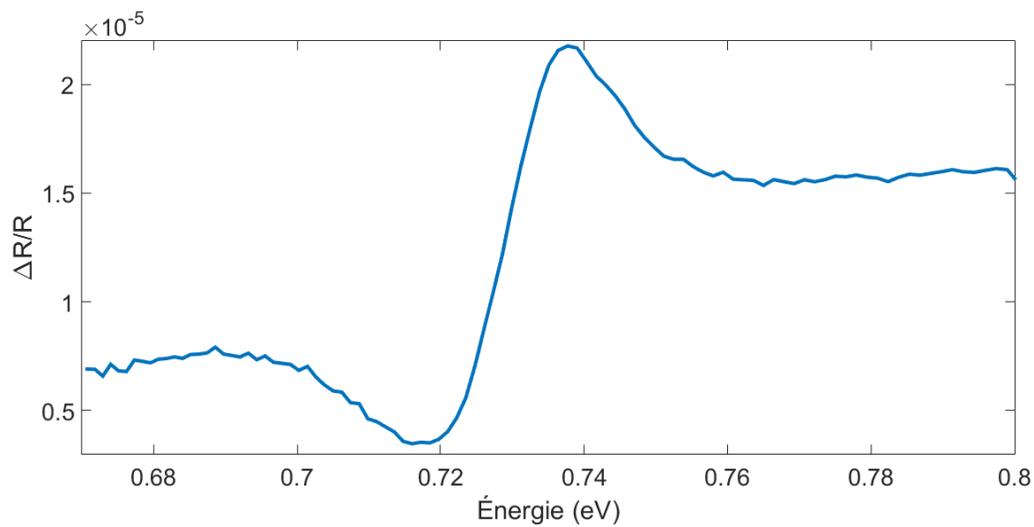


FIGURE 6.4 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée du substrat D de GaSb à température pièce.

décrit au chapitre 3. En optimisant l'électrode et les lentilles pour l'infrarouge, le spectre montré à la figure 6.4 a été obtenu en quatre fois moins de temps pour une plage spectrale beaucoup plus large. Malgré le fait que le signal soit plus faible que pour les mesures de PR, le rapport signal/bruit est beaucoup plus grand. Pour ces raisons, le montage de PR a été laissé de côté et celui de ER a été utilisé pour le reste des mesures. La figure 6.4 montre la résonance de la bande interdite du GaSb à 0.73 eV et celle-ci sera plutôt à 0.80 eV pour les figures d'ER suivantes, puisque la température sera de 100 K.

6.2 Mesures de puits quantiques par modulation de l'électro-réfectance

Substrat	N_A (10^{16}cm^{-3})
A	5.17 - 5.22
B	0.21 - 2.1
C	2.38 - 3.19
D	15.4 - 16.0

Tableau 6.1 – Densité de porteurs des différents substrats utilisés, mesurée par le fabricant.

Pour l'ensemble des résultats présentés dans cette section, les niveaux calculés (en utilisant $u = 0.75$) seront ajoutés au-dessus des courbes dans les figures selon la terminologie définie précédemment (EH11, EL1, etc). Sous les courbes, les énergies et l'élargissement de la modélisation seront aussi incluses (selon l'équation 3.22). La plage énergétique des figures sera toujours de 0.5 à 0.85 eV, afin de rendre le comparatif entre celles-ci plus facile. De plus, l'ensemble des échantillons étudiés dans cette section ont été fabriqués sur le substrat B, à l'exception du de l'échantillon PQ260 qui a été fabriqué sur le substrat A. La densité de porteur des substrats est donnée au tableau 6.1. Les paramètres de croissance des puits quantiques sont donnés au tableau 6.2.

Échantillon	x_{XRD}	y_{XRD}	t (s)
PQ260	24.2 ± 0.2	0	0
PQ2835c	25 ± 1	0 ± 1	0
PQ2835e1	26 ± 1	1 ± 1	0
PQ2835e2	26 ± 1	1 ± 1	20
PQ2835f	26 ± 1	8 ± 1	0
PQ2835g	26 ± 1	21 ± 1	0
PQ200b	19.3 ± 0.1	0	20

Tableau 6.2 – Conditions de croissance des échantillons étudiés en réflectance électromodulée. Tous ces échantillons ont une couche tampon de 100 nm d'épaisseur nominale, une couche chapeau de 61 nm d'épaisseur nominale, une épaisseur de puits nominale de 12 nm, une température de croissance de 460 °C, une épaisseur nominale de mouillage d'indium de 0.1 MC et un taux de croissance de GaSb de 0.27 MC/s. Les compositions x_{XRD} et y_{XRD} sont celles déterminées pour l'échantillon massif et t est l'intervalle de temps d'interruption de croissance entre la couche et la couche chapeau.

Le premier puits quantique à être mesuré est le PQ260 et la figure 6.5 montre le spectre et la paramétrisation obtenus avec l'équation 3.22. Toutefois, la forme atypique du spectre expérimental entre 700 et 760 meV rend l'accord avec la courbe simulée difficile. Le niveau EH11 prédit est à plus haute énergie que le niveau observé sur le spectre et ceci peut s'expliquer par le fait que l'indium dans le puits est inférieur à la composition nominale, ou que le puits ne soit pas carré. Sans confinement, la recombinaison bande à bande est à 0.650 eV, et s'il y a moins d'indium, le niveau pourrait être à 635 meV.

Le second échantillon, PQ2835c, s'est avéré ne pas contenir d'arsenic après des mesures XRD, puisque le rapport V/III était trop élevé. Les niveaux attendus sont donc très similaires à ceux de l'échantillon PQ260. S'il n'y avait pas de confinement, la recombinaison serait à 0.645 eV. Le spectre est montré à la figure 6.6 où trois niveaux sont observés sans montrer le GaSb. Le fait de ne pas observer le GaSb est inexplicable

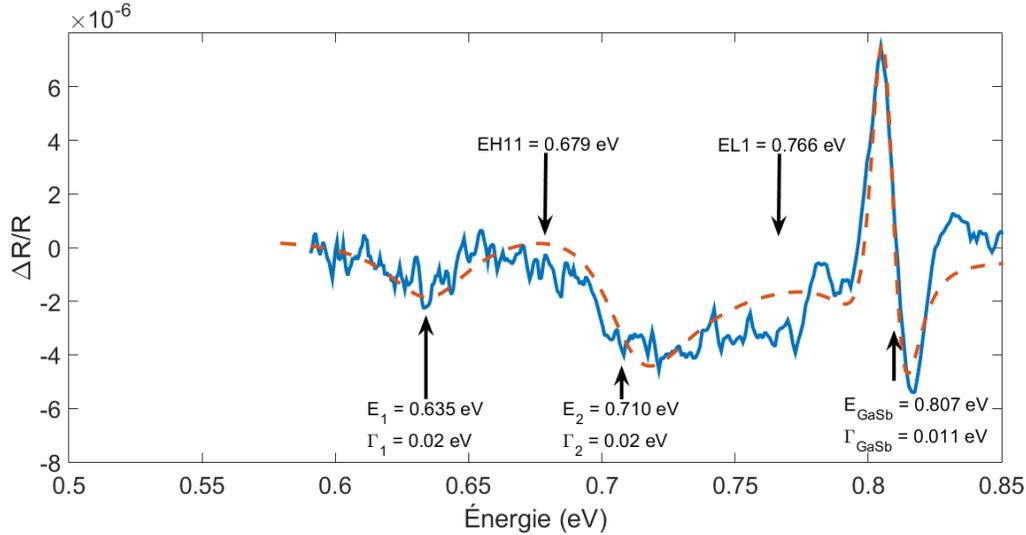


FIGURE 6.5 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ260, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.

même s'il ne s'agit pas du même substrat que pour l'échantillon PQ260. La signature la plus prononcée à basse énergie est inexplicable en fonction de la composition de cet échantillon, toutefois, les autres niveaux sont très près de ceux attendus, légèrement à plus basse énergie. Puisque les deux échantillons présentés jusqu'à présent ont la même composition nominale sans contenir d'arsenic, les arguments présentés pour expliquer les décalages de PQ260 ne tiennent plus pour PQ2835c, sauf si l'arsenic en surface favorise l'incorporation d'indium. Ceci signifie que la première interface serait plus abrupte et que la composition d'équilibre du puits serait atteinte plus rapidement.

Les échantillons PQ2835e1 et PQ2835e2 sont identiques, à l'exception d'une interruption de croissance de 20 secondes à la deuxième interface pour le second. Cet interruption a été faite dans le but d'observer une différence sur le confinement, et donc sur les niveaux observés optiquement. Encore une fois, le fort rapport V/III a limité l'incorporation d'arsenic à 1 %, ce qui fait en sorte que les niveaux seront similaires aux échantillons précédents et l'énergie de recombinaison bande à bande est de 0.630 eV. La figure 6.7 ne montre

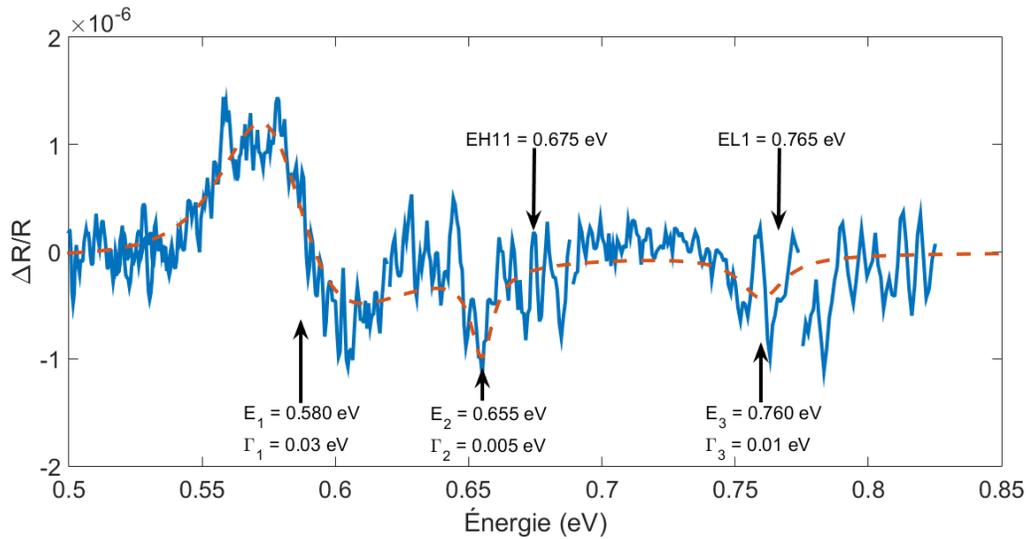


FIGURE 6.6 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ2835c, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.

pas le GaSb de l'échantillon 2, puisque celui-ci était très bruité, large et sans signature particulière, afin de ne pas alourdir la figure. Jusqu'à présent, les autres simulations donnaient des niveaux qui s'approchent de ceux attendus, mais cette fois-ci, à l'exception de la recombinaison bande à bande, rien ne concorde.

Le puits quantique PQ2835f, à 8 % d'arsenic montre plusieurs recombinaisons possibles tel que le montre la figure 6.8 qui est marquée par plusieurs signatures, dont celle du GaSb. Alors que les niveaux de basse et haute énergie recourent les pics observés, celui au centre, d'une forte intensité ne s'approche de rien (la recombinaison bande à bande est à 0.569 eV).

L'échantillon PQ2835g, à 21 % d'arsenic, est de type II, tel que calculé pour un u de 0.75 au chapitre 4, et deux transitions sont possibles. À la figure 6.9, il faut ajouter une fonction enveloppe centrée à 700 meV afin de courber la simulation. Plusieurs petites structures sont visibles dans le spectre, mais seule celle à 670 meV a été reproduite. Les

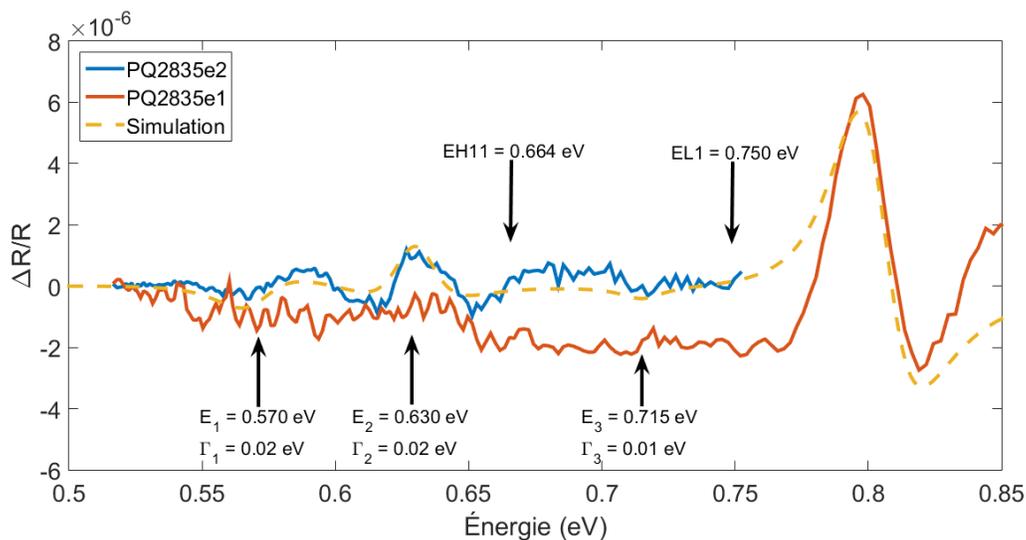


FIGURE 6.7 – Signaux $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée des échantillons PQ2835e1, PQ2835e2, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.

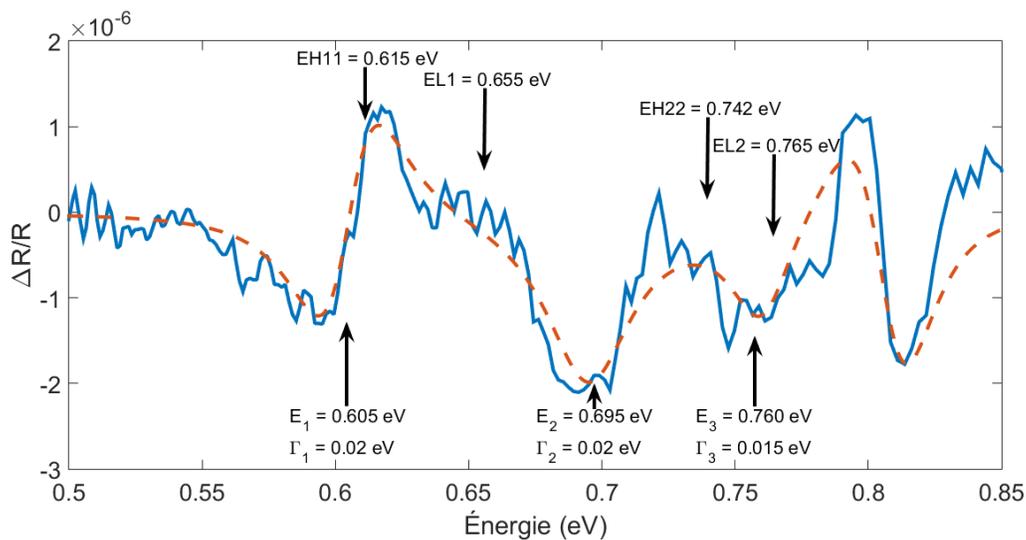


FIGURE 6.8 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ2835f, recombinaisons EH11, EH22, EL1 et EL2 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.

mesures prises sous 0.5 eV ne sont pas montrées puisque le bruit y était trop fort. Pour la composition de cet échantillon, l'énergie de recombinaison de bande interdite est de 0.486 eV.

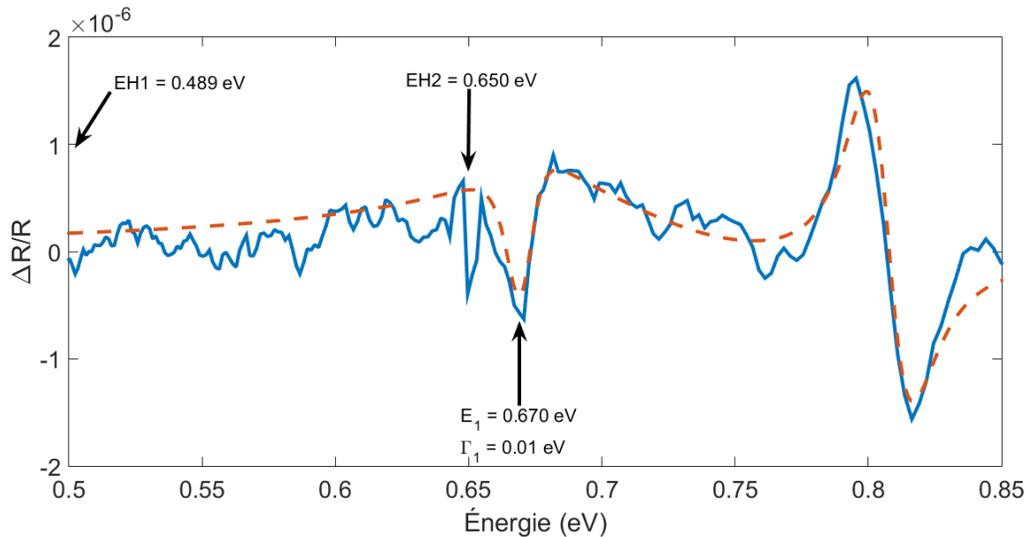


FIGURE 6.9 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ2835g, recombinaisons EH1 et EH2 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i , Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.

