



**Titre:** Synthèse et caractérisation d'hétérostructures de (In)GaAsN pour  
Title: l'optoélectronique

**Auteur:** Jean-Nicolas Beaudry  
Author:

**Date:** 2006

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Beaudry, J.-N. (2006). Synthèse et caractérisation d'hétérostructures de  
Citation: (In)GaAsN pour l'optoélectronique [Thèse de doctorat, École Polytechnique de  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7780/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7780/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Patrick Desjardins, & Rémo A. Masut  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HÉTÉROSTRUCTURES DE (In)GaAsN  
POUR L'OPTOÉLECTRONIQUE

JEAN-NICOLAS BEAUDRY  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)  
DÉCEMBRE 2006

© Jean- Nicolas Beaudry, 2006.



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-24537-8*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-24537-8*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HÉTÉROSTRUCTURES DE (In)GaAsN  
POUR L'OPTOÉLECTRONIQUE

présentée par : BEAUDRY Jean-Nicolas

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. SAVADOGO Oumarou, D.E.A., Doct. d'état, président

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph.D., membre

M. ARÈS Richard, Ph.D., membre



## REMERCIEMENTS

Je peux difficilement débiter mes remerciements sans souligner le travail de mes directeurs de recherche, les professeurs Patrick Desjardins et Remo A. Masut. Je leur suis reconnaissant pour le support qu'ils m'ont offert tout au long de mes études supérieures et pour la qualité des discussions scientifiques que nous avons entretenues. Dans les meilleurs comme dans les pires moments, leurs conseils éclairés ont su me guider. Merci à Patrick pour m'avoir donné une chance lors de mon projet de fin d'études en dernière année de baccalauréat. Ce fut certainement l'un des tournants les plus importants de ma (jeune !) carrière. Je ne me doutais pas alors que j'en apprendrais toujours autant plus de six ans plus tard ! Merci à Remo pour son dévouement alors même que je n'étais pas encore officiellement sous sa direction durant ma première et unique année de maîtrise. Ce fut un honneur et une joie pour moi de vous voir accepter de me superviser lors de mon passage au doctorat.

J'apprécie aussi le temps que les membres du jury, messieurs Richard Arès, Sébastien Francoeur, et Oumarou Savadogo, ont consacré à la lecture de ce document. Il est parfois bon d'avoir un peu de recul face à un travail et, à ce titre, je sais que leurs recommandations constituent un apport important pour l'amélioration de cette thèse.

J'aimerais particulièrement adresser mes plus sincères remerciements à M. Joël Bouchard pour le soutien technique qu'il a su apporter au Laboratoire d'épitaxie. Sa disponibilité et sa grande générosité ont été plus qu'appréciées. Sans son aide, il n'y a pas de doute, je serais encore au laboratoire... Merci Joël !

Merci aussi au Dr. Ghaouti Bentoumi qui m'a enseigné les rudiments du OMVPE et avec qui j'ai entretenu une collaboration pour la caractérisation optique après son passage à temps plein dans l'équipe du professeur Richard Leonelli, au Laboratoire de caractérisation des matériaux de l'Université de Montréal. Le prof. Leonelli fut également très impliqué dans le projet des nitrures dilués au niveau de l'interprétation

des caractéristiques optiques des matériaux. Je dois à ce sujet mentionner également l'importante contribution de Stéphane Turcotte, mon proche collaborateur, qui a fourni un effort considérable pour l'analyse de plusieurs échantillons par photoluminescence, absorption et ellipsométrie. Le travail de ce trio m'aura fourni des données fort utiles pour mieux orienter mes expériences.

Je tiens à remercier le Dr. Nikolay Sthinkov pour sa précieuse collaboration théorique et son aide lors de la rédaction de l'article sur les constantes élastiques. Il fut et restera, j'en suis sûr, un exemple de sagesse et de connaissance pour tous les membres du groupe. Il est de ceux qu'on ne compare pas car il aura fallu créer une nouvelle catégorie pour l'y accueillir. Car j'en suis certain, un jour il modélisera l'amour !

Je suis également reconnaissant envers le Dr. Peng Wei et le professeur François Shiettekatte pour leur implication dans la caractérisation des échantillons au Laboratoire de faisceaux d'ions de l'Université de Montréal. Cet apport s'est avéré être une aide précieuse pour l'avancement de mes travaux. J'aimerais aussi souligner la collaboration de M. Louis Forest, qui m'a aidé pour la caractérisation par AFM et effet Hall durant son projet de fin d'études et lors d'un stage qu'il a effectué dans nos laboratoires.

J'ai aussi reçu une aide inestimable de la part de certains collaborateurs externes. J'aimerais notamment souligner l'effort essentiel fourni par Stéphane Guillon, analyste SIMS chez Bookham Technology, pour les mesures de composition chimiques sur plusieurs échantillons. Je sais qu'il a consacré beaucoup de son temps personnel sur ce projet et je lui en suis extrêmement reconnaissant. Un grand merci également à Rafael Jiménez Riobóo, avec qui le prof. Masut a établi les premiers échanges lors de son année sabbatique à l'*Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid*, en Espagne. Sa contribution par les mesures de spectroscopie Brillouin et les calculs théoriques s'y rattachant auront fourni de précieux résultats pour l'étude des contraintes élastiques.

J'aimerais d'autre part souligner l'appui généreux du conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), de la Fondation de Polytechnique et de la Fondation de l'Université de Montréal à travers leurs programmes de bourses d'études supérieures. Le soutien financier que j'ai reçu de ces organismes a joué un rôle très important en me permettant de poursuivre ma formation et de me concentrer sur mes recherches sans soucis d'ordre financier. Aussi, l'essentiel des travaux de recherche effectués lors de mes études supérieures a été rendue possible grâce au financement de la Chaire de recherche du Canada en physique de la matière condensée et aux subventions de recherche du CRSNG.

Pour leur support et le plaisir que j'ai eu à partager mon environnement avec eux, je veux saluer Cédrik Coïa, Annie Lévesque, Simon Gaudet, Martin Tremblay, Louis-François Arsenault, Louis Forest, Stéphane Turcotte, Samuel Lambert Milot, Carolyne Dion et Carla Aguirre Carmona. Oh combien de problèmes sociaux-politiques, philosophiques et scientifiques avons-nous résolus durant toutes ces années ! Dommage que la plupart de ces précieuses théories n'aie jamais quitté le 4047 !

D'autre part, je tiens à remercier mes parents, Thérèse et Richard, pour le soutien moral et financier exceptionnel qu'ils m'ont accordé tout au long de mon cursus académique. C'est également en grande partie à cause des valeurs qu'ils m'ont inculquées que j'ai accompli tout ce chemin et pour ce, je leur dois toute ma gratitude.

Finalement, j'aimerais témoigner ma reconnaissance envers ma conjointe, Geneviève, et mes deux adorables filles, Loriane et Michèle, qui ont été intimement liées à la réalisation de cette thèse. Vous avez souvent dû partager un amoureux ou un père avec un ordinateur ou de quelconques rêveries gouvernées par de soi-disantes pensées profondes. Pour votre présence et votre compréhension, merci !

## RÉSUMÉ

L'ajout d'une faible quantité d'azote au GaAs ou à l' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  a pour effet de diminuer appréciablement l'énergie de bande interdite de ces semi-conducteurs, ce qui pave la voie au design de dispositifs basés sur GaAs pour l'optoélectronique de 1,3 à 1,55  $\mu\text{m}$ . L'implémentation de ces alliages pose toutefois des problèmes importants liés à la faible solubilité de l'azote dans le GaAs et à la formation de divers défauts cristallins durant la croissance, notamment l'incorporation d'azote sur des sites non-substitutionnels. Les centres de recombinaison non-radiatifs ainsi générés entraînent une rapide détérioration des propriétés optiques de l'alliage.

Dans ce contexte, l'étude des mécanismes de croissance et d'incorporation d'azote dans les semi-conducteurs III-V est donc une préoccupation majeure, peu importe la technique d'épitaxie choisie. Cependant, aucune compréhension complète de ces phénomènes n'a encore émergé. De plus, l'intérêt commercial du  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  amène plus souvent qu'autrement les chercheurs à concentrer leurs efforts sur la fabrication et l'optimisation de dispositifs optoélectroniques, quitte à reléguer au second rang l'étude plus rigoureuse des propriétés physiques et structurales de ces alliages. Par conséquent, la recherche fondamentale sur la cinétique d'incorporation de l'azote demeure somme toute rare, et ce même si la qualité de tous les nitrures dilués III-N-V en bénéficieraient.

Cette thèse propose donc d'apporter une contribution en ce sens. Pour bien distinguer l'effet de l'azote de celui de l'indium, il est préférable d'utiliser le système simplifié  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ . Ainsi, nous rapportons les résultats des travaux menés sur les sujets suivants : la cinétique de croissance du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  lors de l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (OMVPE) ; l'analyse des propriétés physiques et structurales des hétérostructures  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  ; et la caractérisation des sites d'incorporation de l'azote dans le cristal de GaAs. De plus, nous présentons les conclusions d'études exploratoires visant l'élaboration de structures multicouches de

$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  et la croissance d'alliages quaternaires  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ . Ces deux aspects touchent de plus près les applications technologiques de ces matériaux puisqu'ils concernent des procédés directement reliés à la fabrication de dispositifs.

Les sources organométalliques employées pour la synthèse des matériaux étaient le triméthylindium (TMIn), le triméthylgallium (TMGa), le terbutylarsine et le diméthylhydrazine (DMHy). Cette combinaison est en soit originale car elle est très peu répandue dans le domaine de l'épitaxie. En particulier, le choix du terbutylarsine permet de diminuer grandement les risques associés au procédé OMVPE par rapport à l'utilisation d'arsine, un gaz très toxique susceptible de provoquer des fuites à grande échelle. En termes de diversités des paramètres de croissance, les échantillons de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  réalisés dans le cadre de ce projet constituent certainement l'une des plus riches banques d'échantillons connues à ce jour. L'étude systématique du taux de croissance et de la composition de ces matériaux sous différentes conditions de croissance a par conséquent généré une imposante quantité de données expérimentales. En plus du flux de DMHy, les paramètres variés comprenaient notamment la pression du réacteur, le flux de TMGa, la température du substrat de GaAs (500 à 650 °C) et le rapport V/III.

Même si l'incorporation d'azote est plus efficace à 550 °C ou moins, la probabilité d'incorporation augmente à un taux supérieur par rapport au flux de DMHy à haute température. En conséquence, travailler entre 575 et 600 °C pour tirer avantage d'une plus faible densité de défauts morphologiques et cristallins pourrait s'avérer plus intéressant que ce qui avait été rapporté initialement. Simultanément, la réduction du ratio  $J_{\text{TBAs}}/J_{\text{TMGa}}$  peut limiter le flux de DMHy à des valeurs raisonnables, aidant ainsi à éviter les effets négatifs qu'ont sur les propriétés optiques et structurales des flux de DMHy trop élevés.

L'incorporation d'azote dans le GaAs étant très difficile, il faut utiliser des flux exceptionnellement élevés de DMHy et des ratios V/III parfois supérieur à 500. Selon la

température, cette surabondance de molécules sur la surface de croissance affecte de façon complexe et variable le taux de croissance et l'efficacité d'incorporation d'azote. La sensibilité de  $x$  par rapport à la composition de la phase gazeuse entraîne aussi une non-uniformité significative lors du dépôt d'épiscoues à teneurs élevées en azote. Pour des flux extrêmes de DMHy et des températures relativement basses ( $\leq 550$  °C), ce précurseur occupe la majorité des sites d'adsorption à la surface du GaAs, entraînant du coup une chute brutale du taux de croissance et une forte incorporation d'azote ( $x > 0,1$ ). Des analyses par diffraction des rayons  $x$  à haute résolution (HR-XRD) et par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford des ions lourds (HIRBS) démontrent que la couche ainsi déposée présente des signes de séparation de phase et une non-stœchiométrie prononcée, indiquant possiblement la coexistence d'un matériau polycristallin et d'une phase amorphe.

Nos travaux ont aussi permis d'identifier et d'expliquer un comportement non-linéaire du paramètre de maille du cristal de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  en fonction de sa composition. En mesurant indépendamment cette caractéristique par HR-XRD et la teneur en azote par spectrométrie de masse des ions secondaires, il ressort en effet qu'au-delà de  $x \approx 0,03$ , le paramètre de maille décroît plus rapidement que la relation linéaire prédite par la règle de Vegard. Surpassant l'influence qu'ont les atomes d'azote substitutionnels sur le paramètre de maille, les lacunes d'As, stabilisées par la présence d'hydrogène, sont identifiées comme étant responsables de ce rapide déclin. Le HIRBS permet en effet d'affirmer que la concentration de lacunes d'arsenic augmente dans les échantillons plus riches en azote, et ceux-ci contiennent une quantité significative d'hydrogène, telle que décelée par détection de recul élastique. Par ailleurs, des analyses de réactions nucléaires ont démontré qu'à  $x = 0,0357$ , une fraction significative d'azote s'incorporait sur des sites non-substitutionnels, formant ainsi des défauts susceptibles de dégrader la qualité optique et structurale de l'alliage.

Afin de vérifier si les propriétés élastiques du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  variaient aussi de façon non linéaire avec  $x$  tel que cela a été proposé dans la littérature, des mesures de

spectroscopie de dispersion Brillouin ont été complétées afin de mesurer la vitesse des ondes acoustiques de surface (SAW) dans certains échantillons. Les données expérimentales ont été analysées en les comparant à des simulations permettant de calculer les valeurs théoriques de la vitesse des SAW. Pour toutes les compositions considérées ( $0 < x < 0,037$ ), les mesures dans les directions cristallographiques [100] et [110] demeurent en proche accord avec les valeurs prédites selon l'hypothèse d'une interpolation linéaire des constantes élastiques entre celles du GaAs et du GaN cubique.

Dans l'objectif d'éventuellement étudier les propriétés optiques des puits quantiques de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , un ensemble d'échantillons de multi-puits quantiques  $7 \times [\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}]$  a été préparé pour différents flux de DMHy. Les courbes HR-XRD obtenues à partir de ces échantillons présentent des franges d'épaisseur et des pics satellites très nets, démontrant ainsi une bonne qualité d'interfaces. Ces observations sont par ailleurs corroborées par l'acquisition de vues transversales en microscopie électronique en transmission. Des études préliminaires sur la variation de la séquence de croissance, contenant de courts temps de maintien sous flux d'éléments V, n'a pas permis d'améliorer la qualité des courbes de diffraction des rayons x ni celles d'absorption optique. Des séquences contenant des temps d'interruption plus longs, permettant une adsorption ou une désorption plus complète des molécules de DMHy, sont cependant susceptibles d'être plus fructueuses. En effet, le DMHy provoque une modification de la cinétique de croissance des premières monocouches selon des mécanismes encore méconnus, ce qui nuit à l'atteinte rapide d'un régime permanent de croissance.

Des épiscouches d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  d'extrêmement bonne qualité structurale ont également été préparées, comme en témoignent les courbes HR-XRD. Ces mêmes courbes, jumelées à l'analyse de réaction nucléaire et à la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, ont permis d'investiguer l'influence mutuelle qu'ont le TMin et le DMHy sur l'incorporation de N et d'In. *A priori*, il n'y a aucun indice significatif que la teneur en In puisse dépendre de la présence du DMHy, et son incorporation dans les alliages

quaternaires suit de près le coefficient de distribution de 0,55 observé pour  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$ . Il serait donc possible de trouver la composition d'une couche d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  entièrement par HR-XRD en analysant conjointement une couche d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$ , crue sous des conditions similaires, pour déterminer  $y$ . Le corolaire n'est toutefois pas vrai pour la teneur en azote dans l' $\text{In}_y\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  et le  $\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ , car l'apport de  $\text{TMin}$  diminue l'incorporation de N d'un facteur qui varie selon ce même flux de  $\text{TMin}$ .



## ABSTRACT

The incorporation of small amounts of nitrogen to semiconductors such as GaAs or  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  results in a significant decrease of their wide bandgap, which allows for the otherwise difficult design of GaAs-based devices for optoelectronic applications at 1.3 or 1.55  $\mu\text{m}$ . The implementation of these alloys is however associated with important problems related to the low nitrogen solubility in GaAs, which can cause various defects such as the incorporation of nitrogen atoms on non-substitutional sites, to form during the growth of epitaxial layers. The non-radiative recombination centers thus generated can then lead to a rapid degradation of the alloys optical properties, rendering them improper for use in devices.

A major issue thus lies in understanding the mechanisms through which nitrogen is incorporated to growing epitaxial films of III-V semiconductors, regardless of the growth technique employed. Nonetheless, no clear understanding of the related phenomena has yet emerged from the literature. In fact, the industrial pressure has lead most research groups to focus their efforts on the sole fabrication and optimization of  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ -based optoelectronic devices, neglecting the more rigorous study of the physical and structural properties of these alloys. Reports on fundamental research pertaining to the nitrogen incorporation kinetics are consequently lacking, although it would greatly contribute to enhancing the quality of dilute III-N-V nitrides in general.