Enfin, le puits quantique PQ200b a été mesuré et devrait montrer deux recombinaisons (l'énergie de bande interdite contrainte est de 0.677 eV). Trois niveaux simulent bien la figure 6.10, mais tous sont moins énergétiques que ceux attendus. Celui à 680 meV se rapproche de la recombinaison bande à bande.

C'est suite à cette mesure qu'un substrat de GaSb (C) et une couche tampon de GaSb ont été mesurés par ER et que deux échantillons de la série PQ200 ont été observés par TEM. Beaucoup des niveaux simulés pour reproduire les spectres ne concordent pas du tout avec les niveaux attendus et plusieurs échantillons sont marqués par des signatures près de 0.7 eV ou sous 0.6 eV. La figure 6.11 présente le spectre obtenu pour l'échantillon ne contenant que la couche tampon de GaSb où plusieurs oscillations sont présentes et concordent avec celles montrées aux figures 6.6 à 6.10. Il est à noter que la transition du

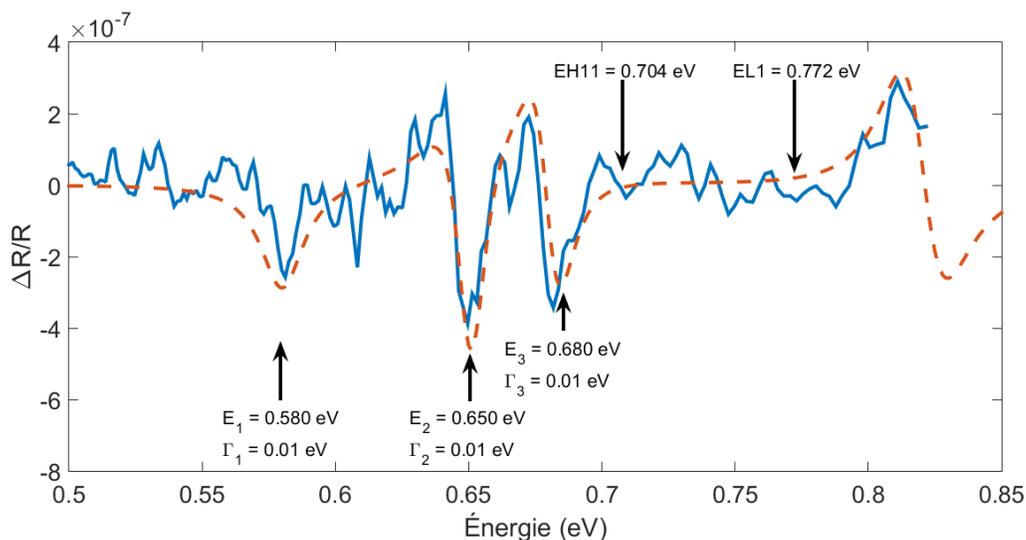


FIGURE 6.10 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de l'échantillon PQ200b, recombinaisons EH11 et EL1 calculées avec $u = 0.75$ et niveaux paramétrés (E_i, Γ_i) par l'équation 3.22 à 100 K.

GaSb près de 0.8 eV n'est pratiquement pas présente et est assez élargie, ce sont celles entre 0.6 et 0.7 eV qui domine le spectre. La couche tampon a été fabriqué dans les mêmes conditions que celles des puits quantiques, c'est-à-dire un taux de croissance de 0.27 MC/s, une température de substrat de 515 °C, un rapport V/III de 4 et une épaisseur nominale de 100 nm.

Afin de distinguer une contribution possible du substrat, un morceau de la même gaufre (C) a été mesuré dans les mêmes conditions. Le résultat est montré à la figure 6.12 où le GaSb est très visible, mais où une oscillation lente enveloppe le signal.

Il semble donc que le signal observé pour les puits quantiques comprenne aussi le signal dû au substrat et à la couche tampon. Puisque toutes les mesures sont teintées des caractéristiques propres au substrat, mais surtout de la couche tampon (dont les niveaux observés sont inconnus), des mesures optiques qui sondent l'ensemble des niveaux possibles ne sont pas adéquates lorsque ces niveaux servent à corroborer un modèle théorique. De

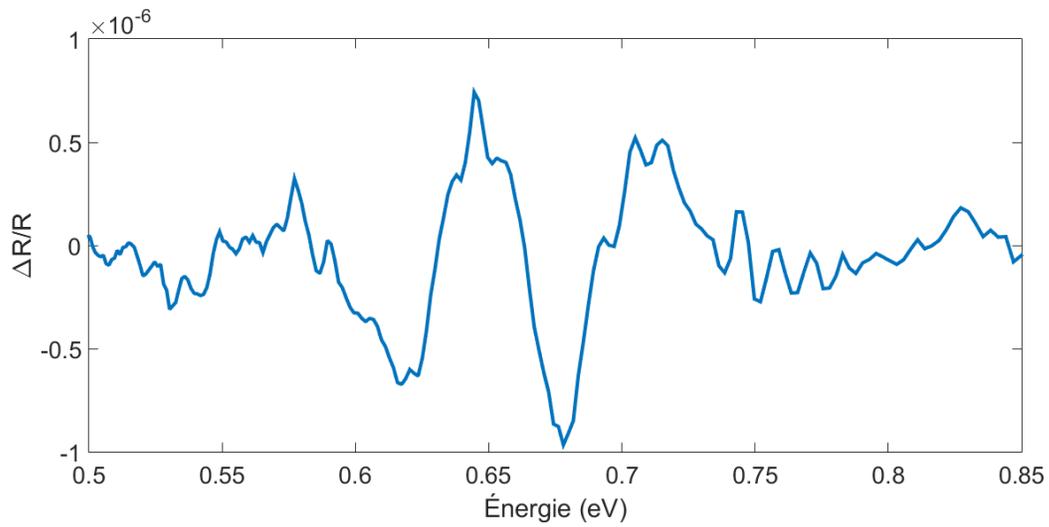


FIGURE 6.11 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée de la couche tampon Buffer à 100 K.

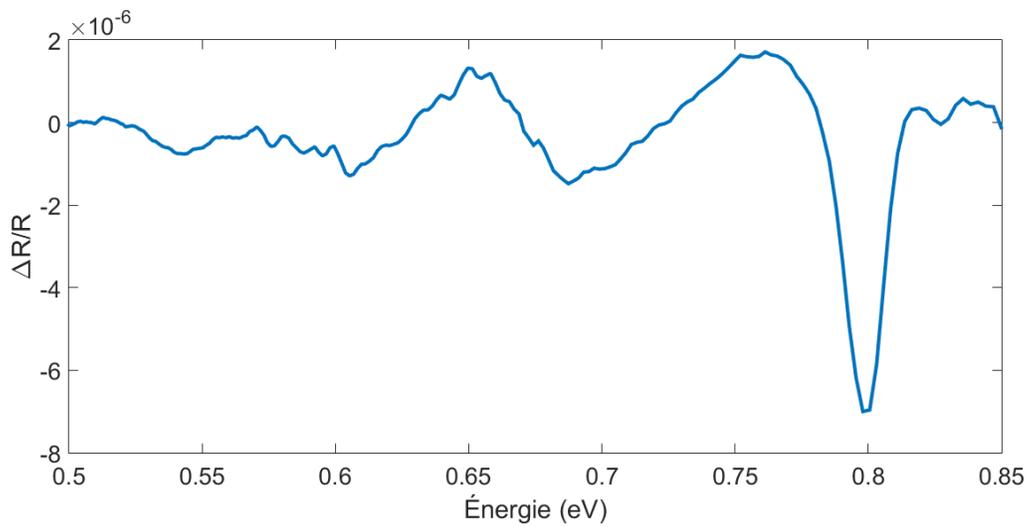


FIGURE 6.12 – Signal $\Delta R/R$ de réflectance électromodulée du substrat C de GaSb à 100 K.

plus, en sachant que les interfaces n'étaient pas optimales et que la composition des puits de ternaires n'était pas la bonne, il était nécessaire de retourner à des mesures optiques plus simples et rapides afin de diagnostiquer le problème de la couche tampon.

6.3 Mesure optique des substrats de GaSb

Tous les puits quantiques présentés dans la section précédente ont été fabriqués sur le substrat B, à l'exception des échantillons PQ260 qui a été obtenu sur le substrat A. Malheureusement, aucun morceau du substrat B n'a été gardé. Le substrat D a été le premier à être utilisé et a plutôt servi à faire des tests d'incorporation afin de calibrer le système de croissance. Aucune mesure optique ne sera effectuée sur ces échantillons. Les échantillons précédents ont été mesurés par absorption à température pièce et n'ont pas montré de signature typique de niveaux confinés, c'est-à-dire un changement de l'ordre d'un pour cent très localisé. Toutefois, l'aspect global des spectres est marqué par l'absorption des substrats. L'absorption des puits quantiques PQ260 (A), PQ200 (B) et PQ200b (C) est présentée à la figure 6.13. Le substrat B est celui qui a la plus faible concentration de porteurs, ce qui signifie qu'il a le plus petit nombre de défauts ou la plus forte compensation en tellure ; suivent le C et le A, dans l'ordre (voir le tableau 6.1). Il semble donc que plus le substrat est de type p, plus il y aura absorption sous l'énergie de bande interdite. Ces mesures sont en accord avec les résultats de Chandola et coll. (108). À 293 K, l'énergie de bande interdite est de 0.723 eV alors que, selon ces mesures, le seuil d'absorption se trouve légèrement sous 0.7 eV et décalerait vers les basses énergies lorsque la concentration de porteurs diminue, ou quand la compensation au tellure augmente.

La photoluminescence à basse température a été mesurée pour les substrats A, C ; et est montrée à la figure 6.14. Ces résultats montrent le changement de la photoluminescence en fonction de la densité de porteurs comme c'était le cas pour les travaux de Dutta et coll. (60) présentés au chapitre 1. Le pic à 0.780 eV peut être associé à celui de 0.777

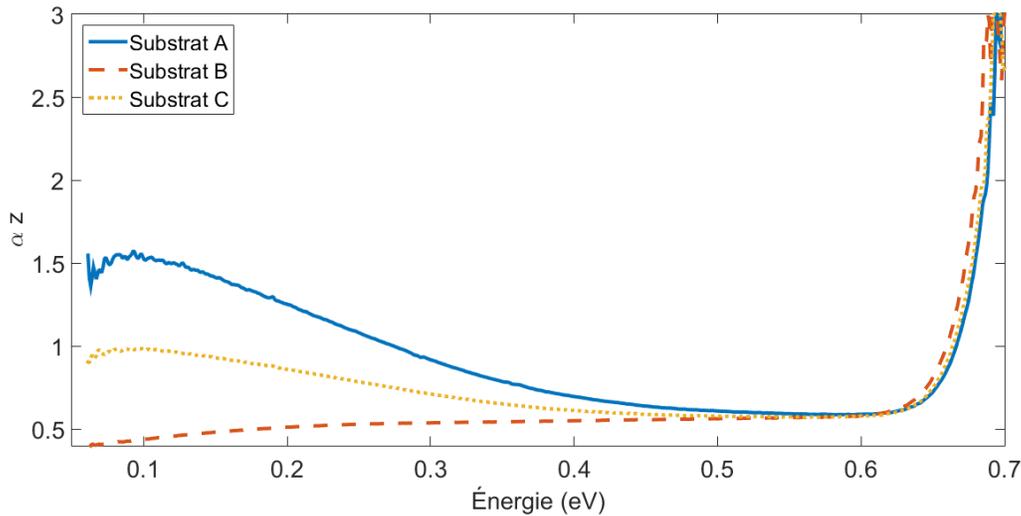


FIGURE 6.13 – Spectre d’absorption des échantillons PQ260, PQ200 et PQ200b montrant l’absorption à basse énergie des substrats A, B et C à 293 K.

du complexe $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ neutre couplé à un donneur chargé positivement. Les pics à 0.710 et 0.740 eV sont associés au même complexe chargé négativement lié au carbone et à un niveau associé au tellure. Comme pour l’absorption, moins le GaSb a d’accepteurs (ou plus il a de tellure), plus l’émission des basses énergies augmente.

Tous les puits quantiques qui ont par la suite été fabriqués (PQ200b et les suivants), l’ont été sur le substrat C. L’absorption à basse température a été mesurée pour les échantillons mentionnés au tableau 5.5 et le substrat C. Le coefficient d’absorption (couplé à l’épaisseur) des puits et de la couche tampon est montré à la figure 6.15. Le substrat n’a pas été ajouté à la courbe puisque le contact thermique dans le cryostat n’était pas bon, et la courbe affiche un décalage vers les basses énergies. En effet, il est impossible que l’absorption du substrat ne soit pas la même d’un échantillon à l’autre puisque chaque échantillon aura la contribution du substrat. Encore une fois, le maximum d’absorption se produit une vingtaine de meV avant l’énergie de bande interdite de 806 meV. Aucune autre signature optique particulière pouvant être reliée à celles observées par ER n’est observable par absorption, ce qui mené à des mesures de photoluminescence à basse température.

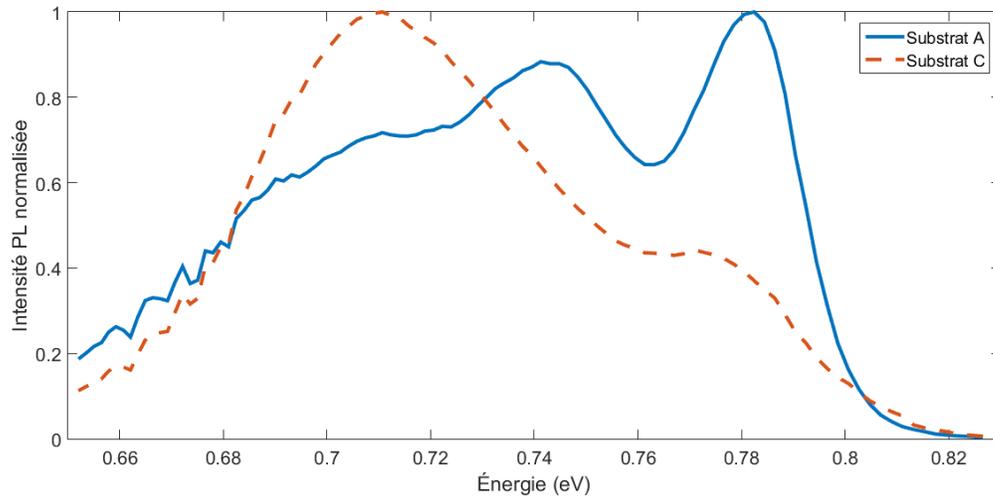
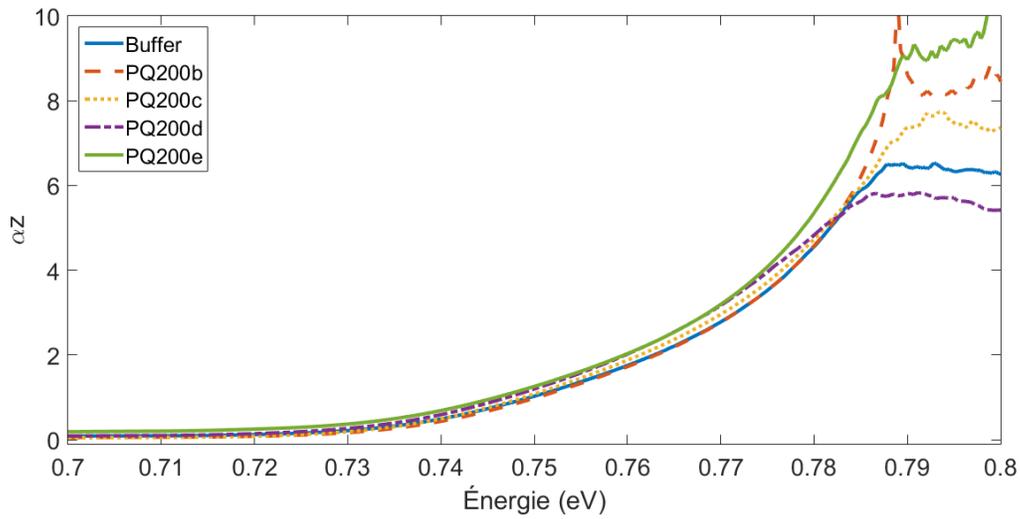


FIGURE 6.14 – Photoluminescence des substrats A et C à 12 K.

FIGURE 6.15 – αZ de la série PQ200 et de la couche tampon mesurés par absorption à 12 K.

6.4 Photoluminescence des couches tampon de GaSb

Échantillon	P_{Sb} (10^{-7} mbar) $\uparrow T$ ($^{\circ}\text{C}$)	V/III	τ_{GaSb} (MC/s)	P_{Sb} (10^{-7} mbar) $\downarrow T$ ($^{\circ}\text{C}$)
Buffer	2.1 (400)	4	0.27	2.1 (400)
Buffer2	2.8 (300), 3.7 (500)	4	0.27	2.8 (300)
Buffer3	2.8 (300), 3.1 (500)	3.3	0.27	2.8 (350)
Buffer4	5.1 (350)	3.4	0.54	5.1 (365)
Buffer5	5.4 (350), 13 (380)	6.9	0.54	13 (380)

Tableau 6.3 – Paramètres de croissance des couches tampon de 200 nm crues à 515 $^{\circ}\text{C}$. Les pressions d’antimoine indiquées sont celles utilisées lorsque l’échantillon était chauffé ($\uparrow T$) ou refroidi ($\downarrow T$) sans croissance

La longueur de demie atténuation d’un laser de longueur d’onde d’émission de 405(632.8) nm est de 11(30) nm dans le GaSb (109). Dans le cas de couches tampon, la longueur d’onde n’a aucune influence sur la photoluminescence observée à 12 K et l’émission normalisée est présentée à la figure 6.16. Les couches Buffer4 et Buffer5 ont été excitées par un laser à 632.8 nm et les pics fins sous 0.7 eV sont dus à des raies plasma de l’hélium et du néon et les caractéristiques des croissances sont présentées à la figure 6.3. L’émission de bande interdite attendue de 0.806 meV n’est pas observée et celle-ci est plutôt marquée par un pic large qui semble contenir plusieurs contributions centrées à 725 meV. En se référant aux niveaux répertoriés pour le GaSb, il s’agirait de recombinaisons associées à un exciton lié au complexe $(V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}})^{\cdot-}$. En effet, la présence de vacances et d’anti-sites de gallium représente la source principale de défauts observés, tel que présenté au chapitre 1. Le fait que ce complexe soit chargé signifie que la couche soit dopée par un surplus de donneurs. Les candidats possibles sont l’antimoine, l’oxygène, le carbone ou le tellure, qui sont tous des éléments ayant plus d’électrons de valence que le gallium.

Le premier test a été d’ouvrir la surpression d’antimoine à plus basse température et de la fermer lorsque l’échantillon était moins chaud. Les travaux de Koerperick montraient

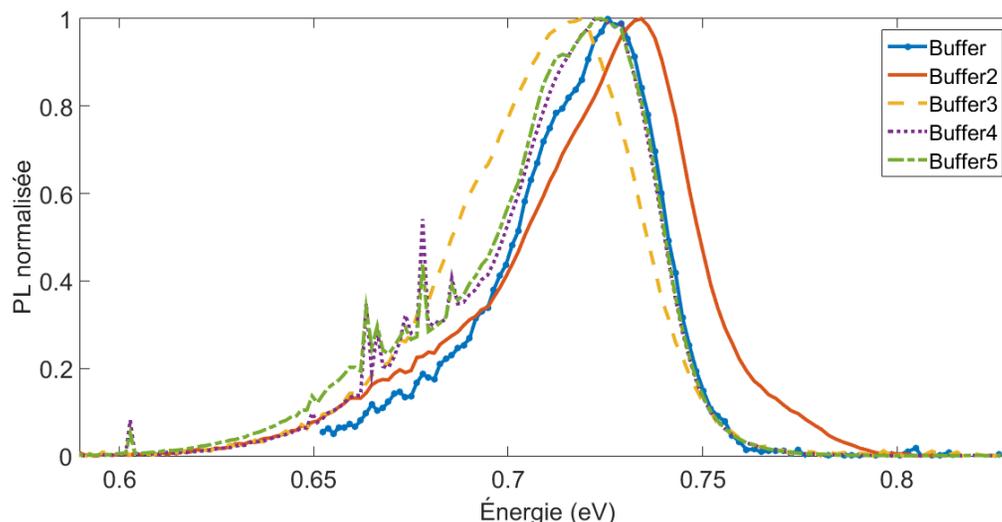


FIGURE 6.16 – Photoluminescence normalisée des couches tampon de GaSb à 12 K.

en effet que de sous alimenter la surface en antimoine diminuait l'intensité du pic en plus de le décaler vers les basses énergies (64). Le changement du Buffer à Buffer2 n'a pas réglé ce problème.

L'antimoine pourrait aussi jouer un rôle en étant remplacé par un gallium. La possibilité serait qu'un antimoine quitte son site et reste hors position en interstitiel. D'ailleurs, l'antimoine est reconnu pour avoir tendance à s'aggréger (59). Cette possibilité a été étudiée puisque le rapport V/III de 4 (Buffer et Buffer2) est plus élevé que celui de Koerperick (2.5) (64). Le ratio a pu être réduit à 3.3 (Buffer3) afin de permettre l'observation d'une croissance 2D par RHEED ; à 3.2, le patron peinait à redevenir 2D. D'ailleurs, l'échantillon a une apparence blanchâtre, caractéristique d'un manque d'éléments V. La PL ne s'est pas améliorée et a même décalé légèrement vers les basses énergies.

Ensuite, le taux de croissance de 0.27 MC/s a été doublé afin de laisser moins de temps au gallium de diffuser et ainsi de limiter les défauts. Bracht et coll. (110) ont d'ailleurs mesuré que la diffusion dans le matériau du gallium était beaucoup plus grande que celle de l'antimoine et que cette dernière avait tendance à s'auto-limiter par des interstitielles . Le

taux de croissance de 0.54 MC/s (Buffer4 et Buffer5) est plus standard que le précédent (59, 64, 65). Encore une fois, les mesures optiques n'ont donné pratiquement aucune différence. De plus, à ce taux de croissance, le rapport V/III a été changé de 3.4 (Buffer4) à 6.9 (Buffer5), sans changement.

L'oxygène ne devrait être que peu présent dans la chambre étant donné les deux chauffages que les substrats subissent avant d'entrer dans la chambre de croissance. De plus, l'étuvage du système et la désorption des sources après chaque remise en marche de ce dernier sont systématiques et devraient permettre d'évacuer l'oxygène présent. D'ailleurs, la pression de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-10} mbar témoigne du peu d'éléments résiduels dans le système. Le même argument est valable pour le carbone qui, en plus, a des niveaux spécifiques dans le GaSb à 710 et 780 meV. Le maximum étant plus haut que 710 meV, il ne semble pas plausible qu'il s'agisse de niveaux liés au carbone.

Enfin, le tellure est présent dans le substrat puisque celui-ci est compensé Te, afin de diminuer la nature p naturelle du GaSb. Il a été montré que, lors de la croissance de GaSb dopé Te par la méthode de Bridgman, le tellure a tendance à ségréguer. Il est possible de penser que le tellure diffuse en surface lors des étapes préparatoires de la croissance et qu'il s'intègre en infime quantité lors de celle-ci et rende le matériau obtenu dopé n. Toutefois, l'émission de la couche tampon ne ressemble pas à celle du substrat C, qui devrait contenir une densité plus forte en tellure. Il est donc peu probable que le tellure soit à l'origine de l'émission de la couche tampon.

Somme toute, l'origine des défauts dans le GaSb reste inexpliquée malgré les différents changements apportés aux croissances. Il se pourrait que la cellule de gallium soit contaminée et que les impuretés se trouvent dans celle-ci et donc que, peu importe les modifications, elles se retrouveront dans la couche.

6.5 Photoluminescence de puits quantiques d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$

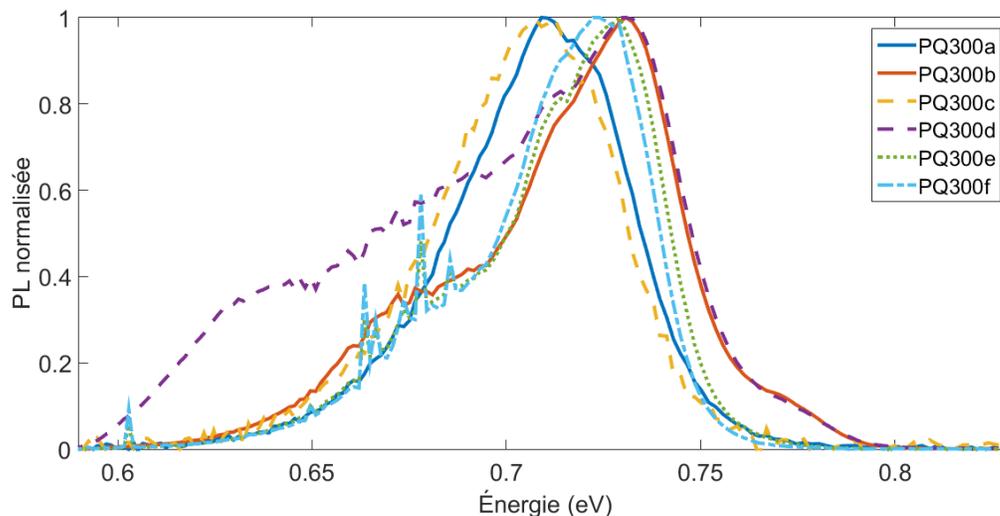


FIGURE 6.17 – Photoluminescence normalisée des puits quantiques de la série PQ300 à 12 K.

Malgré ce décalage énergétique d'émission du GaSb, des puits quantiques de 15 nm d' $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Sb}$ avec une couche chapeau de 35 nm ont été fabriqués en parallèle. Il s'agit de la série PQ300 qui a été présentée au chapitre précédent. Le fait d'augmenter la concentration d'indium est de permettre à l'énergie d'émission d'être plus basse que 700 meV, afin de ne pas être prise dans l'émission du GaSb. Malgré le fait que la longueur de demie atténuation ne soit que de 30 nm et que la couche chapeau fasse 35 nm, Donati et Motyka (47, 81) ont utilisé un laser argon à 514 nm (longueur de demie atténuation de 14 nm) avec une couche chapeau de 100 nm et ils ont observé l'émission du puits sans problème apparent. Un puits quantique de 15 nm à 30 % d'indium devrait émettre à 659 meV pour le niveau EH11, ou 635 meV pour la recombinaison du matériau non confiné et contraint.

Le seul échantillon qui se démarque par son émission, à la figure 6.17, est le PQ300d qui a une épaule d'émission à 625 meV, soit l'énergie d'émission du matériau non confiné. Il est à noter que le type de ligne, sur la figure, fait référence aux couches tampons présentées

à la figure 6.16. Cet échantillon a été fait à fort mouillage (0.94 MC), faible rapport V/III (4), courte interruption (20 s), faible température (440 °C) et faible taux de croissance (0.27 MC/S pour le GaSb). En changeant un seul de ces paramètres, l'épaule disparaît.

Il n'est pas clair si ce décalage énergétique de près de 90 meV pour le GaSb (entre l'énergie de bande interdite et l'émission observée), devrait aussi se trouver dans les alliages. Dans tous les cas, si ce niveau est présent dans les barrières de GaSb, évaluer l'alignement de bande risque de se faire entre des niveaux d'impuretés, ce qui n'apporte pas d'information sur la position relative des bandes des binaires.

Pour conclure, il semble que les niveaux observés dans le GaSb doivent impérativement être étudiés et réglés lors de la croissance avant de produire des hétéro-structures de haute qualité afin d'en observer l'alignement de bandes. Aussi, il sera préférable d'effectuer des mesures rapides en photoluminescence avant de se lancer dans une étude de la modulation de la spectroscopie.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Le nombre d'études sur des dispositifs optoélectroniques à base d'antimoniures ne cesse d'augmenter, mais sans une bonne compréhension des propriétés fondamentales de ces alliages. La motivation première de ces études est d'obtenir une longueur d'onde d'émission ou de détection précise avec la meilleure efficacité. Les détails de la croissance du matériau sont souvent incomplets, et il n'est pas toujours clair si les compositions mentionnées sont nominales ou si elles ont été mesurées. Ce manque d'informations rend la fabrication des couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ difficile puisque peu d'études fondamentales sur la croissance de ce matériau existent. De plus, le paramètre le plus important pour la réalisation d'hétérostructures quantiques est l'alignement des bandes énergétiques. Encore une fois, les études axées sur les dispositifs utilisent beaucoup des alliages contenant de l'aluminium, ce qui augmente l'énergie de bande interdite et le décalage énergétique des bandes aux hétérojonctions. Puisque ce décalage est grand, l'alignement exact n'est pas très important sur les propriétés du dispositif, ce qui évite de s'en soucier. Cette manière de procéder évite une question fondamentale plutôt que d'y répondre. Enfin, les alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ont la particularité de changer de type de recombinaison lorsqu'ils sont entourés de GaSb. La recombinaison peut être directe, indirecte et même voir les électrons occuper un niveau énergétique inférieur à celui des trous. La haute mobilité électronique, la large gamme spectrale exploitable et les différents types de recombinaison des alliages d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ sur GaSb sont de multiples raisons de pousser l'étude de ces matériaux afin de développer et de maîtriser les dispositifs optoélectroniques qui découleront de ces études.

Cette thèse s'est attardée à plusieurs problèmes mentionnés ci-haut. D'abord, un modèle a été construit afin de prédire la position énergétique des bandes de conduction et

de valence d'un alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. La méthode la plus rencontrée dans ce type d'étude est d'observer un échantillon à une composition donnée, puis de trouver le décalage entre les bandes de conduction et de valence de cet alliage et de celles d'un autre matériau, par exemple le GaSb, qui rend compte des mesures. Certains, suite à ce résultat, extrapolent la position des bandes des binaires qui composent cet alliage. Le modèle proposé dans cette thèse positionne les binaires, puis utilise la correction énergétique du paramètre de courbure de l'énergie de bande interdite en la répartissant sur les bandes de valence et de conduction. Ce paramètre u donne la proportion qui est appliquée à la bande de conduction et $1 - u$ à celle de valence. La valeur optimale de ce paramètre est $u = 0.75$ et correspond à un décalage de 110 meV entre la bande de valence de l'InSb et celle du GaSb.

À l'aide de ces valeurs, il est possible de simuler l'ensemble des positions énergétiques des bandes d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ et de qualifier le type de recombinaison que ce matériau aura lorsqu'il sera placé entre deux couches de GaSb. Plusieurs compositions permettent de passer de recombinaison de type I à type II et de type II à type III. Cette cartographie de l'alignement des bandes pour l'ensemble des compositions d'indium et d'arsenic dans cet alliage peut servir d'outil rapide et efficace pour cibler les zones d'intérêts pour des études fondamentales ou le développement de dispositifs. Ce modèle tient compte des effets de contrainte, de température et de confinement, et peut très bien se transposer aux autres semiconducteurs III-V.

Ensuite, cette thèse s'est attardée à comprendre et maîtriser l'incorporation d'indium dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ massif lors de l'épitaxie par jets moléculaires de cet alliage. Tel qu'attendu pour un élément III, l'indium colle à 100 % en surface et le rapport de flux d'atomes III donne la composition d'indium dans la couche, tel que mesuré par XRD. Toutefois, des mesures particulières doivent être prises aux interfaces GaSb/InGaSb/GaSb afin de limiter les gradients de composition d'indium. En simulant les profils de composition d'indium avec un modèle reproduisant la ségrégation, il est possible d'éliminer complètement

le gradient de composition à la première interface. Le mouillage d'indium en surface avant la croissance de l'alliage permet l'accumulation d'In sur celle-ci et cette épaisseur dépend de la température du substrat. Lorsque cette épaisseur est atteinte, la croissance de l'alliage peut débuter sans marquer la couche d'un gradient de composition. Toutefois, cet indium de surface devra être incorporé dans la couche de GaSb à la seconde interface. Il sera possible de diminuer l'épaisseur du gradient en faisant croître du GaSb à basse température immédiatement après la croissance de l'alliage. En réduisant de quelques monocouches l'épaisseur souhaitée du puits quantique et en complétant avec du GaSb, un puits presque optimal sera obtenu.

De plus, l'incorporation de l'arsenic a aussi été étudiée en fonction du rapport V/III. La source d'arsenic était sous forme de tétramères, ce qui n'avait jamais été fait précédemment dans l'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Les mesures XRD montrent que l'incorporation d'arsenic diminue lorsque le rapport V/III augmente pour une composition nominale d'arsenic fixe. Il a été montré, à l'aide d'un modèle de cinétique de surface, que l'adsorption des tétramères nécessite deux sites en surface et que la décomposition de ces tétramères en dimères est une réaction de deuxième ordre. Ceci a pour effet de favoriser la présence d'antimoine en surface qui bloque l'accès des sites aux molécules d'arsenic. Plus le rapport V/III est élevé, plus il y a d'antimoine en surface et moins il y aura d'incorporation d'arsenic. Les données expérimentales suggèrent qu'une plus grande présence d'indium en surface diminue l'incorporation d'arsenic, ce que le modèle ne peut reproduire, mais il est possible que la présence d'indium change le coefficient de collage des tétramères.

Enfin, des puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ont été observés par réflectance électromodulée afin d'observer le passage de type I à type II. Plutôt que d'observer les niveaux propres à ces puits quantiques, une signature optique était présente sur la majorité des spectres des puits quantiques et d'une couche tampon de GaSb. Ce niveau, vraisemblablement lié à un défaut dans le GaSb est visible en photoluminescence sous l'énergie de bande interdite. Plusieurs changements ont été apportés à la croissance du GaSb, soit

la température de croissance, le taux de croissance, le rapport V/III et la suppression d'antimoine durant les changements de températures, mais aucun changement notable n'a été observé. Il est possible que le problème provienne de la cellule de gallium dans le système, mais il sera impératif de comprendre la source de celui-ci avant de pouvoir continuer l'étude optique des antimoniures.