This doctoral project thus proposes to contribute to fill this gap by studying the incorporation of nitrogen to GaAs epitaxial layers grown on GaAs(001) substrates, a system that allows for systematically isolating the effect of nitrogen from that of indium. In this thesis we report on the results of a work where the focus was brought on *i)* the growth kinetics of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  during the metal-organic vapour phase epitaxy growth (OMVPE) *ii)* the analysis of the physical and structural properties of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  / GaAs heterostructures and *iii)* the characterization of the nitrogen incorporation sites in the GaAs crystal lattice. Moreover, we present the results of exploratory studies aiming at

the production of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  / GaAs multilayers and to the growth of  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  quaternary alloys. These latter studies address issues that are closer to technological applications since they focus on process details pertaining to the fabrication of devices.

Trimethylindium (TMIn), trimethylgallium (TMGa), tertiarybutylarsine (TBAs) and dimethylhydrazine (DMHy) were used as organometallic sources, a quite original combination since not widely encountered in the epitaxial growth field. TBAs has the great advantage of being far less dangerous than arsine in OMVPE processes, the latter being highly toxic and more prone to causing leaks on a large scale. Regarding the diversity of the growth parameters, the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  / GaAs samples grown for this project definitely constitute one of the largest bank of its kind. The systematic monitoring of both the growth rate and the composition of these materials under varying growth conditions has, as a consequence, generated an impressive quantity of experimental data. In addition to the DMHy flow rate, the investigated parameters include, among others, the reactor pressure, the TMGa flow rate, the substrate temperature (from 500 to 650 °C), and the V/III ratio. Not only have those results allowed to highlight important behaviors of the chemical species involved in surface reactions, but they also allowed for pointing out an important lack of knowledge on the decomposition pathways of the organometallics sources.

Nitrogen incorporation in GaAs being very inefficient, exceptionally high flow rates of DMHy are required, which sometimes lead to V/III ratios greater than 500. Depending on the growth temperature, this excess of DMHy molecules on the growth surface affects the growth rate and the incorporation efficiency in a complex way. Moreover, the sensitivity of  $x$  with respect to the gas phase composition translates into a laterally non-uniform incorporation of N during the growth of epilayers with high nitrogen content. For low temperatures and extremely large flow rates of DMHy, this precursor occupies most of the adsorption sites on the growth surface, thus leading to drastic reduction of the growth rate accompanied by a very large N incorporation ( $x > 0,1$ ). High resolution X-ray diffraction (HR-XRD) and heavy ion Rutherford

backscattering spectroscopy (HIRBS) analyses suggest that the epilayers deposited under such conditions undergo a phase separation and exhibit an important non-stoichiometry, probably indicative of an amorphous matrix.

Our results also allowed us to identify and explain a nonlinear variation of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  lattice parameter  $a$  as a function of its composition  $x$ . By measuring independently  $a$  by HR-XRD and  $x$  by secondary ion mass spectrometry, we can indeed observe that for  $x \geq 0.03$ , the lattice constant decreases faster than the linear relationship predicted by Vegard's rule. Exceeding the influence that the substitutional nitrogen atoms may have on the unit cell, the As vacancies, stabilized by the presence of hydrogen, are identified as being responsible for this rapid fall. The HIRBS results demonstrate that the concentration of arsenic vacancies increases in samples richer in nitrogen, which were also found to contain a significant amount of hydrogen, as detected by elastic recoil detection. In addition, nuclear reaction analyses showed that a significant fraction of nitrogen atoms was incorporated on non-substitutional sites, thus forming defects likely to degrade the optical and the structural quality of the alloy.

To verify if the elastic properties of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  also varied in a nonlinear fashion with  $x$  as previously proposed in the literature, Brillouin dispersion spectroscopy measurements were carried out in order to determine the speed of surface acoustic waves (SAW) in selected samples. The experimental data were analyzed by comparing them with simulations calculating the theoretical values for the speed of the SAW. For all the compositions considered ( $0 < x < 0.037$ ), the measurements in both of the [100] and [110] crystallographic directions remain in close agreement with the values predicted when assuming a linear interpolation of the elastic constants between those of pure GaAs and cubic GaN.

With the intention of eventually studying the optical properties of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  quantum wells, a set of 7 x  $[\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}]$  samples were prepared under various flow rates of DMHy. The HR-XRD curves obtained from these samples present neat

thickness fringes and satellite peaks, demonstrating the good quality of the interfaces. These observations are furthermore corroborated by the acquisition of transversal transmission electron micrographs. Preliminary studies on various growth sequences, including short interruption times under group-V precursors, have not allowed to noticeably improve the quality of the HR-XRD curves nor that of the optical absorption ones. Sequences including longer interruption times, allowing for a more complete adsorption or desorption of the DMHy molecules, are however likely to be more efficient in that matter. Indeed, DMHy modifies the growth kinetics of the first few monolayers by a yet misunderstood mechanism, which delays the onset of a steady state.

$\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers of very high quality were also grown, as evidenced by HR-XRD curves. The latter, when simultaneously compared with nuclear reaction analysis and Rutherford backscattering spectroscopy, allow for the investigation of the mutual influence of TMIn and DMHY on the incorporation of N and In. *A priori*, there is no significant evidence that the In content is dependant on the presence of DMHy, and its incorporation in quaternary alloys is closely following the distribution coefficient of 0.55 observed during the growth of  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$  tertiary alloy. It would thus be possible to find the composition of  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers only from HR-XRD measurements by concurrently analysing an  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$  film grown under similar conditions to determine  $y$ . A similar reasoning is not valid, however, to characterize the N content in  $\text{In}_y\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  from  $\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers since the addition of TMIn to the vapor phase decreases the N incorporation efficiency by a factor that depends on the flow rate of TMIn.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ .....	vii
ABSTRACT.....	xii
TABLE DES MATIÈRES .....	xvi
LISTE DES TABLEAUX.....	xx
LISTE DES FIGURES .....	xxi
LISTE DES ACRONYMES ET DES SYMBOLES .....	xxviii
CHAPITRE 1 : Introduction et objectifs .....	1
1.1 : Intérêt et applications des alliages à base de GaAsN.....	1
1.2 : Les défis associés au (In)GaAsN et autres nitrures dilués.....	7
1.3 : Objectifs et organisation de la thèse .....	10
1.4 : Collaborations et communications scientifiques .....	11
CHAPITRE 2 : État des connaissances .....	15
2.1 : Mise en contexte .....	15
2.1.1 : Historique du GaAsN.....	15
2.1.2 : L'ingénierie des bandes dans le système (In)GaAsN .....	16
2.1.3 : Dégradation des propriétés optiques du (In)GaAsN.....	18
2.2 : Choix des organométalliques.....	21
2.3 : Pyrolyse des organométalliques.....	23
2.3.1 : Pyrolyse du terbutylarsine .....	24
2.3.2 : Pyrolyse du triméthylgallium.....	25
2.3.3 : Pyrolyse du diméthylhydrazine .....	25
2.3.4 : Pyrolyse du triméthylindium et sa copyrolyse avec le triméthylgallium.....	27

2.3.5 : Copyrolyse du triméthylgallium et du terbutylarsine .....	28
2.3.6 : Copyrolyse du triméthylgallium et du diméthylhydrazine .....	29
2.3.7 : Rôle du gaz porteur dans la pyrolyse.....	30
2.4 : Croissance du (In)GaAsN .....	32
2.5 : Propriétés structurales du GaAsN.....	36
2.5.1 : Relaxation des contraintes .....	36
2.5.2 : Défauts ponctuels.....	37
2.5.3 : Propriétés physiques .....	39
 CHAPITRE 3 : Techniques expérimentales .....	 41
3.1 : Épitaxie des semi-conducteurs.....	41
3.2 : Le procédé OMVPE.....	43
3.2.1 : Description du réacteur.....	46
3.2.2 : Préparation du substrat et paramètres de croissance.....	46
3.3 : Diffraction des rayons X à haute résolution .....	48
3.3.1 : Schéma de l'appareil.....	48
3.3.2 : Concepts généraux de diffraction des rayons X .....	49
3.3.3 : Analyse de couches simples .....	51
3.3.4 : Analyse de structures multicouches.....	53
3.3.5 : Cartographie de l'espace réciproque.....	55
3.4 : Microscopie électronique en transmission.....	58
3.4.1 : Survol de la technique.....	58
3.4.2 : Préparation d'échantillons en vue transversale pour le TEM.....	60
3.5 : Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS).....	62
3.6 : Spectroscopie de dispersion Brillouin: .....	64
3.7 : Analyses par faisceaux d'ions.....	67
3.7.1 : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et analyse de réactions nucléaires.....	 67
3.7.2 : Analyse de recul élastique par temps de vol.....	71

CHAPITRE 4 : Étude de la cinétique de croissance épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ / $\text{GaAs}(001)$	72
Article 1 : $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ on $\text{GaAs}(001)$ Nitrogen Incorporation Kinetics from Trimethylgallium, Tertiarybutylarsine, and 1,1-Dimethylhydrazine Organometallic Vapor Phase Epitaxy	73
4.1 : Résumé de l'article	74
4.2 : Abstract	75
4.3 : Introduction	76
4.4 : Experimental procedure	79
4.5 : Experimental results	80
4.6 : Discussion	92
4.7 : Conclusion	99
4.8 : Acknowledgments	100
CHAPITRE 5 : Étude de l'incorporation d'azote et de la variation du paramètre de maille dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	101
5.1 : Article 2 : Organometallic vapor phase epitaxy of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloy layers on $\text{GaAs}(001)$ : Nitrogen incorporation and lattice parameter variation	102
5.1.1 : Résumé de l'article	103
5.1.2 : Abstract	104
5.1.3 : Introduction	104
5.1.4 : Experimental procedure	106
5.1.5 : Experimental results	108
5.1.6 : Discussion	115
5.1.7 : Conclusion	117
5.1.8 : Acknowledgments	117
5.2 : Résultats supplémentaires	118
5.2.1 : Croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en régime de forte incorporation	118
5.2.3 : Incorporation non-intentionnelle d'hydrogène	123

CHAPITRE 6 : Étude de la dépendance des constantes élastiques du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition.....	127
Article 3 : Compositional dependence of the elastic constants of dilute $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys .....	128
6.1 : Résumé de l'article .....	129
6.2 : Abstract.....	130
6.3 : Introduction.....	130
6.4 : Experimental procedure.....	133
6.5 : Results and discussion .....	134
6.6 : Conclusion .....	139
6.7 : Acknowledgements.....	139
CHAPITRE 7 : Multicouches $\text{GaAsN}$ / $\text{GaAs}$ et quaternaires $\text{InGaAsN}$ .....	140
7.1 : Croissance de structures $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ / $\text{GaAs}$ multicouches .....	140
7.2 : Croissance de composés quaternaires $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .....	150
CHAPITRE 8 : Discussion générale.....	158
8.1 : Synthèse des résultats .....	158
8.2 : Liens avec les propriétés optiques .....	161
CHAPITRE 9 : Conclusions, perspectives et recommandation.....	164
9.1 : Conclusions.....	164
9.2 : Perspectives et recommandations .....	166
RÉFÉRENCES .....	170



## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 5-1 : Composition et stœchiométrie de trois échantillons de GaAsN. La teneur en azote et en hydrogène ont été déterminées indépendamment par NRA et par ERD, respectivement. Le ratio As/Ga a été obtenu à partir de la simulation des données expérimentales de HIRBS..... 125
- Table 6-1 : Parameters used to obtain the elastic constants of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  for simulations A, B, C, and D. The elastic constants for  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  are obtained from Eq. (1) using the elastic constants of GaAs and cubic GaN (given in the first three lines) and the bowing coefficients (given in the last three lines). Both  $c_{ij}$  and  $b_{ij}$  are in units of GPa. See the text for a detailed explanation and references. .... 135
- Tableau 7-1 : Composition et épaisseur du GaAs et  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  dans des échantillons multicouches telles que déterminées par simulation des courbes XRD avec un rapport d'épaisseur GaAs /  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  de 1,6. .... 147
- Tableau 7-2 : Comparaison de la composition de la teneur en azote  $x$  et des taux de croissance du GaAs et du GaAsN pour des couches très minces (puits quantiques) et épaisses (~250 nm) faites sous des conditions identiques. .... 147
- Tableau 7-3 : Comparaison de la composition de certaines éprouvettes d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  déterminées par HR-XRD et par analyse par faisceaux d'ions. Le ratio  $y/x$  et le coefficient de relaxation  $R$  sont aussi donnés. 152

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :	Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour divers semi-conducteurs III-V et leurs alliages. Les cercles et les traits pleins représentent les semi-conducteurs à bande interdite directe ; les cercles vides et les tirets, ceux à bande interdite indirecte. Les pointillés dans le système GaAs-GaN représentent une zone où l'alliage est instable. ....	3
Figure 1-2 :	Comparaison de deux structures proposées pour la fabrication de lasers émettant à 1,3 $\mu\text{m}$ ; la technologie basée sur l'alliages $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ sur substrat de GaAs(001) (a) offre un puits de potentiel plus profond que la technologie basée sur l'alliage $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ sur substrat d'InP(001) (b). ....	5
Figure 1-3 :	Exemple d'une structure VCSEL à base de InGaAsN/GaAs. <sup>6</sup> .....	6
Figure 1-4 :	Évolution de la structure des cellules solaires multi-jonctions à partir des cellules GaInP/GaAs courantes à deux jonctions jusqu'aux dispositifs à 3 ou 4 jonctions intégrant une jonction à 1 eV grâce au InGaAsN. <sup>7</sup> .....	7
Figure 3-1 :	Schématisation de la croissance épitaxiale : a) deux matériaux de paramètres de maille différents, b) hétéroépitaxie sous contraintes et c) relaxation des contraintes par la formation de dislocations. ....	42
Figure 3-2 :	Schéma du réacteur OMVPE du laboratoire d'épitaxie de l'École Polytechnique de Montréal. ....	45
Figure 3-3 :	Schéma d'un diffractomètre à haute résolution. ....	49
Figure 3-4 :	Schéma du parcours des rayons X dans la couche (en haut) et dans le substrat (en bas). <sup>127</sup> .....	50

Figure 3-5 :	Courbe de diffraction théorique calculée à partir de la théorie dynamique pour une couche de 250 nm de $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}$ sur un substrat de $\text{GaAs}(001)$ .....	53
Figure 3-6 :	Courbe de diffraction théorique de la réflexion des plans (004) d'une structure $5 \times [20 \text{ nm GaAs} / 10 \text{ nm GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}]$ sur $\text{GaAs}(001)$ , avec radiation $\text{CuK}_{\alpha 1}$ .....	55
Figure 3-7 :	Réseaux réciproques d'un substrat et d'une épil couche pour lesquels $a_R < a_s$ . La configuration des points résultant de l'épil couche change selon qu'elle soit cohérente (a) ou pleinement relaxée (b).....	56
Figure 3-8 :	Mesure typique d'une cartographie de l'espace réciproque, faite ici sur les plans (224) pour une structure cohérente de $\text{GaAs}_{0,963}\text{N}_{0,037}/\text{GaAs}$ .....	57
Figure 3-9:	Préparation d'une lame mince pour TEM en vue transversale.....	62
Figure 3-10 :	Représentation graphique de l'interaction entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon lors d'une mesure de spectroscopie Brillouin de surface.....	66
Figure 3-11 :	Schéma du montage utilisé pour la spectroscopie Brillouin de surface...	66
Figure 3-12 :	Courbes RBS d'un échantillon d' $\text{In}_{0,033}\text{Ga}_{0,967}\text{As}_{0,986}\text{N}_{0,014}$ .....	68
Figure 3-13 :	Analyses de réaction nucléaires sur un échantillon de $\text{GaAs}_{0,09643}\text{N}_{0,0357}$ dans une direction aléatoire et en mode canalisation dans la direction $\langle 100 \rangle$ .....	70

Figure 4-1:	Composition of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers as determined by SIMS as a function of the vapor phase composition with fixed TBAs flow for growth temperature $T_s$ varying from 500 to 600 °C. The inset presents the slope $B$ and the intercept point $A$ as a function of $T_s$ . ....	82
Figure 4-2:	Arrhenius plot of $x$ vs inverse growth temperature $T_s$ for different DMHY partial pressures. ....	84
Figure 4-3:	Growth efficiency vs. inverse growth temperature $T_s$ for different DMHY partial pressures. ....	85
Figure 4-4:	Growth rate and composition of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers as a function of the TMGa flow rate expressed as the TMGa partial pressure, at constant total reactor pressure. The open square gives the growth rate of GaAs as reference.....	87
Figure 4-5 :	Growth rate and composition $x$ of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers as a function of the total reactor pressure. The hydrogen and the OM flow rates were kept constant. ....	89
Figure 4-6 :	Growth rate and composition $x$ of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers as a function of total gas flow in the reactor. The experiments were carried out with constant OM flow rates and constant reactor pressure. Only the flow of the hydrogen carrier gas was varied. ....	91
Figure 4-7 :	Growth rate and composition $x$ of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers as a function of the gas phase V/III ratio.....	92