Perspectives

Il semble clair, par le dernier point mentionné à la section précédente, que fabriquer du GaSb sans défaut qui teinte les mesures optiques est un objectif à court terme pour le laboratoire de MBE à l'École polytechnique de Montréal. Sans la résolution de ce problème, il sera difficile d'étudier l'alignement de bande des alliages par mesures optiques. De plus, puisque les quaternaires sont fabriqués à basse température et que le GaSb semble développer des défauts facilement, il pourrait être préférable d'optimiser la croissance de GaSb à basse température. De cette manière, les changements de température lors de la croissance ne seraient plus une étape qui pourrait jouer un rôle dans la formation de défauts. Aussi, à basse température, les interfaces seraient beaucoup plus faciles à contrôler puisque moins d'une monocouche d'indium serait nécessaire en surface pour atteindre l'épaisseur d'équilibre de ségrégation, et la seconde interface aurait un gradient de composition moins épais.

Il serait important de vérifier expérimentalement les prédictions faites par le modèle de ségrégation. Plusieurs puits quantiques larges pourraient être faits sur le même échantillon afin d'observer les différences aux interfaces et de pouvoir mesurer par EDS la composition dans le puits, sans sonder le GaSb. De cette manière et en très peu de temps, l'ensemble des techniques prises pour améliorer les interfaces seraient sondées et ne demanderaient la préparation par FIB que d'un seul échantillon.

Dans le but d'incorporer de l'arsenic dans l'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, il est préférable

d'utiliser une source de dimère plutôt que de tétramère puisque le rapport V/III joue un rôle important sur la composition d'arsenic dans la couche. L'incorporation d'arsenic est plutôt linéaire en fonction du flux d'As₂, puisqu'il n'y a pas de dissociation de tétramère en surface. Toutefois, le système à l'École polytechnique de Montréal ne peut procéder ainsi.

En ce qui concerne l'arsenic, il a été vu que celui-ci ne s'incorpore pas de la même manière selon la composition d'indium dans l'alliage. Il pourrait être intéressant de quantifier davantage cet effet en fabricant des couches massives d'In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} à une composition nominale d'arsenic donnée et à un rapport V/III fixe, puis d'ajouter de l'indium à différentes compositions. En fait, en procédant ainsi, il serait encore possible de voir la transition type I vers type II mais en utilisant un autre chemin.

Le modèle qui a été proposé pour prédire l'alignement des bande en fonction de la composition s'est basé sur le système In_xGa_{1-x}Sb/GaSb puis In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb. L'emphase a été mise sur le décalage entre le GaSb et l'InSb et a donné un paramètre u de 0.75. Il n'est pas clair que cette valeur soit celle qui corresponde à tous les binaires et il serait intéressant de retourner dans les travaux déjà publiés sur des puits quantiques d'InGaAs sur InAs ou GaAs, d'InAsSb sur InAs ou InSb et de GaAsSb sur GaAs ou GaSb afin d'observer comment se comporte ce modèle et si la valeur de u change d'un système à l'autre. Ces alliages ne sont pas les seuls et il serait possible de faire de même avec les nitrures, les phosphures et les alliages comprenant de l'aluminium. Ce travail serait long et ardu, mais il y a beaucoup de résultats expérimentaux disponibles. Que le paramètre u soit différent ou le même dans tous les systèmes n'est pas important en soi, mais il permettrait de trouver le décalage de bande optimal entre chaque binaire.

Annexe A

Cinétique de surface

Le chapitre 5 s'attarde à la croissance des matériaux, et un modèle de cinétique de surface sera élaboré afin de rendre compte de la croissance de GaSb et de l'incorporation d'indium et d'arsenic dans celui-ci. Ce modèle se base sur l'arrivée d'atomes ou de molécules sur une surface où ils peuvent s'y coller, la quitter, se décomposer, dans le cas de molécules, ou se lier à d'autres espèces et s'incorporer dans le matériau. Chacun de ces mécanismes contribue à augmenter ou à diminuer la présence d'une espèce à la surface. En régime permanent, il y a autant d'atomes qui arrivent en surface qu'il y en a qui la quittent (quitter la surface inclut aussi le mécanisme d'incorporation).

Le cas le plus simple consiste en une espèce A et une espèce B qui arrivent à la surface et qui peuvent former le composé AB. Les sites A et B sont exclusifs, c'est-à-dire que les deux espèces ne sont pas en compétition à la surface pour des sites (sites A et sites B).



Les constantes J sont les flux d'éléments arrivant en surface, les k_{-1} sont les taux de désorption et le k_i est celui d'incorporation des atomes formant le composé. Une espèce sans astérisque signifie qu'elle est sous forme gazeuse, alors qu'avec cet astérisque, elle est adsorbée par la surface. En régime permanent, la fraction de la surface couverte par une espèce θ est invariante dans le temps. Il est donc possible d'écrire les équations suivantes :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0 = S_A J_A (1 - \theta_A) - k_{-A} \theta_A - k_{iAB} \theta_A \theta_B, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = 0 = S_B J_B (1 - \theta_B) - k_{-B} \theta_B - k_{iAB} \theta_B \theta_A. \quad (\text{A.5})$$

Les constantes S représentent le coefficient de collage des atomes et $k_{iAB} \theta_B \theta_A$ est le taux de croissance du matériau. En solutionnant les équations A.4 et A.5 en fonction des constantes de réaction, l'aire couverte par chaque espèce sera trouvée. Il sera possible de trouver les flux nécessaires de chaque espèce pour permettre la croissance stoechiométrique du composé.

Un cas plus complexe est celui où deux espèces sont en compétition pour des sites afin de former un alliage. Par exemple, les éléments A, B et C qui forment le composé $AB_x C_{1-x}$. Les équations de réaction A.1, A.2 et A.3 demeurent, à l'exception du site B qui est maintenant un site BC. Il suffit d'ajouter une équation similaire à B pour C et une autre pour la formation du composé AC. Toutefois, la cinétique en régime permanent modifierait les équations de la manière suivante :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0 = S_A J_A (1 - \theta_A) - k_{-A} \theta_A - k_{iAB} \theta_A \theta_B - k_{iAC} \theta_A \theta_C, \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = 0 = S_B J_B (1 - \theta_B - \theta_C) - k_{-B} \theta_B - k_{iAB} \theta_B \theta_A, \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d\theta_C}{dt} = 0 = S_C J_C (1 - \theta_B - \theta_C) - k_{-C} \theta_C - k_{iAC} \theta_C \theta_A. \quad (\text{A.8})$$

De la même manière, en résolvant pour trouver les θ , il est possible d'évaluer la composition dans l'alliage par le ratio $\frac{k_{iAC} \theta_A \theta_C}{k_{iAB} \theta_A \theta_B + k_{iAC} \theta_A \theta_C}$.

Un autre possibilité est la dissociation d'une molécule lors de l'adsorption. Cette réaction sera du second ordre si deux sites sont requis pour que la réaction se produise. Par exemple, pour l'adsorption dissociative de A_2 , l'équation A.9 s'écrit :



En supposant que A_2 ne colle pas en surface, qu'il ne réagisse pas avec B et que les réactions entre A et B soient les mêmes que celles décrite précédemment, alors :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0 = S_{A2}J_{A2}(1 - \theta_A)^2 - k_{-A2}\theta_A - k_{iAB}\theta_A\theta_B. \quad (\text{A.10})$$

Le fait que les termes $(1 - \theta_A)$ et θ_A soient au carré changera la superficie couverte par les atomes A et B par rapport au premier cas présenté et pourra, selon les coefficients de réaction, fortement limiter la croissance.

Le cas du GaAs

B. A. Joyce et coll. ont travaillé beaucoup sur la cinétique de croissance du GaAs (93, 105). Plusieurs points importants sont apportés en ce qui concerne l'ordre des réactions et comment les molécules s'incorporent.

- L'incorporation d'arsenic est une réaction d'ordre 0 par rapport à la population de gallium : θ_{Ga} sera très faible comparativement au flux d'atomes qui arrive en surface. Cette variable sera gardée dans le modèle plutôt que d'être posée à 0 et servira à vérifier que le gallium ne couvre pas une grande surface. Lorsque celui-ci le fera, alors il sera clair que la réaction manque d'élément V pour qu'il s'incorpore.
- Les dimères d'arsenic sont adsorbés en précurseurs sous forme moléculaire et ne font pas mention d'un second ordre (alors qu'ils le font pour d'autres réactions). Il sera donc considéré que les dimères sont adsorbés sur un seul site V et qu'ils se

décomposeront en atomes en s'incorporant.

- Le coefficient d'incorporation des dimères est de 1, alors qu'il est de 0.5 pour les tétramères lorsque la température du substrat est de 460 °C comme ce sera le cas pour les croissances de cette étude. Ce coefficient détermine le nombre d'atomes incorporés en fonction du nombre d'atomes dans la molécule : 2 incorporés pour le dimère, 2 incorporés pour le tétramère.
- Les taux de désorption de As_2 et As_4 sont 100 fois plus petits que leur taux d'incorporation.
- La désorption des tétramères d'arsenic et leur dissociation en dimères est une réaction de deuxième ordre.

Tous ces points seront incorporés au modèle pour l'arsenic et l'antimoine. Toutefois, l'antimoine a une pression de vapeur inférieure à celle de l'arsenic pour une température donnée, ce qui signifie que la désorption de Sb_2 pourrait être moins importante.

Ségrégation d'indium

Il a été mentionné au chapitre 1 que l'indium avait tendance à ségréguer en surface lors de la croissance d'InGaAs sur GaAs (67). Le même formalisme utilisé dans ces travaux le sera pour cette thèse afin de prédire le profil de composition d'indium aux hétéro-jonctions GaSb/InGaSb/GaSb. Le coefficient R de ségrégation montre la fraction d'indium qui suivra la surface plutôt que de s'incorporer dans la couche.

$$x_s(i) = x_0 R^i + x_n \frac{1 - R^i}{1 - R}. \quad (\text{A.11})$$

Dans cette équation, i , x_s , x_0 et x_n représentent respectivement le nombre de monocouches crues, l'épaisseur en monocouche d'indium en surface, l'épaisseur d'indium déposé avant la croissance et la composition nominale d'indium (qui peut se représenter en fraction de mono-couche). Puisque l'indium ne peut aller ailleurs qu'en surface ou dans la couche, la différence entre la composition incidente et la variation d'épaisseur d'indium en surface entre deux couches i donne la composition dans la couche pour un i donné :

$$x(i) = x_n - (x_s(i) - x_s(i - 1)). \quad (\text{A.12})$$

Les équations A.11 et A.12 permettent de simuler la première interface. Lors de la seconde, il n'y a plus d'apport en indium, ce qui fait en sorte que l'indium de surface ne fait que se vider dans les couches suivantes :

$$x_s(i') = x_0 R^{i'}, \quad (\text{A.13})$$

$$x(i) = x_s(i - 1)(1 - R). \quad (\text{A.14})$$

L'indice sur i signifie que le compte sur les monocouches recommence à 1 pour la première mono-couche après la seconde interface. x_0 est l'épaisseur d'indium accumulé en surface lors de la croissance de la dernière monocouche du composé (cette valeur est équivalente à $x_s(i - 1)$).

Annexe B

Calculs des positions énergétiques des bandes

Cette annexe présente les différentes fonctions MATLAB utilisées pour produire les résultats du chapitre 4. Des commentaires ont été ajoutés dans les codes afin de comprendre les variables utilisées et certaines références sont faites aux équations présentées dans les chapitres précédents. Chaque paramètre est une matrice 1001x1001 où le GaSb est en (1,1), l'InSb en (1001,1), le GaAs en (1,1001) et l'InAs en (1001,1001). Sauf indication contraire, toutes les valeurs physiques sont tirées de Vurgaftman et coll. (7).

La fonction energiecontrainteUT.m

```

1
2 function [ $\Delta$ InGaAsSb, InGaAsSb, EInGaAsSb, HHInGaAsSb, LHInGaAsSb, x, y ...
3     , AInGaAsSb, dES, dEHC, dEHV, courbure, EG, CBInGaAsSb, VBInGaAsSb, epsilon] ...
4     =energiecontrainteUT(T, u)
5
6 %Cette fonction calcule différents paramètres énergétiques listés ci-bas:
7 % $\Delta$ InGaAsSb:  $\Delta_{so}$ 
8 %InGaAsSb: l'énergie de bande interdite pour l'alliage non contraint
9 %EInGaAsSb: minimum énergétique de la bande de conduction contrainte ...
10     au point Gamma
11 %HHInGaAsSb: maximum énergétique de la bande de valence trou lourd au ...
12     point Gamma
13 %LHInGaAsSb: maximum énergétique de la bande de valence trou léger au ...
14     point Gamma
15 %x: composition d'indium
16 %y: composition d'arsenic
17 %AINGaAsSb: paramètre de maille

```

```

15 %dES: décalage énergétique lié à la contrainte de cisaillement
16 %dEHC: décalage énergétique sur la bande de conduction lié à la ...
    contrainte hydrostatique
17 %dEHV: décalage énergétique sur la bande de conduction lié à la ...
    contrainte hydrostatique
18 %courbure: décalage énergétique lié à la courbure de bande
19 %EG: énergie de bande interdite du matériau contraint
20 %CBInGaAsSb: minimum énergétique de la bande de conduction non contrainte
21 %au point \Gamma
22 %VBIInGaAsSb: maximum énergétique de la bande de conduction non contrainte
23 %au point \Gamma
24 %epsilon: différence de paramètre de maille relative par rapport au GaSb
25 %T: température en Kelvin
26 %u: paramètre associé à la répartition de l'effet de courbure ...
    appliqué sur
27 %la bande de conduction
28
29 [meINGAASSB,mhhINGAASSB,mlhINGAASSB,InGaAsSb,x,y,courbure,dInGaAsSb,...
30     ΔInGaAsSb,EG,dES,dEHC,dEHV]=massecont(T);
31 [AInGaAsSb,epsilon,dETC,dETV]=contT(T);
32
33 ratioM=zeros(1001,1001);
34
35 %Énergie de bande interdite (0 K), paramètre alpha, paramètre beta ...
    (loi de Varshni) des binaires
36 GaAs=[1.519 0.0005405 204];
37 GaSb=[0.812 0.000417 140];
38 InAs=[0.417 0.000276 93];
39 InSb=[0.235 0.00032 170];
40
41
42 %ratioM quantifie le rapport des masses effectives (équation 2.16)
43 for i=1:1001
44     for j=1:1001

```

```

45     if epsilon(i,j) ≤ 0
46         ratioM(i,j)=meINGAASSB(i,j)/(meINGAASSB(i,j)+...
47             mhhINGAASSB(i,j));
48     else
49         ratioM(i,j)=meINGAASSB(i,j)/(meINGAASSB(i,j)+...
50             mlhINGAASSB(i,j));
51     end
52 end
53 end
54
55 EPH=zeros(1001,1001);
56 EPHC=zeros(1001,1001);
57 EPHV=zeros(1001,1001);
58
59 %EPH: variation d'énergie liée au couplage électron-phonon
60 %EPHC: variation d'énergie liée au couplage électron-phonon associée ...
    à la
61 %bande de conduction
62 %EPHV: variation d'énergie liée au couplage électron-phonon associée ...
    à la
63 %bande de valence
64 %dInGaAsSb: variation d'énergie de bande bande interdite calculée par la
65 %loi de Varshni (équation 2.2)
66 %dETC: variation d'énergie associée à la dilatation du paramètre de ...
    maille
67 %sur la bande de conduction
68 %dETV: variation d'énergie associée à la dilatation du paramètre de ...
    maille
69 %sur la bande de valence
70
71 for i=1:1001
72     for j=1:1001
73         EPH(i,j)=dInGaAsSb(i,j)+dETC(i,j)+dETV(i,j);
74         EPHC(i,j)=EPH(i,j)*ratioM(i,j);

```

```

75         EPHV(i, j)=EPH(i, j)*(1-ratioM(i, j));
76     end
77 end
78
79
80 %Positions énergétiques du maximum des bandes de valence ...
      non-contraintes (VB0) et
81 %du minimum des bandes de conduction (CB0) à T = 0 K. L'InSb doit ...
      être positionné
82 %en fonction du choix de u au départ (voir Tableau 4.4)
83 VB0GaSb=-0.03;
84 VB0GaAs=-0.8;
85 VB0InAs=-0.59;
86 VB0InSb=0.08;
87
88
89 CB0GaSb=VB0GaSb+GaSb(1);
90 CB0GaAs=VB0GaAs+GaAs(1);
91 CB0InAs=VB0InAs+InAs(1);
92 CB0InSb=VB0InSb+InSb(1);
93
94
95 VB0GaAsSb=y.*VB0GaAs+(1-y).*VB0GaSb;
96 VB0InAsSb=y.*VB0InAs+(1-y).*VB0InSb;
97 CB0InAsSb=y.*CB0InAs+(1-y).*CB0InSb;
98 CB0GaAsSb=y.*CB0GaAs+(1-y).*CB0GaSb;
99
100
101 VBInGaAsSb=zeros(1001,1001);
102 VBInGaAsSb0=zeros(1001,1001);
103 CBInGaAsSb=zeros(1001,1001);
104
105 %Les décalages énergétiques liés à la température sont appliqués sur les
106 %bandes de valence et de conduction

```

```

107 %Les contraintes sont calculées à l'aide des équations 2.7 et 2.8
108 for i=1:1001
109     for j=1:1001
110         if i==1 && j==1
111             VBInGaAsSb(i,j)=VB0GaSb-dETV(i,j)+EPHV(i,j);
112             CBInGaAsSb(i,j)=CB0GaSb+dETC(i,j)-EPHC(i,j);
113         elseif i==1 && j==1001
114             VBInGaAsSb(i,j)=VB0GaAs-dETV(i,j)+EPHV(i,j);
115             CBInGaAsSb(i,j)=CB0GaAs+dETC(i,j)-EPHC(i,j);
116         elseif i==1001 && j==1
117             VBInGaAsSb(i,j)=VB0InSb-dETV(i,j)+EPHV(i,j);
118             CBInGaAsSb(i,j)=CB0InSb+dETC(i,j)-EPHC(i,j);
119         elseif i==1001 && j==1001
120             VBInGaAsSb(i,j)=VB0InAs-dETV(i,j)+EPHV(i,j);
121             CBInGaAsSb(i,j)=CB0InAs+dETC(i,j)-EPHC(i,j);
122         else
123             VBInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*VB0GaAsSb(j)+x(i)*VB0InAsSb(j)...
124                 -dETV(i,j)+EPHV(i,j)+(1-u)*courbure(i,j);
125             VBInGaAsSb0(i,j)=(1-x(i))*VB0GaAsSb(j)+x(i)*VB0InAsSb(j);
126             CBInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*CB0GaAsSb(j)+x(i)*CB0InAsSb(j)...
127                 +dETC(i,j)-EPHC(i,j)-u*courbure(i,j);
128         end
129     end
130 end
131
132
133 %Calculs des positions des bandes contraintes (équations 2.17-2.19)
134 EInGaAsSb=CBInGaAsSb+dEHC;
135 HHInGaAsSb=VBInGaAsSb+dES-dEHV;
136 LHInGaAsSb=VBInGaAsSb-dEHV-0.5.*(dES+ΔInGaAsSb)+...
137     0.5*sqrt(ΔInGaAsSb.^2-2.*dES.*ΔInGaAsSb+9.*dES.^2);

```

La fonction massecont.m

```

1 function [meINGAASSB,mhhINGAASSB,mlhINGAASSB,InGaAsSb,x,y,courbure,...
2     dInGaAsSb,deltaInGaAsSb,EG,dES,dEHC,dEHV]=massecont(T)
3
4 %Cette fonction calcule les masses effectives:
5 %meINGAASSB: masse effective électronique
6 %mhhINGAASSB: masse effective trou lourd
7 %mlhINGAASSB: masse effective trou léger
8 %InGaAsSb: l'énergie de bande interdite pour l'alliage non contraint
9 %x: composition d'indium
10 %y: composition d'arsenic
11 %courbure: décalage énergétique lié à la courbure de bande
12 %deltaInGaAsSb: \Delta_{so}
13 %dInGaAsSb: variation d'énergie de bande bande interdite calculée par la
14 %loi de Varshni (équation 2.2)
15 %EG: énergie de bande interdite du matériau contraint
16 %dES: décalage énergétique lié à la contrainte de cisaillement
17 %dEHC: décalage énergétique sur la bande de conduction lié à la ...
    contrainte hydrostatique
18 %dEHV: décalage énergétique sur la bande de conduction lié à la ...
    contrainte hydrostatique
19 %T: température en Kelvin
20
21
22 %Calcul des énergies de barrière des composés d'InGaAsSb
23 [InGaAsSb,x,y,courbure,dInGaAsSb,deltaInGaAsSb]=energiequat(T);
24 [dES,dEHC,dEHV]=contrainte(T);
25
26 %Paramètres de Luttinger gamma1, gamma2, élément de matrice entre la ...
    bande de
27 %conduction et la bande de valence (EP), le paramètre de Kane (F).
28 gamma1=[6.98 20 13.4 34.8]; %GaAs InAs GaSb InSb

```

```

29 gamma2=[2.06 8.5 4.7 15.5];
30 F=[-1.94 -2.9 -1.63 -0.23];
31 EP=[28.8 21.5 27 23.3];
32
33 %Paramètres de courbure connus
34 CmhhInGaAs=-0.145;
35 CmlhInGaAs=0.0202;
36 CEPInGaAs=-1.48;
37 CFInGaAs=1.77;
38 CmlhInGaSb=0.011;
39 CFInGaSb=-6.84;
40
41 %Masses effectives de trous lourds (hh) et légers (lh) des binaires ...
    (équations 2.12 et 2.13)
42 mhh=1./(gamma1-2*gamma2); %en fonction de m0
43 mlh=1./(gamma1+2*gamma2);
44
45
46 %Masses effectives de trous lourds (hh) et légers (lh) des ternaires
47 mhhINASSB=(1-y).*mhh(4)+y.*mhh(2);
48 mlhINASSB=(1-y).*mlh(4)+y.*mlh(2);
49 mhhGAASSB=(1-y).*mhh(3)+y.*mhh(1);
50 mlhGAASSB=(1-y).*mlh(3)+y.*mlh(1);
51
52
53
54 %Énergies des ternaires
55 FINASSB=(1-x).*F(4)+x.*F(2);
56 EPINASSB=(1-x).*EP(4)+x.*EP(2);
57
58 FGAASSB=(1-x).*F(3)+x.*F(1);
59 EPGAASSB=(1-x).*EP(3)+x.*EP(1);
60
61

```

```

62 mhhINGAASSB=zeros(1001,1001);
63 mlhINGAASSB=zeros(1001,1001);
64 FINGAASSB=zeros(1001,1001);
65 EPINGAASSB=zeros(1001,1001);
66 meINGAASSB=zeros(1001,1001);
67
68
69 %Calculs de l'énergie de bande interdite (équations 2.9 et 2.10)
70 EHH=InGaAsSb+dEHC+dEHV-dES;
71 ELH=InGaAsSb+dEHC+dEHV+0.5.*(dES+ΔInGaAsSb)-...
72     0.5*sqrt(ΔInGaAsSb.^2-2.*dES.*ΔInGaAsSb+9.*dES.^2);
73
74 EG=zeros(1001,1001);
75 for i=1:1001
76     for j=1:1001
77         if EHH(i,j)>ELH(i,j)
78             EG(i,j)=ELH(i,j);
79         else
80             EG(i,j)=EHH(i,j);
81         end
82     end
83 end
84
85 %Calculs pour les quaternaires
86 for i=1:1001
87     for j=1:1001
88         if i==1 && j==1
89             mhhINGAASSB(i,j)=mhh(3);
90             mlhINGAASSB(i,j)=mlh(3);
91             FINGAASSB(i,j)=F(3);
92             EPINGAASSB(i,j)=EP(3);
93             meINGAASSB(i,j)=1./((1+2*FINGAASSB(i,j))...
94                 +(EPINGAASSB(i,j).*(EG(i,j)+2*ΔInGaAsSb(i,j)/3))./...
95                 (EG(i,j).*(EG(i,j)+ΔInGaAsSb(i,j)))));

```

```

96     elseif i==1 && j==1001
97         mhhINGAASSB(i,j)=mhh(1);
98         mlhINGAASSB(i,j)=mlh(1);
99         FINGAASSB(i,j)=F(1);
100        EPINGAASSB(i,j)=EP(1);
101        meINGAASSB(i,j)=1./((1+2*FINGAASSB(i,j))...
102            +(EPINGAASSB(i,j).*(EG(i,j)+2*ΔInGaAsSb(i,j)/3))./...
103            (EG(i,j).*(EG(i,j)+ΔInGaAsSb(i,j))));
104     elseif i==1001 && j==1
105         mhhINGAASSB(i,j)=mhh(4);
106         mlhINGAASSB(i,j)=mlh(4);
107         FINGAASSB(i,j)=F(4);
108         EPINGAASSB(i,j)=EP(4);
109         meINGAASSB(i,j)=1./((1+2*FINGAASSB(i,j))...
110            +(EPINGAASSB(i,j).*(EG(i,j)+2*ΔInGaAsSb(i,j)/3))./...
111            (EG(i,j).*(EG(i,j)+ΔInGaAsSb(i,j))));
112     elseif i==1001 && j==1001
113         mhhINGAASSB(i,j)=mhh(2);
114         mlhINGAASSB(i,j)=mlh(2);
115         FINGAASSB(i,j)=F(2);
116         EPINGAASSB(i,j)=EP(2);
117         meINGAASSB(i,j)=1./((1+2*FINGAASSB(i,j))...
118            +(EPINGAASSB(i,j).*(EG(i,j)+2*ΔInGaAsSb(i,j)/3))./...
119            (EG(i,j).*(EG(i,j)+ΔInGaAsSb(i,j))));
120     else
121         mhhINGAASSB(i,j)=(1-x(i))*mhhGAASSB(j)+x(i)*mhhINASSB(j)-...
122             (x(i)*(1-x(i))*y(j)*CmhhInGaAs);
123         mlhINGAASSB(i,j)=(1-x(i))*mlhGAASSB(j)+x(i)*mlhINASSB(j)-...
124             (x(i)*(1-x(i))*((1-y(j))*CmlhInGaSb+y(j)*CmlhInGaAs));
125         FINGAASSB(i,j)=(1-x(i))*FGAASSB(j)+x(i)*FINASSB(j)-...
126             (x(i)*(1-x(i))*((1-y(j))*CFInGaSb+y(j)*CFInGaAs));
127         EPINGAASSB(i,j)=(1-x(i))*EPGAASSB(j)+x(i)*EPINASSB(j)-...
128             (x(i)*(1-x(i))*y(j)*CEPInGaAs);
129         meINGAASSB(i,j)=1./((1+2*FINGAASSB(i,j))...

```

```

130         + (EPINGAASSB(i, j) .* (EG(i, j) + 2 * ΔInGaAsSb(i, j) / 3)) ./ ...
131         (EG(i, j) .* (EG(i, j) + ΔInGaAsSb(i, j)));
132
133     end
134 end
135 end

```

La fonction contT.m

```

1 function [AInGaAsSb, epsilon, dETC, dETV, AInGaAsSb0, C11InGaAsSb...
2     , C12InGaAsSb, paCInGaAsSb, paVInGaAsSb, pbInGaAsSb] = contT(T)
3
4 %Cette fonction calcule les décalages énergétiques liés à la ...
5     variation du
6     paramètre de maille en fonction de la température:
7 %AInGaAsSb: paramètre de maille
8 %epsilon: différence de paramètre de maille relative par rapport au GaSb
9 %dETC: variation d'énergie associée à la dilatation du paramètre de ...
10     maille
11     sur la bande de conduction
12 %dETV: variation d'énergie associée à la dilatation du paramètre de ...
13     maille
14     sur la bande de valence
15 %AInGaAsSb0: paramètre de maille à 0 K
16 %C11InGaAsSb, C12InGaAsSb: coefficients d'élasticité
17 %paCInGaAsSb, paVInGaAsSb, pbInGaAsSb: potentiels de déformation
18     hydrostatique (conduction et valence) et de cisaillement
19 %T: température en Kelvin
20
21 %Compositions d'indium et d'arsenic
22 x=0:0.001:1;

```

```

20 y=0:0.001:1;
21
22 %paramètre de maille à 300 K et dépendance en température
23 aGaAs=[5.65325 0.0000388];
24 aGaSb=[6.0959 0.0000472];
25 aInAs=[6.0583 0.0000274];
26 aInSb=[6.4794 0.0000348];
27
28 AGaAs=aGaAs(1)+aGaAs(2)*(T-300);
29 AGaSb=aGaSb(1)+aGaSb(2)*(T-300);
30 AInAs=aInAs(1)+aInAs(2)*(T-300);
31 AInSb=aInSb(1)+aInSb(2)*(T-300);
32
33 AGaAs0=aGaAs(1)+aGaAs(2)*(-300);
34 AGaSb0=aGaSb(1)+aGaSb(2)*(-300);
35 AInAs0=aInAs(1)+aInAs(2)*(-300);
36 AInSb0=aInSb(1)+aInSb(2)*(-300);
37
38 %Calculs des ternaires
39 AGaAsSb=(1-y).*AGaSb+y.*AGaAs;
40 AInAsSb=(1-y).*AInSb+y.*AInAs;
41 AInGaAs=(1-x).*AGaAs+x.*AInAs;
42 AInGaSb=(1-x).*AGaSb+x.*AInSb;
43
44 AGaAsSb0=(1-y).*AGaSb0+y.*AGaAs0;
45 AInAsSb0=(1-y).*AInSb0+y.*AInAs0;
46 AInGaAs0=(1-x).*AGaAs0+x.*AInAs0;
47 AInGaSb0=(1-x).*AGaSb0+x.*AInSb0;
48
49
50 %Coefficients d'élasticité (x10^{-11})
51 C11GaAs=1221;
52 C12GaAs=566;
53 C11GaSb=884.2;

```

```
54 C12GaSb=402.6;
55 C11InAs=832.9;
56 C12InAs=452.6;
57 C11InSb=684.7;
58 C12InSb=373.5;
59
60
61 %Calculs des ternaires
62 C11GaAsSb=(1-y) .*C11GaSb+y .*C11GaAs;
63 C12GaAsSb=(1-y) .*C12GaSb+y .*C12GaAs;
64 C11InAsSb=(1-y) .*C11InSb+y .*C11InAs;
65 C12InAsSb=(1-y) .*C12InSb+y .*C12InAs;
66 C11InGaAs=(1-x) .*C11GaAs+x .*C11InAs;
67 C12InGaAs=(1-x) .*C12GaAs+x .*C12InAs;
68 C11InGaSb=(1-x) .*C11GaSb+x .*C11InSb;
69 C12InGaSb=(1-x) .*C12GaSb+x .*C12InSb;
70
71 %Potentiels de déformation
72 paCGaAs=-7.17;
73 paVGaAs=-1.16;
74 pbGaAs=-2;
75 paCInAs=-5.08;
76 paVInAs=-1.00;
77 pbInAs=-1.8;
78 paCGaSb=-7.5;
79 paVGaSb=-0.8;
80 pbGaSb=-2;
81 paCInSb=-6.94;
82 paVInSb=-0.36;
83 pbInSb=-2.0;
84
85 %Coefficient de courbure
86 CpaCInGaAs=2.61;
87
```

```

88 %Calculs des ternaires
89 paCGaAsSb=(1-y) .*paCGaSb+y .*paCGaAs;
90 paVGaAsSb=(1-y) .*paVGaSb+y .*paVGaAs;
91 pbGaAsSb=(1-y) .*pbGaSb+y .*pbGaAs;
92
93 paCInAsSb=(1-y) .*paCInSb+y .*paCInAs;
94 paVInAsSb=(1-y) .*paVInSb+y .*paVInAs;
95 pbInAsSb=(1-y) .*pbInSb+y .*pbInAs;
96
97 paVInGaAs=(1-x) .*paVGaAs+x .*paVInAs;
98 pbInGaAs=(1-x) .*pbGaAs+x .*pbInAs;
99
100 paVInGaSb=(1-x) .*paVGaSb+x .*paVInSb;
101 pbInGaSb=(1-x) .*pbGaSb+x .*pbInSb;
102
103
104 AInGaAsSb=zeros(1001,1001);
105 AInGaAsSb0=zeros(1001,1001);
106 C11InGaAsSb=zeros(1001,1001);
107 C12InGaAsSb=zeros(1001,1001);
108 paCInGaAsSb=zeros(1001,1001);
109 paVInGaAsSb=zeros(1001,1001);
110 pbInGaAsSb=zeros(1001,1001);
111 epsilon=zeros(1001,1001);
112 dETC=zeros(1001,1001);
113 dETV=zeros(1001,1001);
114
115
116 %dETC et dETV calculés par l'équation 2.14
117 for i=1:1001
118     for j=1:1001
119         if i==1 && j==1
120             AInGaAsSb(i,j)=AGaSb;
121             AInGaAsSb0(i,j)=AGaSb0;

```

```

122     C11InGaAsSb(i, j)=C11GaSb;
123     C12InGaAsSb(i, j)=C12GaSb;
124     paCInGaAsSb(i, j)=paCGaSb;
125     paVInGaAsSb(i, j)=paVGaSb;
126     pbInGaAsSb(i, j)=pbGaSb;
127     epsilon(i, j)=(AGaSb-AGaSb) ./AGaSb;
128     dETC(i, j)=( (AInGaAsSb(i, j) ^3-AInGaAsSb0(i, j) ^3) / ...
129         AInGaAsSb0(i, j) ^3) *paCInGaAsSb(i, j);
130     dETV(i, j)=( (AInGaAsSb(i, j) ^3-AInGaAsSb0(i, j) ^3) / ...
131         AInGaAsSb0(i, j) ^3) *paVInGaAsSb(i, j);
132     elseif i==1 && j==1001
133         AInGaAsSb(i, j)=AGaAs;
134         AInGaAsSb0(i, j)=AGaAs0;
135         C11InGaAsSb(i, j)=C11GaAs;
136         C12InGaAsSb(i, j)=C12GaAs;
137         paCInGaAsSb(i, j)=paCGaAs;
138         paVInGaAsSb(i, j)=paVGaAs;
139         pbInGaAsSb(i, j)=pbGaAs;
140         epsilon(i, j)=(AGaSb-AGaAs) ./AGaAs;
141         dETC(i, j)=( (AInGaAsSb(i, j) ^3-AInGaAsSb0(i, j) ^3) / ...
142             AInGaAsSb0(i, j) ^3) *paCInGaAsSb(i, j);
143         dETV(i, j)=( (AInGaAsSb(i, j) ^3-AInGaAsSb0(i, j) ^3) / ...
144             AInGaAsSb0(i, j) ^3) *paVInGaAsSb(i, j);
145     elseif i==1001 && j==1
146         AInGaAsSb(i, j)=AInSb;
147         AInGaAsSb0(i, j)=AInSb0;
148         C11InGaAsSb(i, j)=C11InSb;
149         C12InGaAsSb(i, j)=C12InSb;
150         paCInGaAsSb(i, j)=paCInSb;
151         paVInGaAsSb(i, j)=paVInSb;
152         pbInGaAsSb(i, j)=pbInSb;
153         epsilon(i, j)=(AGaSb-AInSb) ./AInSb;
154         dETC(i, j)=( (AInGaAsSb(i, j) ^3-AInGaAsSb0(i, j) ^3) / ...
155             AInGaAsSb0(i, j) ^3) *paCInGaAsSb(i, j);