- Figure 4-8 : Temperature-dependent regimes for N incorporation in (In)GaAsN observed by different authors. The apparent activation energies (in kcal/mol), the growth technique, and the sources used are specified. Activation energies larger or equal to 22 are marked in gray to ease comparison. .... 93
- Figure 5-1 : Incorporated N concentrations  $x$  in OMVPE  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x(001)$  layers grown on  $\text{GaAs}(001)$  as a function of the element V gas fraction  $X_V = J_{\text{DMHy}}/(J_{\text{TBAs}} + J_{\text{DMHy}})$  at temperatures ranging from 500 to 650 °C. The inset shows the N concentration  $x$  as a function of  $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{TBAs}}$ . .... 109
- Figure 5-2 : HR-XRD  $\omega$ -2 $\theta$  scans through the 004 Bragg peak from OMVPE  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers with  $x = 0.009$  and  $0.0375$  grown on  $\text{GaAs}(001)$  at  $T_s = 550$  °C. A dynamical simulation is shown for the  $x = 0.009$  sample. Curves are shifted vertically for clarity. .... 111
- Figure 5-3 : (a) HR-RLM around the 224 Bragg peak from an OMVPE  $\text{GaAs}_{0.9625}\text{N}_{0.0375}$  layer grown on  $\text{GaAs}(001)$  at  $T_s = 550$  °C. (b) Bright-field XTEM image, obtained with  $g = 002$  near  $[1\bar{1}0]$ , from a  $\text{GaAs}_{0.9625}\text{N}_{0.0375}$  layer grown on  $\text{GaAs}(001)$  at  $T_s = 550$  °C. A (110) SAED pattern is shown in the inset. .... 112
- Figure 5-4 : Lattice parameter  $a_1$  along the growth direction as a function of the total N concentration  $x$  in 200-nm-thick  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers grown at  $T_s = 500$ -600 °C. The solid symbols are experimental results. The solid line corresponds to Vegard's rule. .... 114
- Figure 5-5 : Apparence d'échantillons de GaAsN/GaAs pour des pressions de DMHy croissantes de 1460, 2060, 2430 et 2910 mTorr. Les échantillons sont insérés deux par deux dans le réacteur, de part et d'autre de l'axe central. .... 119

- Figure 5-6 : Profils de composition SIMS de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  déposé à 500 °C sous différents ratios  $X_V$  dans la phase vapeur. L'apport excessif en DMHy pour  $X_V \geq 0,92$  entraîne une forte incorporation d'azote et une chute brutale du taux de croissance. .... 122
- Figure 5-7 : Les échantillons pour  $P_{\text{DMHy}} = 2060$  mTorr montrés à la Figure 5-5 sont ici photographiés sous un éclairage intense. L'image a été traitée afin d'augmenter le contraste. Les points blancs sont des poussières qui se sont accumulées sur les échantillons après la croissance, suivant une exposition à l'air ambiant..... 122
- Figure 5-8 : Courbes de diffraction des rayons X faites en différents points (identifiés par les lettres sur la Figure 5-7) sur un échantillon fait avec  $P_{\text{DMHy}} = 2060$  mTorr. Les mesures ont été prises à tous les 2 mm, avec une largeur de faisceau incident de 1 mm. .... 123
- Figure 6-1 : Experimentally measured (solid circles with error bars) and simulated SAW velocities in the  $\langle 110 \rangle$  (upper panel) and  $\langle 100 \rangle$  (lower panel) directions. Simulation A uses  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants calculated as a linear interpolation between GaAs and GaN, whereas the parameters for simulations B and C are obtained using the elastic constant bowing coefficients of Ref. 105. Simulation D is similar to simulation A but uses a different set of elastic constants for GaAs (see Table 6-1 for details).137
- Figure 6-2 : Variation of the simulated SAW velocities in the  $\langle 110 \rangle$  (solid line) and  $\langle 100 \rangle$  (dashed line) directions as a function of  $c_{44}$  for the sample with  $x = 0.025$ .  $c_{11}$  and  $c_{12}$  are calculated as in simulation C (see Table 6-1). The horizontal lines indicate the experimentally measured velocities. The triangles indicate the points corresponding to simulation C in Figure 6-1. .... 138

Figure 7-1 : Courbes HR-XRD de structures multicouches  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ . ..... 141

Figure 7-2 : Images XTEM en fond clair d'une structure multicouche

$7 \times [\text{GaAs}_{0,983}\text{N}_{0,017}/\text{GaAs}]$ . Toutes les photos ont été obtenues entre  $[3\bar{2}0]$  et  $[1\bar{1}0]$  sous des conditions  $2\theta$ - $l$  pour  $g = [002]$  et  $s_g$  légèrement positif. La photo (a) a été prise près de  $[3\bar{2}0]$  tandis que la photo (b) a été prise près de  $[1\bar{1}0]$ . ..... 142

Figure 7-3 : Représentation graphique des temps d'interruption lors de la croissance d'un puits de  $\text{GaAsN}$  entre deux barrière de  $\text{GaAs}$  selon la séquence d'interruption (3,4,4,3). C'est l'apport en  $\text{TMGa}$  qui initie la croissance, alors que les maintiens sous TBAs et DMHy permettent de régénérer la phase vapeur et la surface de croissance (équilibre adsorption/désorption, réorganisation des atomes et des précurseurs en surface). ..... 145

Figure 7-4 : Courbes de diffraction expérimentale et calculée de l'hétérostructure  $7 \times [7,6 \text{ nm } \text{GaAs}_{0,983}\text{N}_{0,017} / 12,2 \text{ nm } \text{GaAs}] + 30 \text{ nm } \text{GaAs}$ . La courbe calculée a été décalée pour plus de clarté. .... 146

Figure 7-5 : La composition de la phase solide d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As(N)}$  varie de façon linéaire avec le rapport  $J_{\text{TMIn}}/J_{\text{TMGa}}$  dans la phase vapeur, indépendamment de la pression de  $\text{TMGa}$ . Le coefficient de distribution  $D$  observé est d'environ 0,55. .... 153

Figure 7-6 : Courbes de diffraction des rayons X à haute résolution sur des couches de  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x / \text{GaAs}(001)$ . La teneur en In a été fixée à  $y = 0,042$  selon une analyse HR-XRD indépendante sur une épicoche de  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As} / \text{GaAs}(001)$ . La teneur en azote ( $x$ ) est estimée à partir de la simulation des courbes de diffraction. .... 155

Figure 7-7 : Courbes d'absorption optique réalisées à 300 K sur des échantillons

d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .....157



## LISTE DES ACRONYMES ET DES SYMBOLES

### Acronymes

AFM	Microscopie à force atomique ( <i>atomic force microscopy</i> )
ALE	Épitaxie par monocouche atomique ( <i>atomic layer epitaxy</i> )
AP-OMVPE	OMVPE à pression atmosphérique ( <i>atmospheric pressure OMVPE</i> )
BAC	<i>Band anticrossing</i>
BC	Bande de valence
BV	Bande de conduction
CBE	Épitaxie par faisceau chimique ( <i>Chemical beam epitaxy</i> )
DLTS	<i>Deep-level transient spectroscopy</i>
DMHy	Diméthylhydrazine
ERD	Analyse de recul élastique ( <i>energy recoiled detection</i> )
ERD-TOF	Analyse de recul élastique par temps de vol ( <i>time of flight ERD</i> )
GS-MBE	MBE avec sources gazeuses ( <i>gas-source MBE</i> )
HIRBS	Rétrodiffusion de Rutherford avec des ions lourds ( <i>heavy ion RBS</i> )
HRBS	Dispersion de Brillouin à haute résolution ( <i>high resolution Brillouin scattering</i> )
HREELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons à haute résolution ( <i>High resolution electronenergy loss spectroscopy</i> )
HR-RLM	Cartographie de l'espace réciproque à haute résolution ( <i>high resolution reciprocal lattice mapping</i> )
HR-XRD	Diffraction des rayons X à haute résolution ( <i>High resolution X ray diffraction</i> )
Hy	Hydrazine

LPE	Épitaxie en phase liquide ( <i>liquid phase apitaxy</i> )
LP-OMVPE	OMVPE à basse pression ( <i>low-pressure OMVPE</i> )
MBE	Épitaxie par jet moléculaire ( <i>molecular beam epitaxy</i> )
ML	Monocouche atomique ( <i>monolayer</i> )
MMHy	Monométhylhydrazine
MOCVD	<i>Metalorganic chemical vapor deposition</i> , aussi appelé OMVPE
MTL	Régime de croissance limité par le transport de masse ( <i>mass-transport limited regime</i> )
NRA	Analyse de réactions nucléaires ( <i>nuclear reaction analysis</i> )
OM	Organométalliques
OMVPE	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques ( <i>Organometallic vapor-phase epitaxy</i> )
PL	Photoluminescence
RBS	Rétrodiffusion de Rutherford ( <i>Rutherford backscattering</i> )
RTA	Traitement thermique rapide ( <i>rapid thermal annealing</i> )
SAED	Diffraction d'électrons par selection d'aire ( <i>Selected area electron diffraction</i> )
SAW	Ondes acoustiques de surface
SIMS	Spectroscopie de masse des ions secondaires ( <i>Secondary ion mass spectroscopy</i> )
SS-MBE	MBE avec sources solides ( <i>solid-source MBE</i> )
TEM	Microscopie électronique en transmission ( <i>transmission electron microscopy</i> )
TEGa	Triéthylgallium
TBA <sub>s</sub>	Terbutylarsine

TBA <sub>m</sub>	Terbutylamine
TBP	Terbutylphosphine
TMI <sub>n</sub>	Triméthylindium
TMGa	triméthylgallium
TOF	Temps de vol ( <i>time of flight</i> )
VCSEL	Laser à cavité verticale à émission normale ( <i>Vertical-cavity surface-emitting laser</i> )
XTEM	TEM en vue transversale

### Symboles

°	Degré
°C	Degré Celsius
Å	Ångström
$a_{//}$	Paramètre de maille de l'épicouche dans le plan de croissance
$a_{\perp}$	Paramètre de maille de l'épicouche dans la direction de croissance
$a_R$	Paramètre de maille naturel de la couche épitaxiale (à l'état relaxé)
$a_s$	Paramètre de maille du substrat
arc-sec	arc seconde
AS <sub>Ga</sub>	Défaut d'antisite où As occupe la place de Ga
$b$	Coefficient parabolique de la bande interdite ( <i>bowing coefficient</i> )
$b_{ij}$	Coefficient parabolique de la constante élastique $c_{ij}$
$c_{ij}$	Constante élastique $ij$
cm	Centimètre
$D$	Coefficient de distribution

$E_g$	Énergie de bande interdite
eV	Électronvolt
$f$	Fréquence de la lumière utilisée en spectroscopie Brillouin
$f_0$	Désaccord paramétrique entre le substrat et l'épouche
$g$	Vecteur de diffraction en microscopie électronique en transmission
Ga <sub>As</sub>	Défaut d'antisite où Ga occupe la place de As
GPa	Gigapascal
Gbps	Gigabits par secondes
$h_c$	Épaisseur critique de relaxation d'une épouche contrainte
$I_{th}$	Courant de seuil d'un dispositif laser
$I_{th0}$	Courant de seuil d'un dispositif laser à 0 K
$J_i$	Flux molaire du précurseur $i$
K	Kelvin
$k_{//}$	Vecteur d'onde de propagation des onduations de surface
kcal	Kilocalorie
keV	Kiloélectronvolt
$k_i$	Vecteur d'onde du faisceau incident
$k_s$	Vecteur d'onde du faisceau diffusé
kV	Kilovolt
MeV	Mégaélectronvolt
mm	Millimètre
mol	Mole
mTorr	Millitorr
MV	Mégavolt

$n$	Type $n$ : indique un semi-conducteur dont les porteurs de charges sont des électrons
$n$	Ordre de diffraction
nA	Nanoampère
nm	Nanomètre
$p$	Type $p$ : indique un semi-conducteur dont les porteurs de charges sont des trous
$p$	Proton
$p$	Nombre de périodes dans une hétérostructure
$P_i$	Pression partielle de l'espèce $i$
$P_{tot}$	Pression totale dans le réacteur
$R$	Vecteur de déplacement du cristal
$R$	Coefficient de relaxation plastique
s	Seconde
$s_g$	Écart à Bragg
$t$	Épaisseur d'une épicoche
$t_f$	Épaisseur d'une lame mince en TEM
$T$	Température
$T_0$	Température caractéristique d'un dispositif laser
$T_{50}$	Température à laquelle les vapeurs d'un OM sont à moitié décomposées
$T_s$	Température du substrat durant la croissance épitaxiale
$V_{As}$	Lacune d'As
$V_{Ga}$	Lacune de Ga
$V_{SAW}$	Vitesse des ondes acoustiques de surface
$x$	Teneur en azote dans (In)GaAs <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub>

$x_c$	Teneur critique en azote au-delà de laquelle la règle de Vegard n'est plus respectée
$X_V$	Fraction de DMHy dans la phase vapeur ( $J_{\text{DMHy}} / J_V$ )
$y$	Teneur en indium dans $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As(N)}$
$Z$	Numéro atomique
$z$	Profondeur dans une lame mince pur TEM
$\alpha$	Particule alpha, ou $\text{He}^{2+}$
$\alpha$	Paramètre de Vegard
$\alpha_i$	Coefficient de déformation causé par l'incorporation de N sur le site $i$
$\chi_i$	Électronégativité de l'élément $i$ .
$\Delta E_c$	Discontinuité entre les énergies des minima des bandes de conduction de deux matériaux juxtaposés dans une hétérostructure
$\Delta n$	Différence d'indice de réfraction entre deux matériaux, ici formant un miroir de Bragg
$\phi$	Inclinaison des plans de diffraction par rapport à la surface
$\phi_0$	Amplitude du faisceau d'électrons incident
$\phi_s$	Amplitude du faisceau d'électrons diffracté
$\Gamma$	Pleine largeur à mi-hauteur
$\Gamma_\omega$	Pleine largeur à mi-hauteur dans la direction de balayage $\omega$
$\Gamma_{\omega-2\theta}$	Pleine largeur à mi-hauteur dans la direction de balayage $\omega-2\theta$
$\varphi$	Rotation du porte-échantillon dans le système DRXHR
$\Lambda$	Période d'une hétérostructure
$\lambda$	Longueur d'onde des rayons X utilisés en DRXHR
$\lambda_0$	Longueur d'onde de la lumière incidente en spectroscopie Brillouin

$\mu\text{C}$	Micro-Coulomb
$\mu\text{g}$	Micro-gramme
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\theta$	Angle de Bragg
$\omega$	Angle d'incidence des rayons X par rapport au porte-échantillon dans le système DRXHR
$\xi_g$	Distance d'extinction
$\xi_H$	Énergie de déformation élastique emmagasinée dans une épicoche contrainte
$\psi$	Inclinaison du porte-échantillon dans le système DRXHR
$\psi$	Angle d'incidence azimutal de la lumière (spectroscopie Brillouin)

## CHAPITRE 1 : Introduction et objectifs

### 1.1 : Intérêt et applications des alliages à base de GaAsN

Si le silicium s'est illustré comme étant le matériau de choix pour les applications en microélectronique, les dispositifs optoélectroniques, pour leur part, font surtout appel aux propriétés particulières des semi-conducteurs III-V et, plus spécifiquement, des alliages à base d'arséniure de gallium (GaAs) et de phosphure d'indium (InP). Bien que ceux-ci ne forment pas d'oxyde ayant une stabilité chimique et une constante diélectrique aussi élevées que celles du  $\text{SiO}_2$  (deux propriétés expliquant l'usage répandu du silicium en microélectronique), ils possèdent en revanche une mobilité électronique très élevée et, élément essentiel aux applications en optoélectronique, une bande interdite à transition directe.

Ces caractéristiques permettent d'élaborer des dispositifs optiques très efficaces et même certains dispositifs électroniques comme des transistors bipolaires à hétérojonction plus rapides et qui dissipent moins de puissance que leur équivalent sur silicium. On fabrique aussi à partir de ces matériaux des lasers, des cellules solaires, des détecteurs et des dispositifs opérant à des fréquences micro-ondes (diodes Gunn, transistors à effet de champ, etc.). La résistance aux radiations des composés III-V (*radiation hardness*) leur accorde aussi un statut privilégié pour les applications spatiales.

Afin d'offrir des performances intéressantes, les matériaux à la base des dispositifs optoélectroniques comme les lasers doivent être le plus pur possible et contenir un nombre très faible de défauts cristallins. Toute irrégularité dans l'ordre cristallin nuit à la mobilité des électrons et modifie les mécanismes de recombinaison des paires électrons-trous, ce qui a pour effet de diminuer le rendement d'émission et d'élargir le spectre de la lumière émise. Les semi-conducteurs composés sont donc



élaborés par épitaxie sur des substrats monocristallins de haute pureté disponibles commercialement.