```

```

156         dETV(i, j) = ((AInGaAsSb(i, j) ^ 3 - AInGaAsSb0(i, j) ^ 3) / ...
157             AInGaAsSb0(i, j) ^ 3) * paVInGaAsSb(i, j);
158     elseif i == 1001 && j == 1001
159         AInGaAsSb(i, j) = AInAs;
160         AInGaAsSb0(i, j) = AInAs0;
161         C11InGaAsSb(i, j) = C11InAs;
162         C12InGaAsSb(i, j) = C12InAs;
163         paCInGaAsSb(i, j) = paCInAs;
164         paVInGaAsSb(i, j) = paVInAs;
165         pbInGaAsSb(i, j) = pbInAs;
166         epsilon(i, j) = (AGaSb - AInAs) ./ AInAs;
167         dETC(i, j) = ((AInGaAsSb(i, j) ^ 3 - AInGaAsSb0(i, j) ^ 3) / ...
168             AInGaAsSb0(i, j) ^ 3) * paCInGaAsSb(i, j);
169         dETV(i, j) = ((AInGaAsSb(i, j) ^ 3 - AInGaAsSb0(i, j) ^ 3) / ...
170             AInGaAsSb0(i, j) ^ 3) * paVInGaAsSb(i, j);
171     else
172         AInGaAsSb(i, j) = (x(i) * (1 - x(i)) * ((1 - y(j)) * AInGaSb(i) ...
173             + y(j) * AInGaAs(i)) + y(j) * (1 - y(j)) * (x(i) * AInAsSb(j) ...
174             + (1 - x(i)) * AGaAsSb(j))) / (x(i) * (1 - x(i)) + y(j) * (1 - y(j)));
175         AInGaAsSb0(i, j) = (x(i) * (1 - x(i)) * ((1 - y(j)) * AInGaSb0(i) ...
176             + y(j) * AInGaAs0(i)) + y(j) * (1 - y(j)) * (x(i) * AInAsSb0(j) ...
177             + (1 - x(i)) * AGaAsSb0(j))) / (x(i) * (1 - x(i)) + y(j) * (1 - y(j)));
178         C11InGaAsSb(i, j) = (x(i) * (1 - x(i)) * ((1 - y(j)) * C11InGaSb(i) ...
179             + y(j) * C11InGaAs(i)) + y(j) * (1 - y(j)) * (x(i) * C11InAsSb(j) ...
180             + (1 - x(i)) * C11GaAsSb(j))) / (x(i) * (1 - x(i)) + y(j) * (1 - y(j)));
181         C12InGaAsSb(i, j) = (x(i) * (1 - x(i)) * ((1 - y(j)) * C12InGaSb(i) ...
182             + y(j) * C12InGaAs(i)) + y(j) * (1 - y(j)) * (x(i) * C12InAsSb(j) ...
183             + (1 - x(i)) * C12GaAsSb(j))) / (x(i) * (1 - x(i)) + y(j) * (1 - y(j)));
184         paCInGaAsSb(i, j) = (1 - x(i)) * paCGaAsSb(j) + x(i) * paCInAsSb(j) ...
185             - (x(i) * (1 - x(i)) * (y(j) * CpaCInGaAs));
186         paVInGaAsSb(i, j) = (x(i) * (1 - x(i)) * ((1 - y(j)) * paVInGaSb(i) ...
187             + y(j) * paVInGaAs(i)) + y(j) * (1 - y(j)) * (x(i) * paVInAsSb(j) ...
188             + (1 - x(i)) * paVGaAsSb(j))) / (x(i) * (1 - x(i)) + y(j) * (1 - y(j)));
189         pbInGaAsSb(i, j) = (x(i) * (1 - x(i)) * ((1 - y(j)) * pbInGaSb(i) ...

```

```

190         +y(j)*pbInGaAs(i)+y(j)*(1-y(j))*(x(i)*pbInAsSb(j)...
191         +(1-x(i))*pbGaAsSb(j))/ (x(i)*(1-x(i))+y(j)*(1-y(j)));
192     epsilon(i,j)=(AGaSb-AInGaAsSb(i,j))/AInGaAsSb(i,j);
193     dETC(i,j)=(AInGaAsSb(i,j)^3-AInGaAsSb0(i,j)^3)/...
194         AInGaAsSb0(i,j)^3)*paCInGaAsSb(i,j);
195     dETV(i,j)=(AInGaAsSb(i,j)^3-AInGaAsSb0(i,j)^3)/...
196         AInGaAsSb0(i,j)^3)*paVInGaAsSb(i,j);
197     end
198 end
199 end

```

La fonction energiequat.m

```

1  function [InGaAsSb,x,y,courbure,dInGaAsSb,ΔInGaAsSb]=energiequat(T)
2
3  %Calculs d'énergie des alliages
4  %InGaAsSb: l'énergie de bande interdite pour l'alliage non contraint
5  %x: composition d'indium
6  %y: composition d'arsenic
7  %courbure: décalage énergétique lié à la courbure de bande
8  %dInGaAsSb: variation d'énergie de bande bande interdite calculée par la
9  %loi de Varshni (équation 2.2)
10 %ΔInGaAsSb: Δso
11 %T: température en Kelvin
12
13 x=0:0.001:1;
14 y=0:0.001:1;
15
16 %Énergie de bande interdite et dépendance en température (Eg alpha beta)
17 GaAs=[1.519 0.0005405 204];
18 GaSb=[0.812 0.000417 140];

```

```

19 InAs=[0.417 0.000276 93];
20 InSb=[0.235 0.00032 170];
21
22 EgGaAs=GaAs(1)-(GaAs(2)*T^2)/(T+GaAs(3));
23 EgGaSb=GaSb(1)-(GaSb(2)*T^2)/(T+GaSb(3));
24 EgInAs=InAs(1)-(InAs(2)*T^2)/(T+InAs(3));
25 EgInSb=InSb(1)-(InSb(2)*T^2)/(T+InSb(3));
26
27 dEgGaAs=(GaAs(2)*T^2)/(T+GaAs(3));
28 dEgGaSb=(GaSb(2)*T^2)/(T+GaSb(3));
29 dEgInAs=(InAs(2)*T^2)/(T+InAs(3));
30 dEgInSb=(InSb(2)*T^2)/(T+InSb(3));
31
32 %Delta_so
33 ΔGaAs=0.341;
34 ΔGaSb=0.76;
35 ΔInAs=0.39;
36 ΔInSb=0.81;
37
38 %Paramètres de courbure
39 CGaAsSb=1.43 ;
40 CsoGaAsSb=0.6;
41 CInAsSb=0.67;
42 CsoInAsSb=1.2;
43 CInGaAs=0.477;
44 CsoInGaAs=0.15;
45 CInGaSb=0.415;
46 CsoInGaSb=0.1;
47
48
49 %Calculs des ternaires
50 GaAsSb=(1-y).*EgGaSb+y.*EgGaAs;
51 InAsSb=(1-y).*EgInSb+y.*EgInAs;
52 ΔGaAsSb=(1-y).*ΔGaSb+y.*ΔGaAs;

```

```

53 ΔInAsSb=(1-y).*ΔInSb+y.*ΔInAs;
54 dGaAsSb=(1-y).*dEgGaSb+y.*dEgGaAs;
55 dInAsSb=(1-y).*dEgInSb+y.*dEgInAs;
56
57
58
59 courbure=zeros(1001,1001);
60 InGaAsSb=zeros(1001,1001);
61 dInGaAsSb=zeros(1001,1001);
62 ΔInGaAsSb=zeros(1001,1001);
63
64
65 %Calculs des quaternaires
66 for i=1:1001
67     for j=1:1001
68         if i==1 && j==1
69             InGaAsSb(i,j)=EgGaSb;
70             ΔInGaAsSb(i,j)=ΔGaSb;
71             dInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*dGaAsSb(j)+x(i)*dInAsSb(j);
72             courbure(i,j)=0;
73         elseif i==1 && j==1001
74             InGaAsSb(i,j)=EgGaAs;
75             ΔInGaAsSb(i,j)=ΔGaAs;
76             dInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*dGaAsSb(j)+x(i)*dInAsSb(j);
77             courbure(i,j)=0;
78         elseif i==1001 && j==1
79             InGaAsSb(i,j)=EgInSb;
80             ΔInGaAsSb(i,j)=ΔInSb;
81             dInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*dGaAsSb(j)+x(i)*dInAsSb(j);
82             courbure(i,j)=0;
83         elseif i==1001 && j==1001
84             InGaAsSb(i,j)=EgInAs;
85             ΔInGaAsSb(i,j)=ΔInAs;
86             dInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*dGaAsSb(j)+x(i)*dInAsSb(j);

```

```

87         courbure(i,j)=0;
88     else
89         InGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*GaAsSb(j)+x(i)*InAsSb(j)...
90             -(x(i)*(1-x(i))*((1-y(j))*CInGaSb+y(j)*CInGaAs)...
91             +y(j)*(1-y(j))*((1-x(i))*CGaAsSb+x(i)*CInAsSb));
92         dInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*dGaAsSb(j)+x(i)*dInAsSb(j);
93         courbure(i,j)=(x(i)*(1-x(i))*((1-y(j))*CInGaSb+y(j)*CInGaAs)...
94             +y(j)*(1-y(j))*((1-x(i))*CGaAsSb+x(i)*CInAsSb));
95         ΔInGaAsSb(i,j)=(1-x(i))*ΔGaAsSb(j)+x(i)*ΔInAsSb(j)...
96             -(x(i)*(1-x(i))*((1-y(j))*CsoInGaSb+y(j)*CsoInGaAs)...
97             +y(j)*(1-y(j))*((1-x(i))*CsoGaAsSb+x(i)*CsoInAsSb));
98     end
99 end
100 end

```

La fonction contrainte.m

```

1  function [dES,dEHC,dEHV,x,y,AInGaAsSb,paCInGaAsSb,paVInGaAsSb,...
2      pbInGaAsSb,C11InGaAsSb,C12InGaAsSb]=contrainte(T)
3
4  %Cette fonction calcule les décalages énergétiques liés à la ...
5      contrainte élastique:
6  %dES: décalage énergétique lié à la contrainte de cisaillement
7  %dEHC: décalage énergétique sur la bande de conduction lié à la ...
8      contrainte hydrostatique
9  %dEHV: décalage énergétique sur la bande de conduction lié à la ...
10     contrainte hydrostatique
11 %x: composition d'indium
12 %y: composition d'arsenic
13 %AInGaAsSb: paramètre de maille
14 %paCInGaAsSb, paVInGaAsSb, pbInGaAsSb: potentiels de déformation

```

```
12 %hydrostatique (conduction et valence) et de cisaillement
13 %C11InGaAsSb, C12InGaAsSb: coefficients d'élasticité
14 %T: température en Kelvin
15
16 %Compositions x en indium, y en arsenic
17 x=0:0.001:1;
18 y=0:0.001:1;
19
20 %Paramètre de courbure
21 CpaCInGaAs=2.61;
22
23
24 %paramètre de maille à 300 K et dépendance en température
25 aGaAs=[5.65325 0.0000388];
26 aGaSb=[6.0959 0.0000472];
27 aInAs=[6.0583 0.0000274];
28 aInSb=[6.4794 0.0000348];
29
30 AGaAs=aGaAs(1)+aGaAs(2)*(T-300);
31 AGaSb=aGaSb(1)+aGaSb(2)*(T-300);
32 AInAs=aInAs(1)+aInAs(2)*(T-300);
33 AInSb=aInSb(1)+aInSb(2)*(T-300);
34
35 %Calculs des ternaires
36 AGaAsSb=(1-y).*AGaSb+y.*AGaAs;
37 AInAsSb=(1-y).*AInSb+y.*AInAs;
38 AInGaAs=(1-x).*AGaAs+x.*AInAs;
39 AInGaSb=(1-x).*AGaSb+x.*AInSb;
40
41 %Coefficients d'élasticité
42 C11GaAs=1221;
43 C12GaAs=566;
44 C11GaSb=884.2;
45 C12GaSb=402.6;
```

```
46 C11InAs=832.9;
47 C12InAs=452.6;
48 C11InSb=684.7;
49 C12InSb=373.5;
50
51
52 %Calculs des ternaires
53 C11GaAsSb=(1-y).*C11GaSb+y.*C11GaAs;
54 C12GaAsSb=(1-y).*C12GaSb+y.*C12GaAs;
55 C11InAsSb=(1-y).*C11InSb+y.*C11InAs;
56 C12InAsSb=(1-y).*C12InSb+y.*C12InAs;
57 C11InGaAs=(1-x).*C11GaAs+x.*C11InAs;
58 C12InGaAs=(1-x).*C12GaAs+x.*C12InAs;
59 C11InGaSb=(1-x).*C11GaSb+x.*C11InSb;
60 C12InGaSb=(1-x).*C12GaSb+x.*C12InSb;
61
62 %Potentiels de déformation
63 paCGaAs=-7.17;
64 paVGaAs=-1.16;
65 pbGaAs=-2;
66 paCInAs=-5.08;
67 paVInAs=-1.00;
68 pbInAs=-1.8;
69 paCGaSb=-7.5;
70 paVGaSb=-0.8;
71 pbGaSb=-2;
72 paCInSb=-6.94;
73 paVInSb=-0.36;
74 pbInSb=-2.0;
75
76 %Calculs des ternaires
77 paCGaAsSb=(1-y).*paCGaSb+y.*paCGaAs;
78 paVGaAsSb=(1-y).*paVGaSb+y.*paVGaAs;
79 pbGaAsSb=(1-y).*pbGaSb+y.*pbGaAs;
```

```
80
81 paCInAsSb=(1-y) .*paCInSb+y .*paCInAs;
82 paVInAsSb=(1-y) .*paVInSb+y .*paVInAs;
83 pbInAsSb=(1-y) .*pbInSb+y .*pbInAs;
84
85 paVInGaAs=(1-x) .*paVGaAs+x .*paVInAs;
86 pbInGaAs=(1-x) .*pbGaAs+x .*pbInAs;
87
88 paVInGaSb=(1-x) .*paVGaSb+x .*paVInSb;
89 pbInGaSb=(1-x) .*pbGaSb+x .*pbInSb;
90
91
92
93 AInGaAsSb=zeros(1001,1001);
94 C11InGaAsSb=zeros(1001,1001);
95 C12InGaAsSb=zeros(1001,1001);
96 paCInGaAsSb=zeros(1001,1001);
97 paVInGaAsSb=zeros(1001,1001);
98 pbInGaAsSb=zeros(1001,1001);
99 epsilon=zeros(1001,1001);
100 dEHC=zeros(1001,1001);
101 dEHV=zeros(1001,1001);
102 dES=zeros(1001,1001);
103
104 %Calculs des quaternaires
105 %Les contraintes sont calculées à l'aide des équations 2.7 et 2.8
106 for i=1:1001
107     for j=1:1001
108         if i==1 && j==1
109             AInGaAsSb(i,j)=AGaSb;
110             C11InGaAsSb(i,j)=C11GaSb;
111             C12InGaAsSb(i,j)=C12GaSb;
112             paCInGaAsSb(i,j)=paCGaSb;
113             paVInGaAsSb(i,j)=paVGaSb;
```

```

114     pbInGaAsSb(i, j)=pbGaSb;
115     epsilon(i, j)=(AGaSb-AGaSb) ./AGaSb;
116     dEHC(i, j)=2*paCInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
117         -C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
118     dEHV(i, j)=2*paVInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
119         -C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
120     dES(i, j)=pbInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
121         +2*C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
122     elseif i==1 && j==1001
123         AInGaAsSb(i, j)=AGaAs;
124         C11InGaAsSb(i, j)=C11GaAs;
125         C12InGaAsSb(i, j)=C12GaAs;
126         paCInGaAsSb(i, j)=paCGaAs;
127         paVInGaAsSb(i, j)=paVGaAs;
128         pbInGaAsSb(i, j)=pbGaAs;
129         epsilon(i, j)=(AGaSb-AGaAs) ./AGaAs;
130         dEHC(i, j)=2*paCInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
131             -C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
132         dEHV(i, j)=2*paVInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
133             -C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
134         dES(i, j)=pbInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
135             +2*C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
136     elseif i==1001 && j==1
137         AInGaAsSb(i, j)=AInSb;
138         C11InGaAsSb(i, j)=C11InSb;
139         C12InGaAsSb(i, j)=C12InSb;
140         paCInGaAsSb(i, j)=paCInSb;
141         paVInGaAsSb(i, j)=paVInSb;
142         pbInGaAsSb(i, j)=pbInSb;
143         epsilon(i, j)=(AGaSb-AInSb) ./AInSb;
144         dEHC(i, j)=2*paCInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
145             -C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);
146         dEHV(i, j)=2*paVInGaAsSb(i, j) .* ( (C11InGaAsSb(i, j) ...
147             -C12InGaAsSb(i, j) ) ./C11InGaAsSb(i, j) ) .*epsilon(i, j);