Le succès des alliages III-V s'explique avant tout par le fait que l'énergie de leur bande interdite peut être modelée selon nos désirs – à l'intérieur des limites intrinsèques des matériaux choisis – en développant des alliages de semi-conducteurs dérivés des composés binaires dont les propriétés sont connues. C'est ce qu'on appelle l'ingénierie des bandes interdites. La Figure 1-1 résume les propriétés des principaux alliages ternaires pouvant être formés à partir des composés III-V binaires. Par exemple, l'ajout d'un très petit atome comme l'azote (rayon covalent de 0,07 nm) en substitution à l'arsenic dans le GaAs a pour effet de réduire le paramètre de maille du réseau. Dans un tel alliage de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  contenant une faible fraction  $x$  d'azote, l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) ne suit pas la même tendance en fonction du paramètre de maille que la plupart des autres alliages. Dans ce matériau,  $E_g$  diminue initialement de façon marquée, même pour de très faibles valeurs de  $x$ . Phénomène assez rare dans ce domaine, la diminution de  $E_g$  est presque exclusivement due au déplacement de la bande de conduction.<sup>1</sup> La grande électronégativité de N ( $\chi_N = 3,00$  alors que  $\chi_P$ ,  $\chi_{As}$  et  $\chi_{Sb}$  varient entre 1,31 et 1,64 pour une coordination tétragonale avec hybridisation  $sp^3$ )<sup>2</sup> abaisse en effet le minimum de la bande de conduction (BC) de façon importante, mais n'augmente toutefois que très légèrement le maximum de la bande de valence (BV). Lorsque le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  est déposé en couche mince entre deux barrière de GaAs, il en résulte la formation d'un puits quantique (alignement de type I)<sup>3</sup> assurant un excellent confinement des électrons dans la bande de conduction, car la presque totalité de la variation de  $E_g$  est absorbée par la BC.<sup>4</sup>

L'ajout d'indium au GaAs a plutôt pour effet d'augmenter le paramètre de maille, mais diminue aussi l'énergie de bande interdite. En synthétisant du  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ , on peut obtenir une valeur de  $E_g$  inférieure à celle du GaAs sur une large gamme d'énergie, tout en conservant un paramètre de maille semblable à celui du GaAs (0,565371 nm) ou même du Ge (0,564613 nm) si l'apport de N et In est

adéquatement dosé dans un rapport d'environ 1 : 2,8. Il est donc possible d'accorder le paramètre de maille et l'énergie de bande interdite du matériau en variant judicieusement sa composition. Dans certains cas, il peut s'avérer utile de s'éloigner du ratio idéal et de tirer profit des contraintes s'établissant dans le cristal puisque les propriétés électroniques du matériau sont sensibles aux déformations.

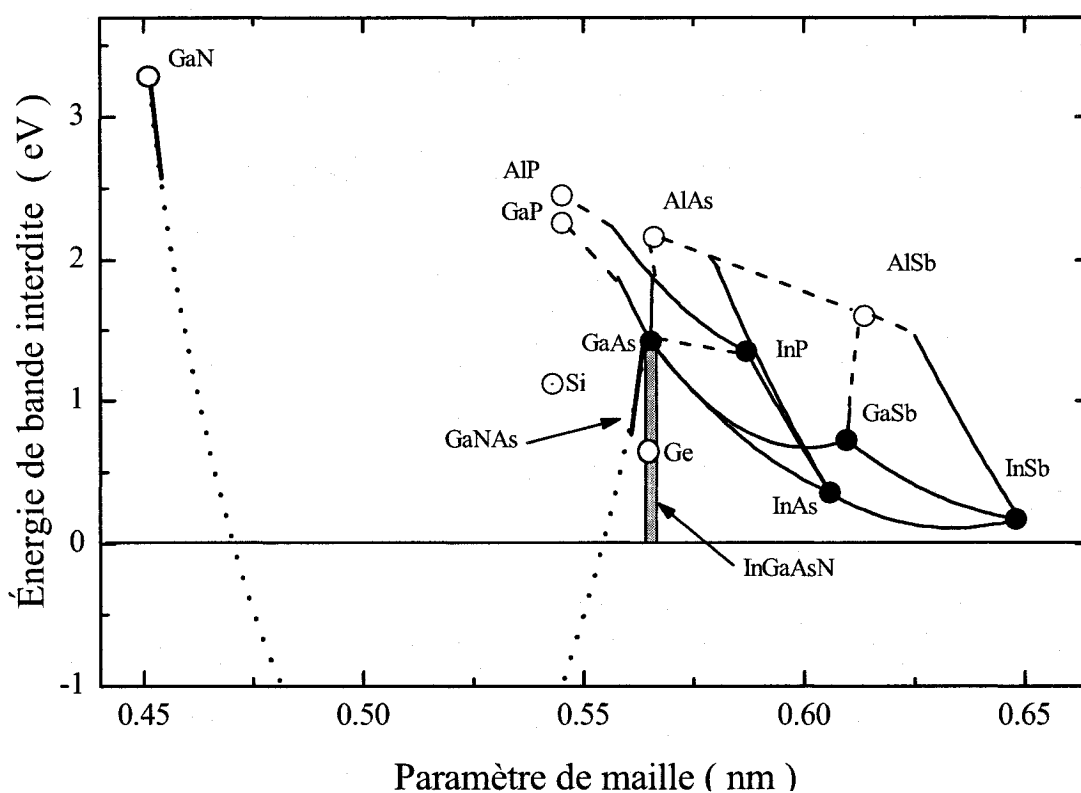


Figure 1-1 : Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour divers semi-conducteurs III-V et leurs alliages. Les cercles et les traits pleins représentent les semi-conducteurs à bande interdite directe ; les cercles vides et les tirets, ceux à bande interdite indirecte. Les pointillés dans le système GaAs-GaN représentent une zone où l'alliage est instable.

L'une des principales applications pour laquelle on vise le développement des alliages  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  est la fabrication de lasers pour la télécommunication.

L'augmentation exponentielle de la quantité d'information échangée sur Internet exerce des pressions immenses sur les réseaux de fibres optiques et la demande ne saurait être satisfaite uniquement par le réseau de 0,85  $\mu\text{m}$  conventionnel. À un débit de 10 Gbit/s, la distance maximale accessible avec cette longueur d'onde n'est guère plus de 50 m.<sup>5</sup> Les composants clés pour poursuivre le développement local et interurbain sont maintenant les lasers à semi-conducteur émettant à 1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$  afin de profiter des minima de dispersion et d'absorption dans les fibres optiques. Idéalement, ces lasers doivent allier performance, fiabilité et faible coût.

Aujourd'hui, les lasers à haute vitesse opérants à ces longueurs d'onde sont faits presque exclusivement d'hétérostructures à base de  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_x\text{P}_{1-x}$  sur des substrats d'InP. Si les lasers à 1,55  $\mu\text{m}$  de ce genre sont bien établis pour des applications à longue portée, ils sont trop coûteux pour rencontrer la demande pour des centaines de millions de lasers pouvant être utilisés dans les réseaux de 1,3  $\mu\text{m}$  à courte portée. Ils sont aussi limités par de faibles puissances d'émission, par une faible conductivité thermique et par la difficulté à intégrer ces hétérostructures dans des cavités laser à émission verticale (*vertical-cavity surface-emitting lasers*, VCSELs). Cette faible puissance d'émission ainsi que la dégradation de leurs performances à température élevée sont des propriétés physiques inhérentes aux lasers à base d'InP et les possibilités d'amélioration par l'ingénierie des bandes interdites sont très limitées. Ces problèmes viennent du fait qu'il n'y a qu'une faible discontinuité entre la bande de conduction de l'InGaAsP et celle de l'InP ou des autres alliages pouvant servir de barrière (typiquement,  $\Delta E_c \approx 100$  à 110 meV). La Figure 1-2 compare deux structures, basées sur les technologies  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  et  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$ , proposées pour la fabrication de dispositifs lasers émettant à 1,3  $\mu\text{m}$ .<sup>4</sup> Dans le cas de l' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ , une petite valeur de  $\Delta E_c$  limite le confinement des électrons dans le puits quantique sous des conditions de forte injection ou de température élevée. Puisque le courant de seuil de ces dispositifs est relativement élevé, il en résulte un échauffement et qui oblige l'utilisation d'un coûteux refroidissement thermoélectrique.

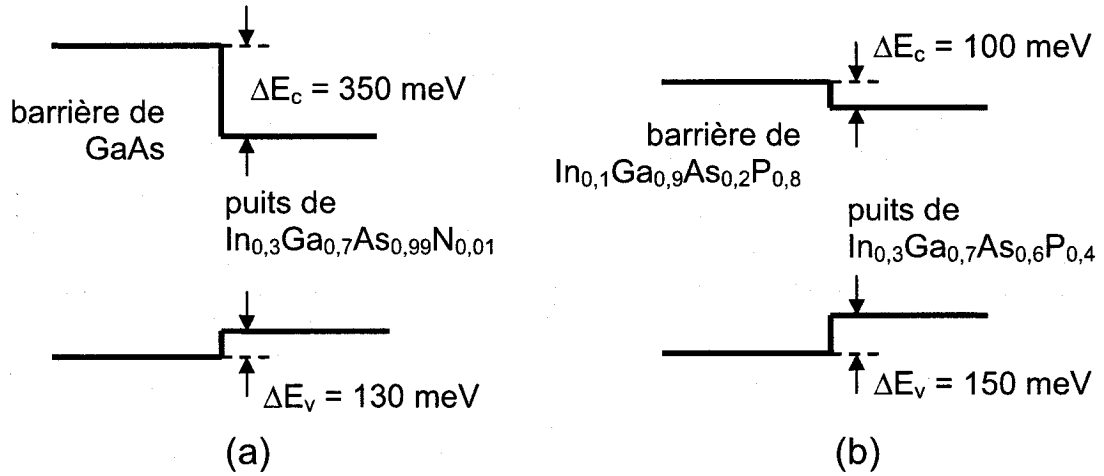


Figure 1-2 : Comparaison de deux structures proposées pour la fabrication de lasers émettant à  $1,3 \mu\text{m}$  ; la technologie basée sur l'alliages  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  sur substrat de GaAs(001) (a) offre un puits de potentiel plus profond que la technologie basée sur l'alliage  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_x\text{P}_{1-x}$  sur substrat d'InP(001) (b).

Mais le véritable talon d'Achille des matériaux à base d'InP est le trop faible contraste d'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) qu'on peut obtenir de ces alliages pour la conception d'un réflecteur de Bragg. Un  $\Delta n$  élevé est nécessaire pour la fabrication des miroirs de la cavité de Fabry-Pérot intégrée aux VCSELs. La technologie VCSEL est la source laser la plus appropriée pour cette application et permet un meilleur couplage aux fibres optiques. Le développement d'une région active compatible avec la croissance sur GaAs permettrait donc d'intégrer directement des réflecteurs de Bragg performants à base de Al(Ga)As/GaAs dans une seule étape durant la croissance épitaxiale, en plus de tirer profit du fait que les procédés de microfabrication sur GaAs offrent plus de souplesse. Dans ce contexte, le système  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  /GaAs représente un candidat idéal pour remplir cette tâche. Le but est donc d'incorporer suffisamment d'indium et d'azote dans le GaAs pour abaisser l'énergie de bande interdite à environ 0,95 eV pour l'émission à  $1,3 \mu\text{m}$ , ou 0,8eV pour l'émission à  $1,55\mu\text{m}$ . La Figure 1-3 montre un exemple d'une structure VCSEL avec une région active de  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  /GaAs et des réflecteurs à base de AlAs/GaAs.

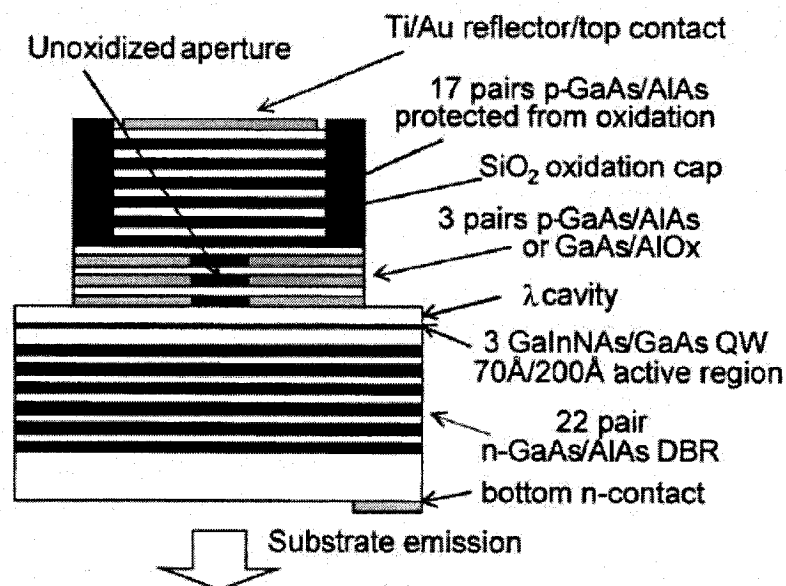


Figure 1-3 : Exemple d'une structure VCSEL à base de InGaAsN/GaAs.<sup>6</sup>

L'autre application du InGaAsN pour laquelle on fonde beaucoup d'espoir est la fabrication de cellules solaires. Les matériaux actuellement employés pour la fabrication des meilleures cellules multi-jonctions sont InGaP, GaAs et Ge avec des bandes interdites d'environ 1,85, 1,42 et 0,67 eV respectivement. Les robots Beagle 2, Opportunity et Spirit pour l'exploration martienne ont d'ailleurs été équipés de telles structures fabriquées par Spectrolab<sup>®</sup>. Cette combinaison offre deux ou trois jonctions selon que le substrat de Ge soit actif ou non. L'une des causes limitant l'efficacité ces structures, dont le rendement théorique est de 35%, est la grande différence (0,75 eV) entre les  $E_g$  de GaAs et de Ge. L'utilisation de matériaux ayant une énergie de bande interdite d'environ 1,0 eV permettrait de mieux absorber l'énergie du spectre lumineux entre 1,0 et 1,4 eV et permettrait d'approcher la limite théorique d'efficacité avec un rendement de 41%.<sup>7</sup> Il est maintenant bien démontré que l'alliage InGaAs voit sa bande interdite réduite à ces valeurs si on lui ajoute de l'azote en faible quantité (moins de 3%). Cette combinaison de matériau permet donc de faire croître sur du germanium, matériau

abordable et facilement disponible, une structure complexe qui ne formera qu'un seul cristal avec peu de défauts et offrira une performance accrue. La Figure 1-4 illustre l'évolution préconisée pour les cellules solaires multi-jonctions.

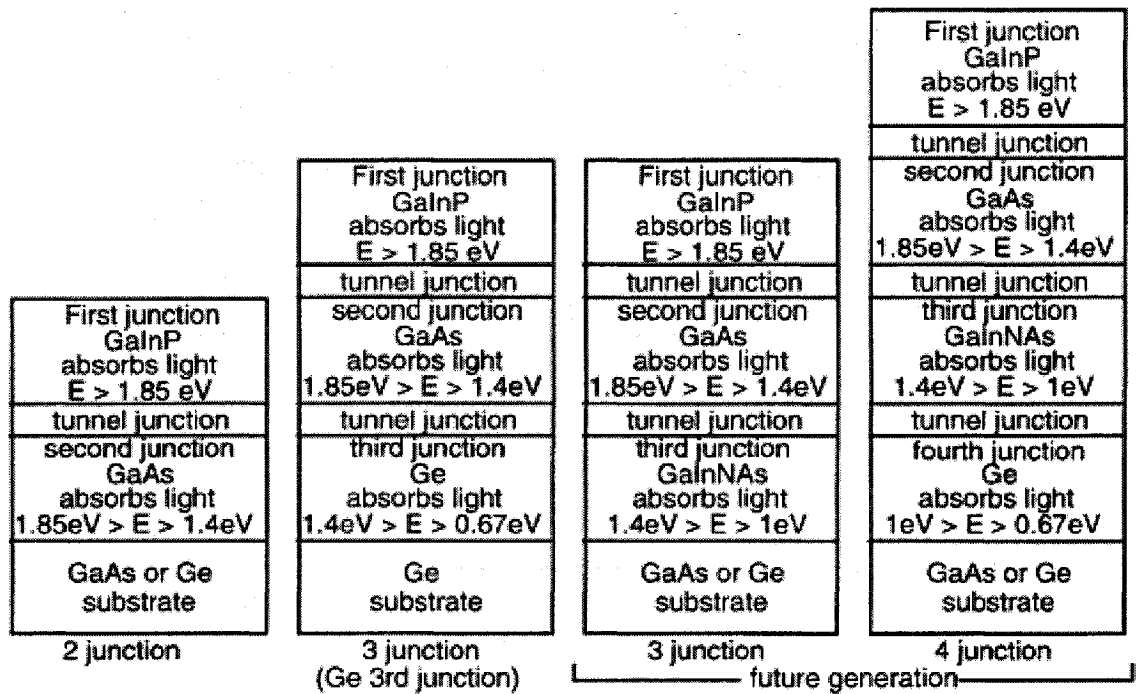


Figure 1-4 : Évolution de la structure des cellules solaires multi-jonctions à partir des cellules GaInP/GaAs courantes à deux jonctions jusqu'aux dispositifs à 3 ou 4 jonctions intégrant une jonction à 1 eV grâce au InGaAsN.<sup>7</sup>

## 1.2 : Les défis associés au (In)GaAsN et autres nitrures dilués

Les nitrures III-V-N dilués, dont font partie l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  et ses dérivés, n'ont été développés sérieusement que depuis une dizaine d'années notamment à cause des défis que représentent leur synthèse. Cette technologie est donc encore loin d'être mature et les connaissances à son sujet, tant au niveau expérimental que théorique, demeurent relativement limitées.

Les avantages potentiels que possèdent les structures InGaAsN/GaAs par rapport au système InGaAsP/InP justifient toutefois les efforts qui y sont consacrés. En particulier, l'important confinement des électrons dans la bande de conduction (jusqu'à  $\Delta E_c \approx 350 \text{ meV}$ <sup>8</sup>) facilite la fabrication de lasers opérant en mode continu (en opposition aux lasers pulsés) sans qu'il soit nécessaire de recourir au refroidissement thermoélectrique. Bien que des lasers à émission latérale et verticale basés sur des puits quantiques de InGaAsN/GaAs aient démontré des propriétés satisfaisantes pour une émission à  $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ ,<sup>9,10</sup> les succès à plus grande longueur d'onde sont beaucoup plus rares.<sup>11</sup> Ceci est dû à la difficulté qu'ont encore aujourd'hui les spécialistes de l'épitaxie à incorporer les quantités requises de In et de N pour réduire l'énergie de la bande interdite du matériau à 0,8 ou 0,95 eV, tout en conservant une bonne qualité optique de l'alliage.

Ainsi, il faudrait incorporer environ 4,5% d'azote dans le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  pour atteindre environ 0,95 eV à température ambiante,<sup>12</sup> ou encore, par exemple, 2% d'azote et 30% d'indium<sup>13</sup> dans InGaAsN pour arriver au même résultat. En fait, le problème ne se situe pas tant au niveau de l'incorporation d'indium que dans la solubilité très limitée de l'azote dans le GaAs. En effet, s'il est possible de faire croître du  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  sur toute la gamme de composition ( $0 < y < 1$ ) avec un substrat approprié, il est en revanche très difficile d'incorporer de l'azote dans le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Typiquement, on prédit une solubilité de 2 à 2,2% d'azote pour un matériau massif sans contrainte, mais cette limite augmente à 3,6% pour une couche contrainte cohérente avec un substrat de GaAs.<sup>14,15</sup> En réalité, les techniques d'épitaxie permettent de surpasser cette limite car la croissance se fait dans des conditions dominées par la cinétique des réactions plutôt que par l'équilibre thermodynamique. De plus, la solubilité en surface peut être largement supérieure à la solubilité en milieu massif. Une croissance sous des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique et une source d'azote très réactive sont donc essentielles pour surmonter l'immiscibilité de l'azote et des composés III-V.

Cependant, arriver à incorporer suffisamment d'azote n'est pas un gage de succès. Encore faut-il que l'azote occupe des sites substitutionnels (en remplacement d'atomes d'arsenic), car cette position est hautement désirable pour obtenir l'effet escompté sur l'énergie de la bande interdite. Malheureusement, on observe une sévère dégradation des propriétés optiques à mesure que  $x$  augmente à cause d'une incorporation non-substitutionnelle et de l'apparition de défauts dans le cristal qui agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives. La dégradation des propriétés optiques et structurales sera traitée de façon plus approfondie au chapitre 2. Notons simplement pour l'instant qu'il n'existe pas de consensus clair quant à la compréhension de ce problème et aux moyens d'y palier.

Pour ces raisons, nous croyons qu'un meilleur contrôle des propriétés du InGaAsN passe d'abord et avant tout par une étude détaillée des mécanismes d'incorporation de l'azote dans le (In)GaAs. En fait, travailler avec des alliages quaternaires demande un contrôle très pointu des paramètres de croissance et ajoute beaucoup de complexité au problème. C'est pourquoi il est avantageux de se concentrer sur le système GaAsN/GaAs qui permet de mieux isoler l'effet de l'azote que s'il est combiné à celui de l'indium.



### **1.3 : Objectifs et organisation de la thèse**

Les travaux de cette thèse cherchent donc, de façon générale, à apporter une contribution à ce vaste effort scientifique pour le développement des alliages à base de GaAsN en offrant une meilleure compréhension des phénomènes régissant leur synthèse et la caractérisation de leurs propriétés structurales.

Pour répondre à cet objectif général, les travaux ont été planifiés de manière à poursuivre les quatre objectifs spécifiques qui suivent :

- 1) Étudier la cinétique de croissance du GaAsN lors de l'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques ;
- 2) Étudier les propriétés structurales des hétérostructures GaAsN/GaAs et caractériser les sites d'incorporation de l'azote dans le cristal de GaAs ;
- 3) Vérifier la dépendance des constantes élastiques du GaAsN en fonction de sa composition ;
- 4) Explorer la croissance de structures multicouches GaAsN/GaAs et d'alliages quaternaires InGaAsN.

Le chapitre qui suit présentera une brève revue historique et bibliographique du sujet. Malgré le souci de concision que requiert la rédaction de cet ouvrage, l'auteur a tenté de présenter une revue aussi exhaustive que possible. L'accent est toutefois mis sur les concepts qui permettront une meilleure compréhension des sujets traités dans les chapitres ultérieurs.

La démarche expérimentale utilisée sera explicitée dans le chapitre 3. On s'y attardera principalement sur la croissance épithaxiale en phase vapeur aux organométalliques (OMVPE) et sur les principales techniques de caractérisation chimique et structurale utilisées.

La présentation du reste de la thèse (chapitres 4 à 7) s'inspirera des objectifs spécifiques définis ci-haut. Certaines sections de la thèse ont été remplacées par des articles rédigés en anglais et publiés (ou soumis pour publication) dans des revues avec comité de lecture. Chacun de ces articles est précédé d'un court texte explicatif et d'un résumé en français. Une discussion générale des résultats est présentée au chapitre 8 et les conclusions et les recommandations sont énoncées au neuvième et dernier chapitre.

### **1.4 : Collaborations et communications scientifiques**

Il est à noter que la réalisation des objectifs de cette thèse a requis un effort colossal au niveau de la croissance épitaxiale car un grand nombre d'échantillons a été nécessaire afin d'explorer et d'identifier les mécanismes d'incorporation de l'azote lors de l'épitaxie du GaAsN. Ces mêmes échantillons ont aussi une grande valeur pour l'étude des propriétés optiques et électroniques des alliages de (In)GaAsN. Ces aspects font l'objet de la thèse de M. Stéphane Turcotte.

Les travaux liés à la présente thèse ont permis d'établir de nombreuses collaborations, tant avec nos collègues de l'École Polytechnique et de l'Université de Montréal (calculs théoriques, mesures optiques et caractérisation par faisceaux ioniques) qu'avec des établissements étrangers comme *Bookham Technology* (Angleterre), la *Helsinki University of Technology* (Finlande) et le *Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid* (Espagne). Ces échanges ont mené à la publication de plusieurs articles dans des revues avec comité de lecture et à la participation à de nombreuses conférences. Les principales contributions et communications scientifiques réalisées à ce jour sont énumérées ci-dessous et bon nombre reste encore à venir. Les noms, contributions et affiliations des principaux acteurs apparaissent dans les remerciements.

### Publications dans des revues avec comité de lecture :

- J.-N. Beaudry, R.A. Masut, et P. Desjardins. *Nitrogen Incorporation Kinetics in Organometallic Vapor Phase Epitaxy of (In)GaAsN/GaAs(001) Using 1,1-Dimethylhydrazine*. Soumis à J. Crystal Growth, (14 déc. 2006).
- J.-N. Beaudry, N. Shtinkov, R. J. Jiménez Riobóo, R.A. Masut, et P. Desjardins. *Compositional dependence of the elastic constants of dilute GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys*. J. Appl. Phys., sous presse.
- S. Turcotte, N. Shtinkov, S. Larouche, J.-N. Beaudry, L. Martinu, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. Observation of the E<sub>+</sub> (In)GaAsN excited state by spectroscopic ellipsometry. En préparation.
- G. Bentoumi, Z. Yaiche, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, R. A. Masut, et P. Desjardins. *Mechanism of low-temperature optical emission in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs (001) with x ≤ 1.2%*. En préparation.
- V. Timoshevskii, M. Côté, G. Gilbert, R. Leonelli, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, S. Larouche, L. Martinu, and R. A. Masut. Experimental and theoretical studies of the E<sub>+</sub> optical transition in GaAsN alloys. Phys. Rev. B. 74, 165120-1-6 (2006).
- N. Shtinkov, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins et R. A. Masut. *Electronic and optical properties of GaAsN/GaAs quantum wells : A tight-binding study*. J. Vac. Sci. Technol. A. 22, 1606-9 (2004).
- G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Côté, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins et R. A. Masut. *Evidence for large configuration-induced bandgap fluctuations in GaAsN alloys*. Phys. Rev. B 70, 35315-1-5 (2004).

- J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, S. Guillon, P. Wei, F. Schiettekatte, R. Leonelli, R. A. Masut et P. Desjardins. *OMVPE growth of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>-based heterostructures on GaAs (001) : Nitrogen incorporation and lattice parameter variation*. J. Vac. Sci. Technol. A. 22, 771-5 (2004).
- P. Wei, M. Chicoine, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, R. A. Masut, F. Schiettekatte. *Characterization of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> epitaxial layers by ion beam analysis*. J. Vac. Sci. Technol. A. 22, 908-11 (2004).

**Présentations orales avec comité de lecture :**

- S. Turcotte, N. Shtinkov, J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Electronic Properties of (In)GaAsN/GaAs(001) Heterostructures: Analysis of the E<sub>+</sub> Transition and the Effect of In Incorporation*. Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, É.-U., 2005.
- S. Turcotte, N. Shtinkov, J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Electronic Properties of GaAsN Quantum Wells*. American Vacuum Society 52<sup>nd</sup> Int. Symp., Boston, É.-U., 2005
- P. Wei, M. Guihard, F. Schiettekatte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins et R.A. Masut. *Investigating diluted nitride semiconductors by ion beam analysis*. Conference on Ion Beam Analysis, Séville, Espagne, 2005.
- S. Turcotte, S. Larouche, J.-N. Beaudry, N. Shtinkov, L. Martinu, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Optical Properties of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>: A Tight Binding and Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry Study*. American Vacuum Society (AVS) 51<sup>st</sup> International Symposium, Anaheim, É.-U., 2004.

- G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Côté, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins et R.A. Masut. *Evidence for large configuration-induced bandgap fluctuations in GaAsN alloys*. American Physical Society, Montreal, 2004.
- J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, S. Guillon, R. Leonelli, R. A. Masut et P. Desjardins. *Nitrogen incorporation and strain relaxation mechanisms during metalorganic vapor phase epitaxy of GaAsN layers on GaAs*. American Vacuum Society 50<sup>th</sup> International Symposium, Baltimore, É.-U., 2003.
- N. Shtinkov, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, R. A. Masut, G. Bentoumi et R. Leonelli. *Electronic and optical properties of GaAsN/GaAs quantum wells*. American Vacuum Society 50<sup>th</sup> International Symposium, Baltimore, É.-U., 2003.
- J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, S. Guillon, R. Leonelli, R. A. Masut et P. Desjardins. *OMVPE growth of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>-based heterostructures on GaAs (001) : Nitrogen incorporation and optical properties*. 11<sup>ième</sup> Conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs, Ottawa, 2003.
- P. Wei, M. Chicoine, J.-N. Beaudry, F. Schiettekatte, P. Desjardins, R. A. Masut. *Characterization of GaAsN epitaxial layers by ion beam analysis*. 11<sup>ième</sup> Conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs, Ottawa, 2003.

#### **Présentations par affiches :**

- J.-N. Beaudry, R.A. Masut, P. Desjardins. *Nitrogen Incorporation Kinetics in Organometallic Vapor Phase Epitaxy of (In)GaAsN/GaAs(001) Using 1,1 - Dimethylhydrazine*. MRS Fall meeting, Boston, É.-U., 2005,
- G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, R.A. Masut M. Côté et R. Leonelli. *Absorption edge broadening in GaAsN alloys*, 27<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, É.-U. 2004.

## CHAPITRE 2 : État des connaissances

Dans ce chapitre, nous ferons un survol aussi complet que possible de la littérature afin de dresser le portrait des connaissances actuelles sur les alliages d'(In)GaAsN. La section 2.1 fera une brève revue historique de ces alliages et traitera de ses avantages en ingénierie des bandes de même que des problèmes reliés à leur utilisation en optoélectronique. La cinétique de croissance des alliages (In)GaAsN par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (OMVPE) est très complexe puisque plusieurs espèces chimiques sont susceptibles d'influencer les processus menant à l'incorporation de l'azote. Ces mécanismes demeurent une préoccupation majeure car, encore aujourd'hui, aucune compréhension détaillée permettant un meilleur contrôle des propriétés des ces alliages n'a émergé dans la communauté scientifique. La section 2.4 présentera un condensé des études faites jusqu'à ce jour sur la cinétique de croissance du (In)GaAsN. Mais d'abord, afin de mieux en comprendre les enjeux, la section 2.3 résume les mécanismes de pyrolyse des composés organométalliques utilisés dans cette thèse (présentés à la section 2.2). Finalement, la section 2.5 dresse un tableau des propriétés structurales des alliages (In)GaAsN. Gardant en tête les objectifs de cette thèse, les aspects touchant les propriétés optiques et électroniques des alliages (In)GaAsN ne sont pas couverts en détails. Le lecteur qui désire en apprendre plus à ce propos peut consulter l'article de Buyanova *et al.*,<sup>16</sup> qui offre une bonne revue du sujet.

### 2.1 : Mise en contexte

#### 2.1.1 : Historique du GaAsN

L'incorporation d'azote aux composés III-V a fait l'objet d'études depuis plusieurs décennies, mais avant tout dans un régime ultra dilué ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ou  $x < 0,01\%$ ) par intérêt pour les niveaux électroniques que génère l'azote en tant qu'impureté.<sup>17-19</sup> Mais ce n'est que durant les années 1990, avec le raffinement des techniques d'épitaxie, que les nitrures dilués tels que le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ont été synthétisés en tant qu'alliage avec des concentrations d'azote de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . On doit les

premières croissances de GaAsN à M. Sato et M. Weyers de la compagnie NTT (Japon) en 1993.<sup>20,21</sup> L'équipe de Kondow, chez Hitachi (Japon), a par ailleurs proposé et réalisé la première croissance d'InGaAsN en 1995 par épitaxie par jets moléculaires.<sup>8</sup> Les premiers succès de croissance de InGaAsN par OMVPE ont suivi peu de temps après et reviennent à S. Sato *et al.*, chez Ricoh Technologies (Japon), en 1996.<sup>22</sup> Ces succès ont propulsé la recherche dans ce domaine et les publications sur le sujet se sont rapidement multipliées. Les premiers prototypes de dispositifs VCSELs commerciaux à base de InGaAsN, opérant à 1,3  $\mu\text{m}$  et 10 Gbit/s, ont été développés en 2001 par Cielo Communications Inc. (maintenant Furukawa Electric Co.),<sup>10</sup> immédiatement suivis en 2002 par Infineon (maintenant Finisar).<sup>9,23</sup>

### 2.1.2 : L'ingénierie des bandes dans le système (In)GaAsN

L'énergie de bande interdite  $E_g(x)$  d'un semi-conducteur III-V ternaire du type  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$  peut être estimée selon la relation

$$E_g(x) = -bx(1-x) + (1-x)E_g^{AB} + xE_g^{AC}, \quad 2-1$$

où  $b$  est un coefficient parabolique dont la valeur est une indication de l'écart à la linéarité. Pour la plupart des alliages III-V, cet écart est plutôt faible;  $b$  vaut typiquement quelques dixièmes d'eV et varie très peu avec la composition.<sup>24</sup> Mais ce n'est pas le cas pour les nitrures dilués. Dans l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , par exemple, il est maintenant admis que  $b$  peut atteindre quelques dizaines d'eV et varie fortement avec  $x$ . Près de  $x = 0$ , des valeurs aussi élevées que 44 eV ont été rapportées,<sup>25</sup> mais  $b$  vaut typiquement entre 15 et 20 eV pour  $0,015 < x < 0,03$ .<sup>26</sup> Par ailleurs, il a été démontré que le modèle BAC (*band anticrossing*) prédit de façon assez exacte le comportement de la largeur de la bande interdite en fonction de la composition.<sup>27</sup> C'est cette capacité unique des nitrures dilués de réduire de façon appréciable la largeur de bande interdite qui permet toute la latitude nécessaire pour des applications en optoélectronique.