```

```

148         dES(i,j)=pbInGaAsSb(i,j) .* (C11InGaAsSb(i,j) ...
149             +2*C12InGaAsSb(i,j) ) ./C11InGaAsSb(i,j) .*epsilon(i,j);
150     elseif i==1001 && j==1001
151         AInGaAsSb(i,j)=AInAs;
152         C11InGaAsSb(i,j)=C11InAs;
153         C12InGaAsSb(i,j)=C12InAs;
154         paCInGaAsSb(i,j)=paCInAs;
155         paVInGaAsSb(i,j)=paVInAs;
156         pbInGaAsSb(i,j)=pbInAs;
157         epsilon(i,j)=(AGaSb-AInAs) ./AInAs;
158         dEHC(i,j)=2*paCInGaAsSb(i,j) .* (C11InGaAsSb(i,j) ...
159             -C12InGaAsSb(i,j) ) ./C11InGaAsSb(i,j) .*epsilon(i,j);
160         dEHV(i,j)=2*paVInGaAsSb(i,j) .* (C11InGaAsSb(i,j) ...
161             -C12InGaAsSb(i,j) ) ./C11InGaAsSb(i,j) .*epsilon(i,j);
162         dES(i,j)=pbInGaAsSb(i,j) .* (C11InGaAsSb(i,j) ...
163             +2*C12InGaAsSb(i,j) ) ./C11InGaAsSb(i,j) .*epsilon(i,j);
164     else
165         AInGaAsSb(i,j)=(x(i) *(1-x(i)) *( (1-y(j)) *AInGaSb(i) ...
166             +y(j) *AInGaAs(i) )+y(j) *(1-y(j)) *(x(i) *AInAsSb(j) ...
167             +(1-x(i)) *AGaAsSb(j))) / (x(i) *(1-x(i)) +y(j) *(1-y(j)));
168         C11InGaAsSb(i,j)=(x(i) *(1-x(i)) *( (1-y(j)) *C11InGaSb(i) ...
169             +y(j) *C11InGaAs(i) )+y(j) *(1-y(j)) *(x(i) *C11InAsSb(j) ...
170             +(1-x(i)) *C11GaAsSb(j))) / (x(i) *(1-x(i)) +y(j) *(1-y(j)));
171         C12InGaAsSb(i,j)=(x(i) *(1-x(i)) *( (1-y(j)) *C12InGaSb(i) ...
172             +y(j) *C12InGaAs(i) )+y(j) *(1-y(j)) *(x(i) *C12InAsSb(j) ...
173             +(1-x(i)) *C12GaAsSb(j))) / (x(i) *(1-x(i)) +y(j) *(1-y(j)));
174         paCInGaAsSb(i,j)=(1-x(i)) *paCGaAsSb(j)+x(i) *paCInAsSb(j) ...
175             -(x(i) *(1-x(i)) *(y(j) *CpaCInGaAs));
176         paVInGaAsSb(i,j)=(x(i) *(1-x(i)) *( (1-y(j)) *paVInGaSb(i) ...
177             +y(j) *paVInGaAs(i) )+y(j) *(1-y(j)) *(x(i) *paVInAsSb(j) ...
178             +(1-x(i)) *paVGaAsSb(j))) / (x(i) *(1-x(i)) +y(j) *(1-y(j)));
179         pbInGaAsSb(i,j)=(x(i) *(1-x(i)) *( (1-y(j)) *pbInGaSb(i) ...
180             +y(j) *pbInGaAs(i) )+y(j) *(1-y(j)) *(x(i) *pbInAsSb(j) ...
181             +(1-x(i)) *pbGaAsSb(j))) / (x(i) *(1-x(i)) +y(j) *(1-y(j)));

```

```
182     epsilon(i, j) = (AGaSb - AInGaAsSb(i, j)) / AInGaAsSb(i, j);
183     dEHC(i, j) = 2 * paCInGaAsSb(i, j) * ((C11InGaAsSb(i, j) ...
184         - C12InGaAsSb(i, j)) / C11InGaAsSb(i, j)) * epsilon(i, j);
185     dEHV(i, j) = 2 * paVInGaAsSb(i, j) * ((C11InGaAsSb(i, j) ...
186         - C12InGaAsSb(i, j)) / C11InGaAsSb(i, j)) * epsilon(i, j);
187     dES(i, j) = pbInGaAsSb(i, j) * ((C11InGaAsSb(i, j) ...
188         + 2 * C12InGaAsSb(i, j)) / C11InGaAsSb(i, j)) * epsilon(i, j);
189     end
190 end
191 end
```

Références

- [1] M. R. KRAMES, O. B. SHCHEKIN, R. MUELLER-MACH, G. O. MUELLER, L. ZHOU, G. HARBERS et M. G. CRAFT : Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *Journal of Display Technology*, 3(2):160–175, 2007. 1
- [2] W. GUTER, J. SCHONE, S. P. PHILIPPS, M. STEINER, G. SIEFER, A. WEKKELI, E. WELSER, E. OLIVA, A. W. BETT et F. DIMROTH : Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% efficiency under concentrated sunlight. *Applied Physics Letters*, 94(22), 2009. 1
- [3] M. H. YOUNG, D. H. CHOW, A. T. HUNTER et R. H. MILES : Recent advances in Ga_{1-x}In_xSb/InAs superlattice IR detector materials. *Applied Surface Science*, 123:395–399, 1998. 1
- [4] M. W. HONG, J. R. KWO, P. C. TSAI, Y. C. CHANG, M. L. HUANG, C. P. CHEN et T. D. LIN : III-V metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with high κ dielectrics. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 46(5B):3167–3180, 2007. 1
- [5] H. MORKOC, S. STRITE, G. B. GAO, M. E. LIN, B. SVERDLOV et M. BURNS : Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor-device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3):1363–1398, 1994. 1
- [6] T. C. SHEN, G. B. GAO et H. MORKOC : Recent developments in ohmic contacts for III-V compound semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(5):2113–2132, 1992. 1
- [7] I. VURGAFTMAN, J. R. MEYER et L. R. RAM-MOHAN : Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11):5815–5875, 2001. xii, xiii, xxvii, 2, 13, 14, 17, 18, 51, 55, 56, 58, 60, 61, 114, 196

- [8] S. V. BANDARA, S. D. GUNAPALA, J. K. LIU, S. B. RAFOL, C. J. HILL, D. Z. TING, J. M. MUMOLO et T. Q. TRINH : Multi-band and broad-band infrared detectors based on iii-v materials for spectral imaging instruments. *Infrared Physics & Technology*, 47(1-2):15–21, 2005. 1
- [9] R. VANTUYL et C. LIECHTI : Gallium-arsenide spawns speed - monolithic digital circuits employing mesfet devices promise multi-gigabit and higher data rates. *Ieee Spectrum*, 14(3):41–47, 1977. 2
- [10] Esther. WERTZ, Lydie. FERRIER, Dmitry D. SOLNYSHKOV, Pascale. SENELLART, Daniele. BAJONI, Audrey. MIARD, Aristide. LEMAITRE, Guillaume. MALPUECH et Jacqueline. BLOCH : Spontaneous formation of a polariton condensate in a planar gaas microcavity. *Applied Physics Letters*, 95(5), 2009. 2
- [11] Guillaume GÉLINAS, Ali LANACER, Richard LEONELLI, Remo A. MASUT et Philip J. POOLE : Carrier thermal escape in families of inas/inp self-assembled quantum dots. *Physical Review B*, 81(23), 2010. 2
- [12] R. C. POWELL, N. E. LEE, Y. W. KIM et J. E. GREENE : Heteroepitaxial wurtzite and zincblende structure gan grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy - growth-kinetics, microstructure, and properties. *Journal of Applied Physics*, 73(1):189–204, 1993. 2
- [13] S. NAKAMURA, T. MUKAI et M. SENOH : Candela-class high-brightness ingan/algan double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13):1687–1689, 1994. 2
- [14] J. Afonso FERREIRA, H. P. T. NGUYEN, Z. MI, R. LEONELLI et L. STAFFORD : Improvement of the emission properties from ingan/gan dot-in-a-wire nanostructures after treatment in the flowing afterglow of a microwave n-2 plasma. *Nanotechnology*, 25(43), 2014. 2

- [15] V. CARDIN, L. I. DION-BERTRAND, P. GREGOIRE, H. P. T. NGUYEN, M. SAKOWICZ, Z. MI, C. SILVA et R. LEONELLI : Recombination dynamics in ingan/gan nanowire heterostructures on si(111). *Nanotechnology*, 24(4), 2013. 2
- [16] M. RAZEGHI, A. HADDADI, A. M. HOANG, E. K. HUANG, G. CHEN, S. BOGDANOV, S. R. DARVISH, F. CALLEWAERT et R. MCCLINTOCK : Advances in antimonide-based type-ii superlattices for infrared detection and imaging at center for quantum devices. *Infrared Physics & Technology*, 59:41–52, 2013. 3
- [17] Ashkar ALI, Himanshu MADAN, Ashish AGRAWAL, Israel RAMIREZ, Rajiv MISRA, J. Brad BOOS, Brian R. BENNETT, Jeff LINDEMUTH et Suman DATTA : Enhancement-mode antimonide quantum-well mosfets with high electron mobility and gigahertz small-signal switching performance. *Ieee Electron Device Letters*, 32(12):1689–1691, 2011. 3
- [18] Suyog GUPTA, Yi-Chiau HUANG, Yihwan KIM, Errol SANCHEZ et Krishna C. SARASWAT : Hole mobility enhancement in compressively strained ge_{0.93}sn_{0.07} pmosfets. *Ieee Electron Device Letters*, 34(7):831–833, 2013. 4
- [19] Y. J. WEI et M. RAZEGHI : Modeling of type-ii inas/gasb superlattices using an empirical tight-binding method and interface engineering. *Physical Review B*, 69(8), 2004. 5
- [20] J. B. RODRIGUEZ, E. PLIS, G. BISHOP, Y. D. SHARMA, H. KIM, L. R. DAWSON et S. KRISHNA : nbn structure based on inas/gasb type-ii strained layer superlattices. *Applied Physics Letters*, 91(4), 2007. 5
- [21] Bulent ARIKAN, Melih KORKMAZ, Bulent ASLAN et Ugur SERINCAN : Structural and optical characterization of inas/gasb type-ii superlattices : Influence of the change in inas and gasb layer thicknesses for fixed insb-like interfaces. *Thin Solid Films*, 589:813–816, 2015. 5

- [22] Bulent ARIKAN, Guven KORKMAZ, Yusuf Eren SUYOLCU, Bulent ASLAN et Ugur SERINCAN : On the structural characterization of inas/gasb type-ii superlattices : The effect of interfaces for fixed layer thicknesses. *Thin Solid Films*, 548:288–291, 2013. 5
- [23] K. SHIM : Composition dependence of band alignments in $\text{ga}(x)\text{in}_{1-x}\text{as}(y)\text{sb}_{1-y}$ heterojunctions lattice matched to gasb and inas. *Journal of Applied Physics*, 114 (20), 2013. 6, 16
- [24] D. Z. GARBUZOV, R. U. MARTINELLI, H. LEE, P. K. YORK, R. J. MENNA, J. C. CONNOLLY et S. Y. NARAYAN : Ultralow-loss broadened-waveguide high-power 2 μm algaass/ingaassb/gasb separate-confinement quantum-well lasers. *Applied Physics Letters*, 69(14):2006–2008, 1996. 6
- [25] T. HOSODA, G. KIPSHIDZE, G. TSVID, L. SHTERENGAS et G. BELENKY : Type-i gasb-based laser diodes operating in 3.1-to 3.3- μm wavelength range. *Ieee Photonics Technology Letters*, 22(10):718–720, 2010. 21
- [26] J. G. KIM, L. SHTERENGAS, R. U. MARTINELLI, G. L. BELENKY, D. Z. GARBUZOV et W. K. CHAN : Room-temperature 2.5 μm ingaassb/algaassb diode lasers emitting 1 w continuous waves. *Applied Physics Letters*, 81(17):3146–3148, 2002.
- [27] H. LEE, P. K. YORK, R. J. MENNA, R. U. MARTINELLI, D. Z. GARBUZOV, S. Y. NARAYAN et J. C. CONNOLLY : Room-temperature 2.78 μm algaassb/ingaassb quantum-well lasers. *Applied Physics Letters*, 66(15):1942–1944, 1995.
- [28] A. A. PETUKHOV, B. E. ZHURTANOV, K. V. KALININA, N. D. STOYANOV, H. M. SALIKHOV, M. P. MIKHAILOVA et Y. P. YAKOVLEV : High-temperature luminescence in an n-gasb/n-ingaassb/p-algaassb light-emitting heterostructure with a high potential barrier. *Semiconductors*, 47(9):1258–1263, 2013.
- [29] L. SHTERENGAS, G. BELENKY, T. HOSODA, G. KIPSHIDZE et S. SUCHALKIN :

- Continuous wave operation of diode lasers at 3.36 μm at 12 degrees c. *Applied Physics Letters*, 93(1), 2008.
- [30] K. VIZBARAS, A. BACHMANN, S. ARAFIN, K. SAILER, S. SPRENGEL, G. BOEHM, R. MEYER et M. C. AMANN : Mbe growth of low threshold gasb-based lasers with emission wavelengths in the range of 2.5-2.7 μm . *Journal of Crystal Growth*, 323(1):446–449, 2011. 6
- [31] Pankaj AHIRWAR : *Design, growth and optimization of 2- μm InGaSb/AlGaSb quantum well based VECSELS on GaAs/AlGaAS DBRs*. Thesis, The University of New Mexico, 2013. 6
- [32] Y. C. JIANG, L. LI, R. Q. YANG, J. A. GUPTA, G. C. AERS, E. DUPONT, J. M. BARIBEAU, X. H. WU et M. B. JOHNSON : Type-i interband cascade lasers near 3.2 μm . *Applied Physics Letters*, 106(4), 2015. xii, 6, 7, 21
- [33] B. R. BENNETT, R. MAGNO, J. B. BOOS, W. KRUPPA et M. G. ANCONA : Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices : A review. *Solid-State Electronics*, 49(12):1875–1895, 2005. 6
- [34] Farseem Mannan. MOHAMMEDY : *Growth, Fabrication, and Characterization of Metamorphic InGaSb Photodetectors for Application in 2.0 μm and Beyond*. Thesis, McMaster University, 2008. 7, 29, 135
- [35] M. H. M. REDDY, J. T. OLESBERG, C. CAO et J. P. PRINEAS : Mbe-grown high-efficiency gainassb mid-infrared detectors operating under back illumination. *Semiconductor Science and Technology*, 21(3):267–272, 2006. 7
- [36] Rachid. TAALAT, Jean-Baptiste. RODRIGUEZ, Marie. DELMAS et Philippe. CHRISTOL : Influence of the period thickness and composition on the electro-optical properties of type-ii inas/gasb midwave infrared superlattice photodetectors. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 47(1), 2014. xii, 8

- [37] H. KIM, Y. F. MENG, J. L. ROUVIERE, D. ISHEIM, D. N. SEIDMAN et J. M. ZUO : Atomic resolution mapping of interfacial intermixing and segregation in InAs/GaSb superlattices : A correlative study. *Journal of Applied Physics*, 113(10), 2013. xiv, 8, 39
- [38] D. Z. Y. TING, C. J. HILL, A. SOIBEL, S. A. KEO, J. M. MUMOLO, J. NGUYEN et S. D. GUNAPALA : A high-performance long wavelength superlattice complementary barrier infrared detector. *Applied Physics Letters*, 95(2), 2009.
- [39] David H. TOMICH : *Growth and Characterization of Type II In_xGa_{1-x}Sb/InAs Strained Layer Superlattices*. Thesis, University of California, 2004. 8, 21
- [40] National Renewable Energy LABORATORY : Best research-cell efficiencies, 2015. URL http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. xii, 9
- [41] M. W. DASHIELL, J. E. BEAUSANG, H. EHSANI, G. J. NICHOLS, D. M. DEPOY, L. R. DANIELSON, P. TALAMO, K. D. RAHNER, E. J. BROWN, S. R. BURGER, P. M. FOURSPRING, W. E. TOPPER, P. F. BALDASARO, C. A. WANG, R. K. HUANG, M. K. CONNORS, G. W. TURNER, Z. A. SHELLNBARGER, G. TAYLOR, J. Z. LI, R. MARTINELLI, D. DONETSKI, S. ANIKEEV, G. L. BELENKY et S. LURYI : Quaternary InGaAsSb thermophotovoltaic diodes. *Ieee Transactions on Electron Devices*, 53(12):2879–2891, 2006. 8
- [42] Hector COTAL, Chris FETZER, Joseph BOISVERT, Geoffrey KINSEY, Richard KING, Peter HEBERT, Hojun YOON et Nasser KARAM : III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 2(2):174–192, 2009. xii, 10
- [43] Advanced Lightning GUIDELINES : Light and vision, 2010. URL <http://algonline.org/index.php?light>. xii, 10
- [44] R. KUDRAWIEC, L. BRYJA, J. MISIEWICZ et A. FORCHEL : Temperature evolution of photoluminescence from an In_{0.22}Ga_{0.78}Sb/GaSb single quantum well. *Materials*

- Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 110(1): 42–45, 2004. 13, 44
- [45] R. KUDRAWIEC, M. MOTYKA, J. MISIEWICZ, M. HUMMER, K. ROSSNER, T. LEHNHARDT, M. MULLER et A. FORCHEL : Room temperature contactless electroreflectance of the ground and excited state transitions in $\text{Ga}_{0.76}\text{In}_{0.24}\text{As}_{0.08}\text{Sb}_{0.92}/\text{GaSb}$ single quantum wells of various widths. *Applied Physics Letters*, 92(4), 2008. xv, xxi, 16, 46, 47, 48, 68, 118, 123, 124
- [46] J. KUDRAWIEC, R. Misiewicz : Electromodulation spectroscopy in midfrared spectral region : The band offset study for GaSb-based quantum wells. *Journal of Physics : Conference Series*, 146, 2009. 46, 48
- [47] M. MOTYKA, R. KUDRAWIEC, J. MISIEWICZ, M. HUMMER, K. ROSSNER, T. LEHNHARDT, M. MULLER et A. FORCHEL : Photoreflectance and photoluminescence study of $\text{Ga}_{0.76}\text{In}_{0.24}\text{Sb}/\text{GaSb}$ single quantum wells : Band structure and thermal quenching of photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 103(11), 2008. xv, xx, 13, 44, 45, 46, 68, 118, 119, 120, 123, 136, 184
- [48] T. H. GLISSON, J. R. HAUSER, M. A. LITTLEJOHN et C. K. WILLIAMS : Energy bandgap and lattice-constant contours of III-V quaternary alloys. *Journal of Electronic Materials*, 7(1):1–16, 1978. 15, 50
- [49] T. FULLER, M. KONUMA, J. ZIPPRICH et F. BANHART : The critical thickness of silicon-germanium layers grown by liquid phase epitaxy. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 69(6):597–603, 1999. xiii, 19, 20
- [50] M. BEAUDOIN, A. BENSAAIDA, R. LEONELLI, P. DESJARDINS, R. A. MASUT, L. ISNARD, A. CHENNOUF et G. LESPERANCE : Self-consistent determination of the band offsets in $\text{InAs}_{1-x}\text{InP}_x$ strained-layer quantum wells and the bowing parameter of bulk InAs_{1-x} . *Physical Review B*, 53(4):1990–1996, 1996. 20, 48, 55, 56, 57, 65

- [51] J. DIAZ-REYES, J. G. MENDOZA-ALVAREZ, P. RODRIGUEZ-FRAGOSO, M. GALVAN-ARELLANO, E. LOPEZ-CRUZ et J. L. HERRERA-PEREZ : Structural and optical characterization of type ii in $0.14\text{ga}0.86\text{as}0.13\text{sb}0.87/\text{gasb}$ heterostructure doped with zinc grown by liquid phase epitaxy. *Vibrational Spectroscopy*, 68:109–114, 2013. 21, 44
- [52] F. JANIAK, G. SEK, M. MOTYKA, K. RYCZKO, J. MISIEWICZ, A. BAUER, S. HOFFLING, M. KAMP et A. FORCHEL : Increasing the optical transition oscillator strength in gasb-based type ii quantum wells. *Applied Physics Letters*, 100(23), 2012.
- [53] M. P. MIKHAILOVA et A. N. TITKOV : Type-ii heterojunctions in the gainassb-gasb system. *Semiconductor Science and Technology*, 9(7):1279–1295, 1994. 21
- [54] T. EDAMURA et H. KAN : Growth and carrier dynamics in type ii band alignment gainassb/gasb quantum well structure. *Thin Solid Films*, 515(18):7286–7289, 2007. xv, 21, 42, 43, 44
- [55] A. BELABBES, C. PANSE, J. FURTHMULLER et F. BECHSTEDT : Electronic bands of iii-v semiconductor polytypes and their alignment. *Physical Review B*, 86(7), 2012. 22
- [56] C. LIU, Z. P. WEI, N. AN, B. T. HE, P. C. LIU et G. J. LIU : Calculation methods of ingaassb quaternary alloy band gap. *Acta Physica Sinica*, 63(24), 2014.
- [57] S. H. WEI et A. ZUNGER : Calculated natural band offsets of all ii-vi and ill-v semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, 72(16):2011–2013, 1998. 22
- [58] A. ICHII, Y. TSOU et E. GARMIRE : An empirical rule for band offsets between iii-v alloy compounds. *Journal of Applied Physics*, 74(3):2112–2113, 1993. 22

- [59] P. S. DUTTA, H. L. BHAT et V. KUMAR : The physics and technology of gallium antimonide : An emerging optoelectronic material. *Journal of Applied Physics*, 81 (9):5821–5870, 1997. xiii, 23, 24, 25, 134, 182, 183
- [60] P. S. DUTTA, V. PRASAD, H. L. BHAT et V. KUMAR : Carrier compensation and scattering mechanisms in p-gasb. *Journal of Applied Physics*, 80(5):2847–2853, 1996. xiii, 24, 178
- [61] J. KUJALA, N. SEGERCRANTZ, F. TUOMISTO et J. SLOTTE : Native point defects in gasb. *Journal of Applied Physics*, 116(14), 2014. 25
- [62] Ville. VIRKKALA, Ville. HAVU, Filip. TUOMISTO et Martti J. PUSKA : Native point defect energetics in gasb : Enabling p-type conductivity of undoped gasb. *Physical Review B*, 86(14), 2012. 25
- [63] C. J. VINEIS, C. A. WANG et K. F. JENSEN : In-situ reflectance monitoring of gasb substrate oxide desorption. *Journal of Crystal Growth*, 225(2-4):420–425, 2001. xiii, 25, 26, 76
- [64] E. J. KOERPERICK, L. M. MURRAY, D. T. NORTON, T. F. BOGGESS et J. P. PRINEAS : Optimization of mbe-grown gasb buffer layers and surface effects of antimony stabilization flux. *Journal of Crystal Growth*, 312(2):185–191, 2010. 27, 28, 182, 183
- [65] B. ARPAPAY, S. SAHIN, B. ARIKAN et U. SERINCAN : Redundant sb condensation on gasb epilayers grown by molecular beam epitaxy during cooling procedure. *Thin Solid Films*, 564:110–114, 2014. 27, 28, 183
- [66] P. D. BREWER, D. H. CHOW et R. H. MILES : Atomic antimony for molecular beam epitaxy of high quality iii-v semiconductor alloys. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(3):2335–2338, 1996. 28

- [67] R. KASPI et K. R. EVANS : Improved compositional abruptness at the InGaAs on GaAs interface by presaturation with In during molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 67(6):819–821, 1995. xiv, 28, 33, 134, 137, 151, 194
- [68] L. Q. QIAN : *Growth and Properties of In(Ga)Sb/GaSb Strained-Layer Heterostructures*. Thesis, Northwestern University, 1994. xiii, 29
- [69] C. MEYER, N. COLE, C. MATZAT, E. CHENG et G. TRIPLETT : Effects of lattice relaxation on composition and morphology in strained In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} epitaxial layers. *Journal of Electronic Materials*, 44(5):1311–1320, 2015. xiii, 29, 30
- [70] C. RENARD, X. MARCADET, J. MASSIES, I. PREVOT, R. BISARO et P. GALTIER : Indium surface segregation in AlSb and GaSb. *Journal of Crystal Growth*, 259(1-2):69–78, 2003. xiii, 30, 31, 153
- [71] S. S. MIYA, V. WAGENER et J. R. BOTHA : Al_xMOVPE GaInSb : Influence of V/III ratio on quality and indium incorporation. *Journal of Crystal Growth*, 370:177–181, 2013. xiv, 31, 32
- [72] R. R. PELA, L. K. TELES, M. MARQUES et S. MARTINI : Theoretical study of the indium incorporation into III-V compounds revisited : The role of indium segregation and desorption. *Journal of Applied Physics*, 113(3), 2013. 31
- [73] S. SIMANOWSKI, M. WALTHER, J. SCHMITZ, R. KIEFER, N. HERRES, F. FUCHS, M. MAIER, C. MERMELSTEIN, J. WAGNER et G. WEIMANN : Arsenic incorporation in molecular beam epitaxy (MBE) grown (AlGaIn)_x(AsSb)_{1-x} layers for 2.0-2.5 μm laser structures on GaSb substrates. *Journal of Crystal Growth*, 201:849–853, 1999. xiv, 34, 35
- [74] E. SELVIG, B. O. FIMLAND, T. SKAULI et R. HAAKENAASEN : Calibration of the arsenic mole fraction in MBE grown GaAs_{1-y}Sb_y and Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y (y < 0.2). *Journal of Crystal Growth*, 227:562–565, 2001. xiv, 34, 35, 36

- [75] R. KASPI : Compositional abruptness at the inas-on-gasb interface : optimizing growth by using the sb desorption signature. *Journal of Crystal Growth*, 201:864–867, 1999. xiv, 36, 37
- [76] Q. H. XIE et J. E. VAN NOSTRAND : Line-of-sight mass spectrometric study of as/sb exchange on sb-terminated and ga-terminated gasb (001) during molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 17(2):342–346, 1999. 36
- [77] Q. H. XIE, J. E. VAN NOSTRAND, J. L. BROWN et C. E. STUTZ : Arsenic for antimony exchange on gasb, its impacts on surface morphology, and interface structure. *Journal of Applied Physics*, 86(1):329–337, 1999. 36
- [78] S. G. KIM, S. KIM, J. SHEN, B. Z. NOSHO, S. C. ERWIN et L. J. WHITMAN : Interface structures of iii-v semiconductor heterostructures. *International Journal of Quantum Chemistry*, 95(4-5):561–571, 2003. xiv, 38
- [79] M. LOSURDO, P. CAPEZZUTO, G. BRUNO, A. S. BROWN, T. BROWN et G. MAY : Fundamental reactions controlling anion exchange during mixed anion heterojunction formation : Chemistry of as-for-sb and sb-for-as exchange reactions. *Journal of Applied Physics*, 100(1), 2006. 38
- [80] L. Q. QIAN et B. W. WESSELS : Optical-properties of strained-layer inxgal-xsb/gasb heterostructures with x-less-than-or-equal-to-0.4. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 11(4):1652–1655, 1993. xv, 40, 41
- [81] G. P. DONATI, R. KASPI et K. J. MALLOY : Estimating the band discontinuity at gainsb/gasb heterojunction by investigation of single-quantum well photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 93(2):1083–1086, 2003. xv, 40, 41, 46, 59, 129, 136, 184
- [82] E. H. STEENBERGEN, B. C. CONNELLY, G. D. METCALFE, H. SHEN, M. WRABACK, D. LUBYSHEV, Y. QIU, J. M. FASTENAU, A. W. K. LIU, S. ELHAMRI, O. O. CELLEK

- et Y. H. ZHANG : Significantly improved minority carrier lifetime observed in a long-wavelength infrared iii-v type-ii superlattice comprised of inas/inassb. *Applied Physics Letters*, 99(25), 2011. 43
- [83] Mikhail I. DYAKONOV : *Spin Physics in Semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, Berlin, 2008. 44
- [84] N. A. JAHAN, C. HERMANNSTADTER, H. SASAKURA, T. J. ROTTER, P. AHIRWAR, G. BALAKRISHNAN, H. KUMANO et I. SUEMUNE : Carrier dynamics and photoluminescence quenching mechanism of strained ingasb/algasb quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 113(5), 2013. 44
- [85] G. ANTONIUS, S. PONCE, E. LANTAGNE-HURTUBISE, G. AUCLAIR, X. GONZE et M. COTE : Dynamical and anharmonic effects on the electron-phonon coupling and the zero-point renormalization of the electronic structure. *Physical Review B*, 92(8), 2015. 53
- [86] D. OLGUIN, A. CARDONA et A. CANTARERO : Electron-phonon effects on the direct band gap in semiconductors : Lcao calculations. *Solid State Communications*, 122(11):575–589, 2002. 53
- [87] Udo W. POHL : *Epitaxy of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics. Springer, Berlin, 2013. xvi, xvii, xviii, 55, 56, 63, 78, 86, 88
- [88] S. FAFARD, E. FORTIN et A. P. ROTH : Sequential optical study of the component layers of a semiconductor quantum-well system. *Canadian Journal of Physics*, 69(3-4):346–352, 1991. 70
- [89] Peter Y. YU et Manuel. CARDONA : *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, fourth édition, 2010. 71
- [90] Amalia PETANE : *Semiconductor Research Experimental Techniques*. Springer Series in Material Science. Springer, Berlin, 2012. xvii, 76

- [91] A. S. BRACKER, M. J. YANG, B. R. BENNETT, J. C. CULBERTSON et W. J. MOORE : Surface reconstruction phase diagrams for inas, alsb, and gasb. *Journal of Crystal Growth*, 220(4):384–392, 2000. xvii, 78, 79
- [92] Y. ROUILLARD, B. LAMBERT, Y. TOUDIC, M. BAUDET et M. GAUNEAU : On the use of dimeric antimony in molecular-beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 156(1-2):30–38, 1995. xviii, 82, 83
- [93] E. S. TOK, J. H. NEAVE, J. ZHANG, B. A. JOYCE et T. S. JONES : Arsenic incorporation kinetics in gaas(001) homoepitaxy revisited. *Surface Science*, 374(1-3):397–405, 1997. 85, 158, 159, 161, 162, 193
- [94] E. S. TOK, J. H. NEAVE, F. E. ALLEGRETTI, J. ZHANG, T. S. JONES et B. A. JOYCE : Incorporation kinetics of as-2 and as-4 on gaas(110). *Surface Science*, 371(2-3):277–288, 1997. 85
- [95] Ahmed Bensaada : *Cristallogénèse et caractérisation des hétérostructures contraintes Ga(x)In(1-x)P/InP (0 < x < 0.25)*. Thesis, Université de Montréal, 1993. xviii, 89, 90, 91
- [96] O. J. GLEBOCKI et B. V. SHANABROOK : Photoreflectance spectroscopy of microstructures. *Spectroscopy of Semiconductors*, 36:221–292, 1992. 97
- [97] G. BLUME, T. J. C. HOSEA et S. J. SWEENEY : A study of the low-energy interference oscillations in photoreflectance of gaassb/gaas quantum well structures. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 202(7):1244–1254, 2005. 98
- [98] Teledyne Judson TECHNOLOGIES : Indium antimonide detectors, 2014. URL http://www.judsontechnologies.com/files/pdf/indiumant_01_35A.pdf. xviii, 101
- [99] D. E. ASPNES : Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance. *Surface Science*, 37(1):418–442, 1973. 104

- [100] J. L. JOHNSON, L. A. SAMOSKA, A. C. GOSSARD, J. L. MERZ, M. D. JACK, G. R. CHAPMAN, B. A. BAUMGRATZ, K. KOSAI et S. M. JOHNSON : Electrical and optical properties of infrared photodiodes using the InAs/Ga_{1-x}In_xSb superlattice in heterojunctions with GaSb. *Journal of Applied Physics*, 80(2):1116–1127, 1996. 136
- [101] Steve Edward COLLINS : *Optical characterization of strained In_{1-x}Ga_xSb by photoreflectance spectroscopy*. Thesis, University of Texas, 2001. 136
- [102] J. R. SODERSTROM, M. M. CUMMING, J. Y. YAO et T. G. ANDERSSON : Molecular-beam epitaxy growth and characterization of InSb layers on GaAs substrates. *Semiconductor Science and Technology*, 7(3):337–343, 1992. 137
- [103] S. ANDRIEU : Sb adsorption on Si (111) analyzed by ellipsometry and reflection high-energy electron-diffraction - consequences for Sb doping in Si molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 69(3):1366–1370, 1991. 160
- [104] C. HEYN et M. HARSdorFF : Simulation of GaAs growth and surface recovery with respect to gallium and arsenic surface kinetics. *Physical Review B*, 55(11):7034–7038, 1997. 160
- [105] B. A. JOYCE : Molecular-beam epitaxy. *Reports on Progress in Physics*, 48(12):1637–1697, 1985. 161, 193
- [106] D. E. ASPNES, S. M. KELSO, R. A. LOGAN et R. BHAT : Optical-properties of Al_xGa_{1-x}As. *Journal of Applied Physics*, 60(2):754–767, 1986. 167
- [107] Stéphane. TURCOTTE : *Propriétés optoélectroniques d'hétérostructures de Ga(In)AsN*. Thesis, École Polytechnique de Montréal, 2008. 168
- [108] A. CHANDOLA, R. PINO et P. S. DUTTA : Below bandgap optical absorption in tellurium-doped GaSb. *Semiconductor Science and Technology*, 20(8):886–893, 2005.

- [109] Mikhail POLYANSKIY : Refractive index database, 2016. URL <http://refractiveindex.info>. 181
- [110] H. BRACHT, S. P. NICOLS, W. WALUKIEWICZ, J. P. SILVEIRA, F. BRIONES et E. E. HALLER : Large disparity between gallium and antimony self-diffusion in gallium antimonide. *Nature*, 408(6808):69–72, 2000. 182