Par rapport aux lasers à base de InGaAsP/InP, ceux faits de InGaAsN/GaAs promettent une plus faible valeur et une plus grande stabilité du courant de seuil en fonction de la température. Le courant de seuil  $I_{th}$  d'un laser se définit comme le courant minimal qu'il faut appliquer au dispositif pour qu'il y ait début d'émission amplifiée. En deçà de ce seuil, les courants de fuite et les recombinaisons non-radiatives préviennent toute émission cohérente de lumière. La valeur de  $I_{th}$  dépend de la température d'utilisation  $T$  selon la relation exponentielle suivante :

$$I_{th} = I_{th_0} \exp\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad 2-2$$

Dans cette équation,  $I_{th_0}$  est une constante (valeur hypothétique de  $I_{th}$  à 0 K) et  $T_0$  est appelée la température caractéristique.  $T_0$  dépend de la nature des matériaux formant la région active du laser (puits quantiques et barrières), ou plus spécifiquement de la hauteur de la barrière du puits de potentiel dans la bande de conduction ( $\Delta E_c$ ). De manière générale, l'augmentation du courant de seuil d'un laser en fonction de la température est due principalement aux recombinaisons non-radiatives de type Auger et aux fuites de courant verticales (émission thermoïonique au-delà de la barrière de potentiel) qui augmentent rapidement avec  $T$ .<sup>28</sup> Pour diminuer l'effet de la température sur  $I_{th}$ , on cherche donc à maximiser  $T_0$  en augmentant  $\Delta E_c$  de manière à offrir un meilleur confinement des électrons dans le puits. Selon les estimations de Kondow et al., l'émission thermoïonique devrait être complètement supprimée si  $\Delta E_c$  atteint ou dépasse 300 meV.<sup>8</sup> Par exemple, dans une structure de  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}_{0,6}\text{P}_{0,4}/\text{InP}$  émettant autour de 1,3  $\mu\text{m}$ ,  $\Delta E_c \approx 100$  meV et  $\Delta E_v \approx 150$  meV.<sup>4</sup> Le faible confinement dans la bande de conduction limite donc expérimentalement  $T_0$  à environ 60 K pour des températures typiques d'utilisation (environ 10 à 70 °C).<sup>29</sup> Dans une structure équivalente de  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{GaAs}$  pour laquelle  $\Delta E_c \approx 350$  meV et  $\Delta E_v \approx 130$  meV,  $T_0$  peut en théorie atteindre 150 K ou plus à température ambiante, et les fuites de courant verticales par effet thermoïonique devraient être minimales, voire négligeables.<sup>4</sup>



### 2.1.3 : Dégradation des propriétés optiques du (In)GaAsN

Malheureusement, la diminution de la largeur de la bande interdite dans le (In)GaAsN ne se fait pas sans en payer le prix. En effet, on a rapidement remarqué que, suivant une augmentation de la longueur d'onde d'émission due à l'addition d'azote, il se produit une dégradation sévère des propriétés optiques. Ceci se traduit entre autre par un élargissement du pic de photoluminescence (PL) et une nette diminution de son intensité.<sup>30</sup> Dès lors, plusieurs chercheurs ont proposé différentes explications pour ce phénomène indésirable. Ainsi, on a tour à tour attribué les mauvaises propriétés optiques à différents défauts ponctuels, dont la présence d'hydrogène,<sup>31,32</sup> l'incorporation d'azote interstitiel,<sup>33</sup> ou encore la formation de lacunes de gallium.<sup>34</sup> Cependant, aucun consensus n'a encore émergé et la véritable identité des défauts non-radiatifs demeurent toujours nébuleuse. Le rôle de l'hydrogène est notamment sujet à controverse, car on observe une dégradation des propriétés optiques même dans des matériaux fabriqués par des techniques pour lesquelles l'hydrogène est absent du procédé, comme le SS-MBE (*solid-source* MBE) employé par Spruytte *et al.*<sup>33</sup> Ces derniers utilisent des sources de Ga et As pures et du N<sub>2</sub> dissocié à l'aide d'un plasma. Il est en fait fort probable qu'il n'existe pas de solution unique à cette question car chaque technique de croissance est susceptible de former des défauts de natures et de concentrations différentes.

Il est cependant possible d'améliorer grandement l'intensité de la PL en soumettant l'échantillon à un recuit rapide (RTA, ou *rapid thermal annealing*) ou à un recuit *in situ*. Le RTA est normalement favorisé car sa rapidité limite l'interdiffusion des espèces. Le traitement se fait généralement en moins de deux minutes à des températures de l'ordre de 700 à 800 °C.<sup>33</sup> L'intensité de PL peut ainsi augmenter typiquement par un facteur de 20 à 1000.<sup>31,34</sup> Ce résultat s'accompagne toutefois systématiquement d'un effet pervers, soit un décalage vers le bleu (plus courtes longueurs d'onde) de l'émission lumineuse. Ce retour est d'autant plus sévère lorsque la teneur en azote est élevée, et il peut atteindre quelques dizaines de nanomètres selon les conditions de recuit et la composition de l'alliage.

Il existe plusieurs théories pour expliquer le décalage vers le bleu. La première est que l'azote diffuse hors du (In)GaAsN durant le recuit. Cette hypothèse est notamment soutenue par Spruytte *et al.*<sup>33</sup> Ils ont dans un premier temps observé par analyse de réaction nucléaire que, dans des épilayers de 200 nm chauffées par RTA à 760 °C sous N<sub>2</sub> pendant une minute, il y avait moins d'azote interstitiel après le recuit. D'autre part, ils ont aussi noté selon des mesures de spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) sur des épilayers de 7 nm ayant subi le même traitement que la concentration d'azote elle-même diminuait. Ces résultats ont été obtenus pour des couches de InGaAsN *et* de GaAsN.

La seconde théorie veut que ce soit l'interdiffusion de In et de Ga qui cause le décalage.<sup>35,36</sup> Cette idée est renforcée par le fait que des décalages similaires soient observés dans les structures InGaAs/GaAs.<sup>37</sup> Bien que l'effet soit environ trois fois plus important dans l'InGaAsN que dans l'InGaAs, les défauts cristallins induits par l'azote pourraient justifier une diffusion plus rapide de l'indium. D'autres ont proposé que le décalage était plutôt dû à la réorganisation structurale des atomes, de sorte que les premiers voisins de l'azote étaient en plus grande proportion des atomes d'indium suite au recuit, ce qui aurait pour effet d'augmenter la largeur de la bande interdite.<sup>38</sup> Bien qu'elles ne soient pas exclues, ces deux dernières hypothèses ne peuvent expliquer pourquoi le même type de décalage est aussi observé dans les alliages de GaAsN.

Les observations de Rao *et al.*<sup>31</sup> fournissent un argument de plus en faveur de la diffusion de l'azote. Ils ont eux aussi noté une amélioration de l'intensité en PL après un recuit RTA sur des couches épaisses (environ 200 nm) de GaAsN crues par OMVPE à pression atmosphérique avec des sources de triméthylgallium (TMGa), terbutylarsine (TBAs) et diméthylhydrazine (DMHy). Toutefois, ils n'ont obtenu qu'un décalage négligeable de la longueur d'onde après le recuit. Cette absence de décalage s'accompagne d'une autre observation intéressante : les profils SIMS de composition de N et H demeuraient inchangés avant et après le recuit. Mentionnons que le recuit a été fait dans le réacteur, à 650 °C sous un flux de TBAs durant 15 minutes, et que les

couches étudiées étaient plus épaisses que celles de Spruytte *et al.*,<sup>39</sup> qui ne faisaient que 7 nm. La plus grande épaisseur et la plus faible température pourraient expliquer pourquoi, dans ce cas, le recuit n'a pas mené à la diffusion de N hors de l'épicouche et au décalage vers le bleu. Les conditions étaient néanmoins adéquates pour mener à l'élimination de certains défauts générant des recombinaisons non-radiatives.

La dégradation des propriétés optiques liée à l'addition d'azote cause de tels problèmes que, actuellement, les dispositifs optoélectroniques basés sur les nitrures dilués de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  les plus performants sont conçus de manière à minimiser la teneur en azote. Ainsi, certaines recherches fondent leurs espoirs sur l'ajout d'antimoine<sup>40-43</sup> ou de bismuth<sup>44</sup> pour diminuer davantage l'énergie de la bande interdite tout en contrebalançant les contraintes de tension imputées à la présence d'azote. D'abord envisagés comme surfactants afin d'améliorer la planéité des interfaces,<sup>45</sup> le Sb et le Bi s'avèrent en fait être des constituants de l'alliage (surtout si la croissance est effectuée à basse température) et permettent d'améliorer le rendement d'émission tout en produisant un décalage additionnel vers le rouge.<sup>46-48</sup> La croissance de l'alliage penternaire  $\text{InGaAsNSb}$  permet même d'atteindre une émission à  $1,55\text{ }\mu\text{m}$ ,<sup>46</sup> mais promet sans doute certains défis quant au contrôle de composition.

D'autres tentent de minimiser l'apport en azote en maximisant l'incorporation d'indium jusqu'aux limites de la relaxation plastique. Pour atteindre une émission à  $1,3\text{ }\mu\text{m}$  tout en limitant la teneur en azote à 1 ou 2%, il faut compter jusqu'à 30 ou 35% d'indium.<sup>10,23,49</sup> Les puits quantiques étant suffisamment minces (typiquement 5 à 10 nm) pour demeurer en deçà de l'épaisseur critique, on peut tolérer les grandes contraintes de ce type de système. *A priori*, cette solution est donc viable pour des applications en optoélectronique. Du point de vue de l'ingénierie des bandes, l'alliage perd toutefois beaucoup de la souplesse et de la polyvalence que lui accordaient les caractéristiques exceptionnelles de l'azote. Cette solution n'est pas non plus envisageable pour les cellules solaires qui requièrent des couches plus épaisses (typiquement quelques micromètres), car la relaxation plastique serait alors inévitable.

Une autre stratégie pour améliorer cette gamme de dispositifs consiste à ajouter des couches de GaAsN de part et d'autre des puits d'InGaAsN. Ces artifices ont pour but de limiter les pertes d'azote par diffusion hors du puits quantique durant le recuit.<sup>39,50</sup> De plus, le GaAsN est en tension sur le substrat de GaAs et apporte un effet compensateur par rapport au InGaAsN qui, lui, subit de fortes compressions. L'ajout de barrières de GaAsN a un troisième effet bénéfique, soit celui de diminuer la hauteur de barrière effective (comparativement à des barrières de GaAs), ce qui abaisse les niveaux quantifiés d'énergie de la bande de conduction dans la région du puits et permet un léger décalage supplémentaire vers le rouge.<sup>46</sup> Pour une longueur d'onde donnée, il est donc possible de réduire la teneur en azote. L'utilisation de barrière de GaAsN semble efficace et permet de réduire la densité de courant de seuil des dispositifs<sup>51</sup> et d'améliorer le gain optique de lasers.<sup>52</sup>

## **2.2 : Choix des organométalliques**

La nature des sources retenues pour la croissance épitaxiale distingue les procédés les uns des autres et influence les propriétés des matériaux élaborés. Il existe en général plusieurs sources pour un élément désiré, autant en MBE qu'en OMVPE, et chacune d'elles présente certains avantages et inconvénients selon l'application visée. Dans le cadre de cette thèse, les sources retenues pour la croissance par OMVPE sont le triméthylindium (TMIn), le triméthylgallium (TMGa), le terbutylarsine (TBAs) et le diméthylhydrazine (DMHy). Cette combinaison est très rare et nous ferons ici un bref survol des raisons motivant la sélection de ces sources pour la croissance des échantillons de (In)GaAsN.

Dans un premier temps, le choix des sources d'éléments III est assez simple. Dans le cas de l'indium, c'est le triméthylindium (TMIn) qui occupe à toute fin pratique tout le marché car le triéthylindium (TEIn) se décompose dans le barboteur durant l'entreposage et forme des composés non volatiles en présence de phosphine ou d'arsine en amont du réacteur.<sup>53</sup> Le TMIn se retrouve sous forme solide en dessous de 140 °C, ce

qui rend son usage très sécuritaire. Bien que sa toxicité soit plutôt faible, le TMIIn demeure un composé pyrophorique (s'enflammant au contact de l'air) et sa tension de vapeur est relativement basse par rapport aux sources à l'état liquide. Ses vapeurs sont à moitié décomposées ( $T_{50}$ ) à environ 325 °C.<sup>54</sup> Le précurseur de gallium que nous avons utilisé est le triméthylgallium (TMGa) pour lequel  $T_{50} \approx 450$  °C.<sup>55</sup> Son utilisation est toute aussi répandue que celle du triéthylgallium (TEGa), mais ce dernier se décompose toutefois à plus basse température ( $T_{50} \approx 300$  °C)<sup>53</sup> et produit une incorporation de carbone résiduel moins importante que le TMGa.<sup>56,57</sup> Le choix de la source de gallium n'était toutefois pas, *a priori*, critique dans notre situation.

Le choix du terbutylarsine (TBAs) comme source d'arsenic repose essentiellement sur des considérations de sécurité. En effet, l'autre source potentielle, l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), est un gaz extrêmement toxique et explosif et son utilisation nécessite l'emploi de cylindres à haute pression. Les risques de fuite à grande échelle sont significatifs et la vocation académique du laboratoire ne justifie pas de tels risques. Le TBAs se décompose à faible température ( $T_{50} \approx 375$  °C)<sup>58</sup> et constitue une excellente source de As offrant de très faibles incorporations de carbone résiduel.

L'aspect novateur de la croissance de GaAsN et les défis qui y sont reliés rendent le choix de la source d'azote plus difficile et surtout plus critique. La source classique d'azote en OMVPE est l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Cette molécule étant très stable, son utilisation exige de travailler à des températures supérieures à 950 °C.<sup>59</sup> Jusqu'à tout récemment, l'intérêt pour les sources d'azote se limitait à la croissance de nitrures comme le GaN et ces températures étaient convenables pour cet usage. Mais pour des nitrures dilués comme le GaAsN, on doit travailler à beaucoup plus basse température pour obtenir une base de GaAs de qualité. Plusieurs sources ont donc été proposées. Citons notamment le terbutylamine (TBAm),<sup>60</sup> l'hydrazine (Hy),<sup>59,60</sup> le monométhylhydrazine (MMHy),<sup>61</sup> le diméthylhydrazine (DMHy)<sup>60</sup> et le  $\text{NF}_3$ .<sup>62</sup> Si le TBAm s'est avéré être tout à fait inefficace, les autres sources ont démontré un certain potentiel. Encore une fois, ce sont des aspects de sécurité qui ont dicté le choix du

DMHy. En effet, l'hydrazine et le  $\text{NF}_3$  sont des sources très efficaces et ne contiennent pas de carbone. Cependant, le Hy (un combustible à fusée !) est très instable, explosif et très toxique. Le  $\text{NF}_3$  est quand à lui un puissant oxydant et son utilisation en milieu réducteur comme un réacteur OMVPE est extrêmement délicate. Le DMHy ( $T_{50} \approx 420^\circ\text{C}$ )<sup>59</sup> présente une moins grande toxicité que les autres sources (bien qu'il demeure toxique et explosif), possède une grande pression de vapeur et permet de travailler à plus bas ratio V/III et à plus basse température qu'avec MMHy. Il est aussi possible d'utiliser une source plasma permettant de briser les molécules de  $\text{N}_2$ , mais cette technique est difficile à implémenter en OMVPE et la présence d'ions énergétiques est alors susceptible de détériorer la qualité cristalline, ce qui résulte en des propriétés optiques dégradées. Ce type de source entraîne aussi de longs temps de transition, ce qui rend difficile la croissance d'interfaces abruptes. Notre choix s'est donc arrêté sur le DMHy.

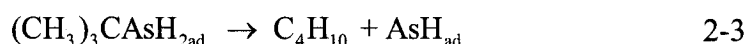
### **2.3 : Pyrolyse des organométalliques**

Acquérir une bonne connaissance des processus de pyrolyse des organométalliques demeure aussi un aspect important de la croissance du  $(\text{In})\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  par OMVPE puisque que ceux-ci sont susceptibles d'expliquer l'origine de plusieurs phénomènes comme la formation de défauts, l'incorporation limitée d'azote, et l'incorporation d'impuretés. Malheureusement, il est très difficile d'obtenir un portrait fiable et détaillé de la pyrolyse des OM car ces molécules sont complexes et leur décomposition est très sensible aux conditions environnantes (température, nature du gaz porteur, catalyse de surface, temps de résidence, présence d'autres sources OM, etc.). En conséquence, les OM ne présentent pas une température de décomposition singulière et ne produisent pas les mêmes sous-produits dans les mêmes proportions sous des conditions différentes. La très vaste plage de conditions opérationnelles en OMVPE et le mélange de trois substances OM ou plus rendent pratiquement impossible l'étude exhaustive de la copyrolyse des OM lors de la croissance de structures complexes. Des données de base sont néanmoins disponibles pour la pyrolyse de sources uniques ou pour la copyrolyse impliquant deux espèces. La méthodologie généralement utilisée

consiste à échantillonner une faible quantité des gaz après leur pyrolyse et à analyser leur composition par spectrométrie de masse. Différents paramètres peuvent être variés pour donner des indices sur les étapes de décomposition, comme la température de pyrolyse, la surface de contact avec un substrat, la composition de la phase vapeur et du gaz porteur, etc. Le recours à des isotopes est aussi parfois privilégié afin de mieux identifier l'origine des réactions. Par exemple, on peut déceler des réactions impliquant le gaz porteur d'hydrogène en comparant les produits de réaction qui prennent place dans du  $H_2$  et du  $D_2$ .

### 2.3.1 : Pyrolyse du terbutylarsine

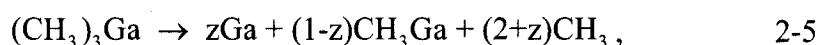
Larsen *et al.* ont fait un travail remarquable sur la pyrolyse du TBAs et l'étude de ses sous-produits.<sup>58</sup> Ils ont observé à l'aide d'un spectromètre de masse par temps de vol que le TBAs peut se décomposer de façon homogène (en phase gazeuse) ou hétérogène (en surface) et que sa pyrolyse est catalysée par la présence de GaAs. Le lien As-C étant plus faible que le lien As-H, le TBAs agit comme une source de As permettant une faible incorporation de carbone. Ils proposent le système de réactions suivant pour la décomposition hétérogène :



La première réaction est la voie dominante et AsH est donc la principale source directe de As. La formation de  $AsH_3$  prend cependant de plus en plus d'importance lorsque la température augmente. Un schéma similaire est observé pour les réactions homogènes et les mêmes produits sont observés, mais dans des ratios différents.

### 2.3.2 : Pyrolyse du triméthylgallium

Le TMGa est l'une des sources de Ga les plus communes pour le procédé OMVPE. Son coefficient de collage tend vers 0,25 à 0,3 à 550 °C et la réaction globale de sa dissociation est<sup>63</sup>



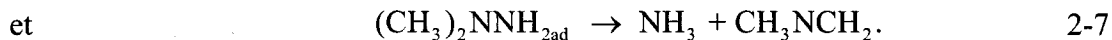
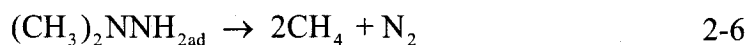
où  $z$  dépend de la composition de la surface. Il est généralement admis, cependant, que le TMGa perd rapidement deux groupes  $\text{CH}_3$  et que le monométhylgallium, étant plus stable que TMGa, est la source ultime de gallium atomique s'incorporant dans le cristal.<sup>64-66</sup> Les groupes méthyles relâchés durant la pyrolyse du TMGa restent adsorbés durant un certain temps et occupent alors des sites d'adsorption. Ce phénomène est d'ailleurs perçu comme étant à l'origine du dépôt auto-limitatif d'une monocouche de gallium sous des conditions appropriées pour l'épitaxie par couche atomique (*atomic layer epitaxy*, ou ALE).<sup>63</sup> Les groupes méthyles sont aussi une source importante de carbone qui mène au dopage non-intentionnel des épilayers.<sup>67</sup>

### 2.3.3 : Pyrolyse du diméthylhydrazine

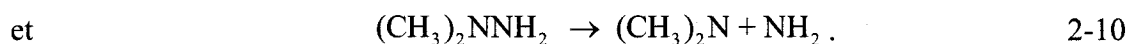
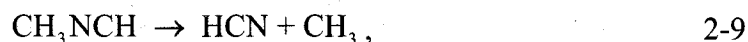
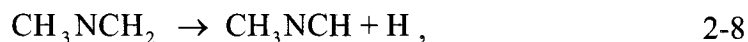
La pyrolyse du DMHy est, bien entendu, l'un des aspects les plus importants à considérer en ce qui a trait à l'incorporation d'azote durant la croissance de GaAsN par OMVPE. Les mécanismes par lesquels se décompose le DMHy ne sont toujours pas connus de façon exacte. Trois études majeures, tenues dans des conditions légèrement différentes, suggèrent des routes sensiblement différentes mais qui convergent toutefois vers une même tendance. Premièrement, Lee et Stringfellow ont observé avec leur spectromètre de masse que le DMHy se décompose selon une réaction de premier ordre qui est complète à 50% à 420 °C dans un réacteur horizontal de  $\text{SiO}_2$  à pression atmosphérique.<sup>59</sup> La décomposition est catalysée par la silice, mais aucune observation



n'a été faite en présence de GaAs. Ils ont identifié les réactions intramoléculaires suivantes comme étant dominantes :



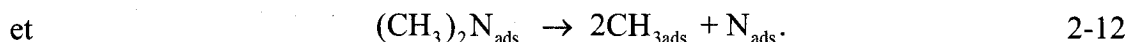
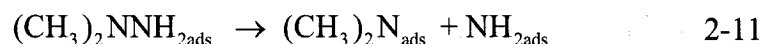
$\text{NH}_2$  et  $\text{HCN}$ , qui pourraient être des sources efficaces d'azote atomique (par opposition aux principaux produits  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_3$  qui sont trop stables pour se dissocier entre 500 et 650 °C), sont aussi observés en faible quantité. Les réactions impliquées sont



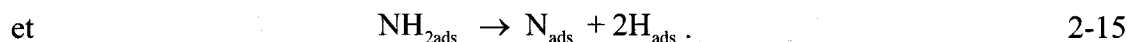
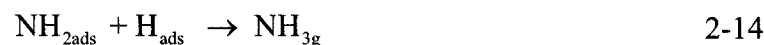
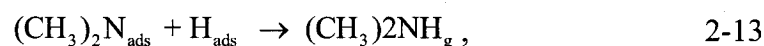
Le  $\text{HCN}$  n'a cependant été décelé que sous forme de traces, de sorte que le  $\text{NH}_2$  est le candidat le plus probable pour fournir de l'azote atomique au cristal. Mais le  $\text{NH}_2$  peut à son tour réagir avec les atomes de H présents à la surface pour former de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), ou encore se recombiner avec  $\text{H}_2$  et une molécule de DMHy pour former du  $\text{NH}_3$  et un radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NNH}_2$ . Ce dernier peut ensuite se décomposer à son tour en  $\text{CH}_3$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$ . Ces réactions, en consommant des molécules de  $\text{NH}_2$ , prohibent l'incorporation d'azote dans le GaAsN. L'apport d'azote atomique semble donc être un obstacle majeur à l'incorporation d'azote durant la croissance.

Dans un autre travail, Bourret-Courchesne *et al.* ont étudié la pyrolyse du DMHy pour la croissance de GaN à basse pression sous un flux d'hydrogène dans un réacteur OMVPE vertical en acier inoxydable équipé d'un spectromètre de masse.<sup>68</sup> Selon leurs résultats, la pyrolyse débute autour de 320 °C, est efficace à 50% à 550 °C, et est complète à 800 °C. Ils expliquent la différence par rapport aux données de Lee et

Stringfellow<sup>59</sup> par des considérations de géométrie et de temps de résidence. L'analyse qu'ils ont faite des produits de décomposition pointe vers un chemin de pyrolyse s'initiant par le bris du lien N-N et les auteurs suggèrent les étapes de réaction suivantes :



En supplément à la production de  $\text{NH}_2$  similairement proposée par Lee et Stringfellow,<sup>59</sup> ils désignent également  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  comme une source potentielle de N. Cette hypothèse n'est toutefois pas partagée par Sun *et al.*,<sup>69</sup> qui prétendent aussi que  $\text{NH}_2$  est l'ultime responsable de l'incorporation d'azote, puisque les réactions chimiques impliquant  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  et  $\text{NH}_2$  sur une surface de GaAs(001) sont plutôt

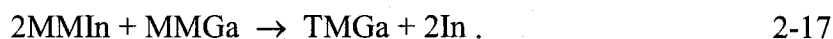


La formation de  $\text{NH}_3$  par la recombinaison de  $\text{NH}_2$  et de H a été observée à partir de 580 °C. Leurs observations sont basées sur des expériences de désorption programmée en température, supportées par la spectrométrie de masse, la spectroscopie des rayons X et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons à haute résolution (HREELS)

### 2.3.4 : Pyrolyse du triméthylindium et sa copyrolyse avec le triméthylgallium

Le triméthylindium étant chimiquement très similaire au TMGa, il se décompose de la même manière par fission homolytique pour former du monométhylindium

(MMIn).<sup>54,65</sup> Le lien In-CH<sub>3</sub> étant plus faible (38,7 kcal/mol)<sup>53</sup> que le lien Ga-CH<sub>3</sub> (~ 60 kcal/mol),<sup>70</sup> le TMIn se décompose plus facilement que le TMGa. Lorsque ces deux espèces sont en présence l'une de l'autre, McCaulley *et al.*<sup>64,71</sup> et Kappers *et al.*<sup>72</sup> ont proposé un mécanisme d'échange de groupes méthyles entre elles :

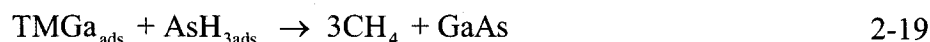


Ainsi, les groupes méthyles du MMIn auraient tendance à s'unir au monométhylgallium (MMGa) et au diméthylgallium (DMGa) pour reformer du TMGa. L'influence de ces réactions sur la composition et le taux de croissance du In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ne devrait toutefois pas être très important, car la croissance par OMVPE est limitée par l'apport en précurseur d'éléments III et le TMGa formé selon les réactions 2-16 et 2-17 peut se redécomposer selon la réaction 2-5.

### 2.3.5 : Copyrolyse du triméthylgallium et du terbutylarsine

La copyrolyse de TMGa et TBAs peut rapidement devenir très complexe. Masi *et al.* ont compté qu'il y avait potentiellement 20 espèces gazeuses et 23 réactions homogènes dans le système TMGa-TBAs-AsH<sub>3</sub>.<sup>73</sup> Dans ce même modèle, 64 réactions de surfaces impliquant 14 espèces sont aussi proposées. Expérimentalement, on observe moins d'espèces car certaines ont des concentrations sous les seuils de détection ou encore présentent des durées de vie trop courtes pour être détectées. À l'aide d'un spectromètre de masse par temps de vol, Larsen *et al.* ont par ailleurs observé que la décomposition du TBAs est peu affectée par la présence de TMGa, mais que la décomposition du TMGa se fait à plus basse température en présence de TBAs.<sup>55</sup> La température de décomposition du TMGa est en fait abaissée de 75 °C indépendamment du ratio V/III (ici varié entre 1 et 10) et elle est fortement catalysée par la surface de GaAs. Les produits de réactions sont aussi différents en présence de TBAs et leur nature laisse à penser que la pyrolyse indépendante du TMGa n'a virtuellement pas lieu. Bien

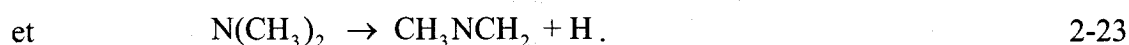
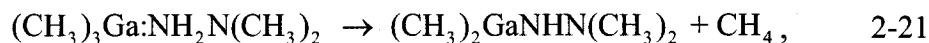
que le TMGa se lie au TBAs pour former un adduct, ces mêmes travaux indiquent que cela n'influence pas de manière significative le processus de pyrolyse. Les réactions dominantes proposées sont



AsH<sub>3</sub> et AsH proviennent de la pyrolyse indépendante de TBAs. La première réaction qui produit du C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> est pratiquement négligeable sous des ratios V/III élevés et de faibles surfaces de réaction. La réaction dominante entre 500 et 600 °C est plutôt la dernière impliquant le AsH. Nishizawa et Kurabayashi ont aussi remarqué que le AsH joue un rôle important en réagissant avec les groupes méthyles délaissés par le TMGa pour former du méthane, diminuant ainsi l'incorporation de carbone résiduel.<sup>74</sup> Ces différents résultats montrent donc que le AsH joue un rôle déterminant dans la cinétique de croissance lorsque le TBAs est utilisé, et que l'hydrogène libéré lors de sa décomposition est susceptible d'affecter lui aussi les réactions de surface.

### 2.3.6 : Copyrolyse du triméthylgallium et du diméthylhydrazine

La copyrolyse de TMGa et DMHy a été étudiée par Lee et Stringfellow.<sup>59</sup> Ce système est, selon eux, complexifié par la formation d'un adduct, présumé être (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga:NH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, à la suite d'une combinaison à température ambiante des deux précurseurs durant le mélange des gaz. La série de réactions qu'ils proposent est



La formation de  $\text{CH}_4$  est détectée à une température aussi basse que  $250^\circ\text{C}$ . D'autres composés, comme  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$  et du  $\text{CH}_4$  additionnel, apparaissent autour de  $350^\circ\text{C}$ . Un aspect important de ce processus est qu'il n'implique pas la dissociation du lien Ga-N, mais plutôt le bris du lien N-N. Sous des conditions normales de OMVPE, cependant, le DMHy est présent en quantité largement supérieure au TMGa et il devrait se dissocier indépendamment. Il n'est pas clair non plus à partir de ces observations *si* et *comment* l'adduct est susceptible d'influencer le taux de croissance et la cinétique d'incorporation de l'azote.

À notre connaissance, il n'existe pas de publication sur la copyrolyse du DMHy et du TBAs, ni d'autres systèmes plus complexes comme TMGa-DMHy-TBAs. On ne sait pas non plus comment les adducts TMGa-TBAs et TMGa-DMHy, s'ils se forment vraiment, s'influencent potentiellement l'un et l'autre.

### 2.3.7 : Rôle du gaz porteur dans la pyrolyse

Il a été rapporté, suivant des analyses par spectroscopie Auger, que l'atmosphère réductrice d'hydrogène jouait un rôle important durant le recuit précédant le dépôt pour enlever l'oxyde natif et les hydrocarbures qui recouvrent la surface du GaAs après la préparation du substrat (dégraissage et attaque chimique).<sup>75,76</sup> Mais les précurseurs OM et leurs sous-produits étant eux-mêmes riches en H, il est normal de se préoccuper du rôle que pourrait potentiellement jouer le gaz porteur d'hydrogène dans les réactions de croissance. Après tout, ce dernier est largement en excès dans le système; typiquement,

le flux molaire de  $H_2$  peut être environ 10 000 fois plus élevé que celui de TMGa, et 1000 fois plus élevé que celui de TBAs.

En fait, Larsen *et al.*<sup>66</sup> ont bel et bien confirmé que des réactions impliquant un gaz porteur de  $D_2$  contribuaient à la décomposition du TMGa et que les produits contenaient du deutérium. Mais pour la croissance de GaAs, il semble toutefois que le rôle du  $H_2$  (ou  $D_2$ ) se limite à influencer la dynamique des fluides. En étudiant la croissance de GaAs à partir de TMGa et TBAs dans un gaz porteur de  $D_2$ , Larsen *et al.*<sup>55</sup> n'ont observé aucun produit contenant du deutérium. Ils ont observé le même résultat en remplaçant le TBAs par l'arsine.<sup>66</sup> De même, Arens *et al.*<sup>77</sup> n'ont décelé aucun indice permettant de reconnaître que l'hydrogène participait à la croissance du GaAs avec du TMGa et du  $AsH_3$ . Le niveau de dopage était à toute fin utile identique dans un gaz porteur de  $H_2$  ou d'hélium, et la faible différence observable dans le taux de croissance était attribuable aux constantes de diffusion variables selon le gaz porteur et aux différentes propriétés de transport thermique de ceux-ci. Hardtdegen *et al.*<sup>78-80</sup> ont quant à eux comparé l'hydrogène et l'azote comme gaz porteurs lors de la croissance de GaAs et ont obtenu des propriétés morphologiques, électriques et optiques comparables dans les deux cas. Ici, le taux de croissance était réduit par un facteur 1,6 quand l'azote était utilisé, ce qui correspond assez bien au facteur de 1,8 attendu selon la différence des constantes de diffusion du TMGa dans le  $H_2$  et le  $N_2$ .

Les différents processus de décomposition du TMGa observés en présence et en absence de TBAs (ou d' $AsH_3$ ) semblent confirmer l'hypothèse de la formation d'un adduct TMGa-TBAs (ou TMGa- $AsH_3$ ). Cet adduct, en précipitant la pyrolyse du TMGa, prévient les réactions avec le gaz porteur d'hydrogène. Il est à noter, de surcroît, qu'aucune réaction n'impliquant le gaz porteur n'a été observée lors de la pyrolyse du TBAs seul.<sup>58</sup> Dans le cas du DMHy, Lee et Stringfellow<sup>59</sup> ont indiqué que le  $H_2$  (ou  $D_2$ ) était à un certain point impliqué dans la pyrolyse, mais que son rôle était négligeable.

## 2.4 : Croissance du (In)GaAsN

Bien qu'on retrouve dans la littérature plusieurs exemples de lasers à base de  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  émettant à 1,3  $\mu\text{m}$ ,<sup>9,81-83</sup> les études plus fondamentales sur la cinétique d'incorporation de l'azote dans le GaAs demeurent excessivement rares, aussi bien par MBE que par OMVPE. À ce sujet, les travaux de Jin *et al.*<sup>84,85</sup> méritent une mention. Ceux-ci sont basés sur des échantillons fabriqués par MBE avec des sources de TMIn, TEGa, d'As solide et de DMHy. Selon leurs observations, l'incorporation d'azote diminue si le taux de croissance, la teneur en In ou le flux d'As augmentent. Ils ont également noté qu'entre 430 et 500 °C, le taux de croissance de GaAsN est plus faible que celui de GaAs en pareilles circonstances et qu'il augmente avec la température. Ils ont développé un modèle simple, basé sur le rapport des flux d'éléments V ( $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{As}}$ ), capable de prédire qualitativement ces tendances. Pour ce faire, ils considèrent que l'incorporation d'azote se fait uniquement par l'entreprise de l'adduct TEGa-DMHy, et non pas par la pyrolyse indépendante du DMHy. Bien qu'on ne puisse pas écarter d'emblée la possibilité que l'incorporation d'azote se déroule partiellement ou en totalité via la formation d'un adduct, aucune évidence expérimentale ne vient non plus supporter cette hypothèse. De plus, ce modèle ne peut expliquer pourquoi, comme nous l'avons observé, l'incorporation et le taux de croissance varient si on modifie le rapport V/III sans changer le ratio  $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{As}}$ , ce qui n'a d'ailleurs pas été remarqué ni étudié par les auteurs.

Dumont *et al.*<sup>86</sup> ont, quant à eux, fait une étude cinétique sur des échantillons de GaAsN préparés par OMVPE avec des sources de TMGa, d'arsine ( $\text{AsH}_3$ ) et de DMHy. Ils ont assumé pour leur analyse que la molécule de DMHy mettait deux atomes d'azote en disponibilité pour la réaction d'incorporation, ce qui ne concorde cependant pas avec les observations faites par Sun *et al.*,<sup>69</sup> et Lee et Stringfellow<sup>59</sup> durant des études de pyrolyse du DMHy. Gupta *et al.*<sup>14</sup> fournissent d'ailleurs une convaincante démonstration, en alliant un modèle thermodynamique à des données expérimentales, que l'incorporation de N et de As dans le GaAsN implique des espèces atomiques (ou

leurs radicaux) plutôt que des dimères ou des tétramères. Ces conclusions sont d'autant plus importantes qu'elles proviennent d'échantillons faits par OMVPE avec des sources de TMGa, TBAs et DMHy, soit la même combinaison que celle utilisée pour les travaux de cette thèse. En général, le remplacement de l'arsine par le TBAs sécurise le procédé tout en conservant une faible incorporation de carbone résiduel. Pour cette raison, le système TMGa-TBAs-DMHy représente un intérêt technologique significatif. Cette combinaison d'organométalliques est tout de même peu rapportée dans la littérature,<sup>31,87</sup> ce qui rend les données cinétiques sur ce système d'autant plus difficiles à trouver. Outre les travaux de Gupta *et al.*,<sup>14</sup> les groupes de Toivonen *et al.*<sup>88</sup> et Ougazzaden *et al.*,<sup>89</sup> qui utilisent la technique OMVPE à pression atmosphérique (AP-OMVPE), sont les principaux contributeurs à ce sujet.

Les observations d'Ougazzaden *et al.*<sup>89</sup> ont démontré l'existence de deux régimes distincts d'incorporation de l'azote : l'un entre 530 et 640 °C, avec une énergie d'activation apparente de 23 kcal/mol (23,06 kcal/mol = 1 eV), où l'incorporation diminue significativement avec la température ; l'autre entre 500 et 530 °C, où l'énergie d'activation est nulle et où l'incorporation ne varie pas avec la température et ne dépend que du flux de DMHy. Ces remarques sont partagées par Toivonen *et al.*, qui ont couvert la plage de température entre 490 et 600 °C avec des paramètres similaires.<sup>88</sup> Ils observent non seulement une saturation de la teneur en azote au-dessous de 530 °C, mais également une diminution du taux de croissance attribuée à une pyrolyse incomplète du TMGa. Ils ont aussi noté que l'incorporation était améliorée si le flux de TBAs était diminué. Le rapport TBAs/TMGa doit cependant rester supérieur à 2 pour conserver une bonne qualité cristalline. Des recuits faits à 700 °C (dans le réacteur) sur des puits quantiques de 10 nm ( $x = 0,042$ ) ont démontré une amélioration des propriétés optiques accompagnée d'un décalage vers le bleu de 40 meV. Moody *et al.* ont remarqué dans des échantillons OMVPE de GaAsN (TMGa, TBAs, DMHy) que la dépendance de  $x$  en fonction de la température suit la même tendance indépendamment de la composition du gaz porteur, mais que la teneur absolue en azote est systématiquement supérieure lorsque la fraction de N<sub>2</sub> augmente.<sup>87</sup>



La source de gallium, quant à elle, semble avoir un effet restreint sur la dépendance de  $x$  avec la température puisque Moto *et al.*<sup>90</sup> ont obtenu une énergie d'activation légèrement supérieure de 30 kcal/mol entre 530 et 600 °C. Ces échantillons de GaAsN étaient fabriqués par LP-OMVPE (*low-pressure* OMVPE) en utilisant du triéthylgallium (TEGa) plutôt que du TMGa. Höhnsdorf *et al.*<sup>91</sup> ont eux aussi synthétisé du (In)GaAsN par OMVPE en utilisant TMin, TEGa, TBAs et DMHy. Avec l'utilisation de TEGa, le taux de croissance était limité par la diffusion (transport de masse) sur toute la plage contenue entre 450 et 575 °C. Ils ont observé que la teneur en N augmente fortement quand la pression partielle de TBAs est diminuée et que l'incorporation est aussi plus importante à des taux de croissance élevés. Ce comportement a été attribué au plus grand laps de temps alloué pour la désorption de l'azote lorsque le taux de croissance est plus faible. D'autre part, ils ont remarqué que l'augmentation de la teneur en In entraîne une diminution de l'incorporation d'azote sous des conditions autrement identiques.

Dumont *et al.*<sup>86</sup> ont également obtenu des résultats comparables par OMVPE en utilisant des sources de TMGa, d'arsine et de DMHy. Ils ont identifié un régime d'incorporation à basse température entre 500 et 560 °C avec une énergie d'activation entre 85 et 92 kcal/mol. Sous des conditions expérimentales semblables, Gao *et al.* ont identifié trois régimes distincts : entre 500 et 550 °C, entre 550 et 600 °C, et entre 600 et 630 °C. Les énergies d'activation mesurées étaient respectivement de 11, 29 et 57 kcal/mol. Sun *et al.*, de leur côté, ont rapporté l'existence de trois régimes d'incorporation en fonction de la température en épitaxie par faisceaux chimiques (CBE, *chemical beam epitaxy*) en utilisant du TEGa, de l'arsine et un gaz de N<sub>2</sub> purifié puis dissocié dans une cellule RF. Le CBE s'effectuant à plus faible température que l'OMVPE, ils ont distingué les régimes suivants : 340-379 °C (14 kcal/mol), 379-452 °C (1 kcal/mol), et 452-515 °C (22 kcal/mol). La première région (340-379 °C), où l'incorporation de N augmente modérément avec une diminution de la température, est observée à des températures très basses, et un régime équivalent ne peut être observé en OMVPE puisque la température du substrat doit être assez élevée pour permettre la

pyrolyse des OM. Dans notre réacteur, par exemple, la croissance à 450 °C ou moins est impossible car la décomposition du TMGa est inefficace. À des températures entre 430 et 500 °C, Jin *et al.*<sup>84</sup> observaient aussi que l'incorporation de N dans leurs échantillons d'InGaAsN, fait par MOMBE, diminuait avec la température selon une énergie d'activation apparente de 22,4 kcal/mol.

L'étude de Sun Zhongzhe *et al.* apporte toutefois des résultats forts différents à ce point de vue.<sup>92</sup> Ils n'observent aucune dépendance en température de l'incorporation d'azote entre 420 et 560 °C pour des échantillons faits par MBE avec des sources pures de Ga, d'As<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub> dissocié avec un plasma rf. Pour des taux de croissances suffisamment élevés (> 0,4 ML/s dans ce cas-ci), l'incorporation d'azote devient même indépendante du flux d'As<sub>4</sub>, ce qui est caractéristique d'un coefficient de collage près de 1. À plus faible taux de croissance, toutefois, la désorption d'azote ne serait plus négligeable. Dans une expérience similaire, Pan *et al.*<sup>93</sup> ont aussi observé que l'incorporation d'azote était indépendante de la concentration d'In ou de la pression d'As<sub>4</sub>, mais variait de façon inversement proportionnelle avec le taux de croissance d'InGaAsN, ce qui est typiquement observé pour des dopants comme Be ou Si ayant un coefficient de collage de 1. L'incorporation d'azote était aussi constante entre 400 et 500 °C, mais diminuait au-delà de cette limite. Dans ces deux études, les auteurs ont été en mesure de développer des modèles cinétiques basés sur le flux incident des différentes espèces. Ceux-ci sont toutefois sur-simplifiés par rapport aux techniques de croissance utilisant des sources plus complexes.

C'est que la croissance par MBE diffère sous plusieurs aspects de la croissance par OMVPE, surtout quand des sources pures sont utilisées. Ces sources atomiques réactives sont projetées dans la chambre de dépôt MBE et la croissance a lieu sous vide, ce qui élimine toute considération de transport de masse (dynamique des fluides). Aussi, la composition des précurseurs et les (pré)réactions qui ont lieu entre eux ne sont pas une préoccupation. En particulier, l'azote produit à l'aide d'un plasma est très réactif, ce qui permet d'utiliser de faibles flux par rapport aux autres techniques et une température de

croissance beaucoup plus basse. Ces atomes énergétiques et les ions compris dans le plasma sont cependant susceptibles de créer des défauts cristallins.<sup>94</sup>

La diminution de l'incorporation d'azote en fonction de la température observée dans la plupart des techniques de croissance est un signe indéniable que le processus d'incorporation est bel et bien régi par des considérations de cinétique de surface plutôt que par la thermodynamique, car la solubilité de l'azote dans le GaAs devrait en théorie augmenter avec la température.<sup>95</sup> Ceci est commun dans les techniques d'épitaxie, car les faibles températures de croissances limitent l'aptitude des différentes espèces à atteindre l'équilibre énergétique (thermodynamique) en imposant des limites aux mécanismes d'adsorption/désorption ainsi qu'à la diffusion et aux réactions de surface (cinétique).

## **2.5 : Propriétés structurales du GaAsN**

### **2.5.1 : Relaxation des contraintes**

Des études de relaxation de contraintes effectuées par diffraction des rayons X à haute résolution<sup>96,97</sup> ont démontré que le GaAsN peut croître à une épaisseur supérieure à l'épaisseur critique calculée selon le modèle de Matthews et Blakeslee, basé sur un critère mécanique (équilibre des forces) pour la formation de dislocations.<sup>98</sup> Ces résultats ont été corroborés par Toivonen *et al.* qui ont utilisé la topographie rayons X synchrotron pour déceler la présence de dislocations.<sup>99</sup> Ces derniers ont mesuré des épaisseurs critiques d'environ 500 nm pour un échantillon de GaAs<sub>0,991</sub>N<sub>0,009</sub>, et de 50 à 80 nm pour un échantillon de GaAs<sub>0,965</sub>N<sub>0,035</sub>, tous crûs à 530 °C. Cela correspond environ à deux fois la valeur prédite théoriquement selon les équations de Matthews, ce qui demeure largement inférieur à ce qui a été observé par diffraction de rayons X,<sup>97</sup> car la topographie rayons X permet de déceler des densités de dislocations beaucoup plus faibles. Aucune étude dans laquelle le modèle énergétique de People and Bean<sup>100</sup> est utilisé n'est connue. Cette approche, d'abord développée pour expliquer le comportement des alliages SiGe/Si, pour lesquels le modèle de Matthews et Blakeslee

sous-estimait l'épaisseur critique, fonctionne aussi très bien pour les épilayers de InGaAs/GaAs.<sup>101,102</sup>

D'autres mécanismes sont cependant susceptibles de contribuer à la relaxation des contraintes, comme la formation de craques,<sup>103,104</sup> l'apparition de défauts d'empilement,<sup>105</sup> ou encore la formation de rugosité de surface.<sup>96</sup> La relaxation des contraintes dans les structures GaAsN/GaAs n'a toutefois pas fait l'objet de recherches très approfondies dans la communauté scientifique.

## 2.5.2 : Défauts ponctuels

Outre les défauts structuraux liés à la relaxation des contraintes, les alliages de (In)GaAsN possèdent intrinsèquement des défauts cristallins ponctuels. Les plus communs sont des lacunes de Ga ou de As ( $V_{Ga}$  ou  $V_{As}$ ), des impuretés (principalement H et C), des défauts d'antisites ( $As_{Ga}$  ou  $Ga_{As}$ ), et des groupes N-N ou N-As interstitiels (*split interstitials*)  $(N-As)_{As}$  et  $(N-N)_{As}$ . Mais il existe une multitude de défauts et de complexes de toute sorte qui peuvent potentiellement se former.<sup>106,107</sup> La présence de ces défauts est notamment susceptible d'expliquer les mauvaises propriétés optiques, tel que mentionné précédemment, mais aussi d'influencer la cristallinité des épilayers. Cette section, sans se prétendre exhaustive, dresse un portrait des principaux défauts ponctuels qui prendront de l'importance lors de l'étude des propriétés structurales du GaAsN.

La nature et la concentration des défauts ponctuels dépendent largement des sources utilisées, de la température de croissance choisie et de la technique de croissance employée (MBE vs OMVPE). Par exemple, les impuretés telles que O, C et H sont plutôt l'apanage du procédé OMVPE, bien que H et C puissent se retrouver en quantité limitée en MBE si des sources organiques sont utilisées. Dans des couches de InGaAsN faites par OMVPE, on peut par exemple retrouver des concentrations de C et de H d'environ  $10^{17}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  respectivement, alors que pour des échantillons faits par MBE à partir de sources pures, ces mêmes concentrations sont sous les seuils de

détection de la spectroscopie de masse des ions secondaires (*secondary ion mass spectroscopy*, SIMS), soient  $4 \times 10^{14}$  et  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour C et H respectivement.<sup>108</sup> Cette différence au niveau de la teneur en impuretés se répercute directement sur la concentration des porteurs de charges. Ptak *et al.*<sup>108</sup> ont ainsi rapporté une concentration de trous de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en MOVPE, alors qu'elle est inférieure à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en MBE. Ils ont aussi identifié par DLTS (*deep-level transient spectroscopy*) la présence de défauts reliés à l'azote et introduisant des niveaux d'énergie profonds dans ces mêmes échantillons de InGaAsN. Ils n'ont pas été en mesure d'identifier ces défauts, mais les ont observés indépendamment de la technique de croissance utilisée.

Dans une autre série d'expérience, Ptak *et al.* ont par ailleurs démontré par spectroscopie d'annihilation de positrons que la présence d'hydrogène durant la croissance stimulait la formation de lacunes de gallium.<sup>109</sup> Ces propos sont aussi supportés par Janotti *et al.* qui ont proposé que des complexes  $(\text{N}-2\text{H}-V_{\text{Ga}})^-$  et  $(\text{N}-\text{H}-V_{\text{Ga}})^{2-}$  étaient susceptibles de former des défauts stables, et que la présence de H réduisait significativement l'énergie d'activation pour la formation de lacunes de Ga.<sup>110</sup> Il a aussi été rapporté que le complexe  $\text{H}_2^*\text{N}$  était plus stable que l'interstitiel  $\text{H}_2$  à cause du lien fort qui existe entre N et H, et que ce complexe pourrait même, en théorie, aller jusqu'à éliminer la diminution de la largeur de bande interdite qui prévaut dans (In)GaAsN par rapport à (In)GaAs.<sup>106</sup> Plus récemment, Mao-Hua Du *et al.* ont proposé qu'il serait avantageux pour les complexes  $\text{H}_2^*\text{H}$  de se regrouper afin de minimiser l'énergie totale car cela permet de diminuer la longueur de certains liens N-H.<sup>111</sup> À cause des effets de contraintes, la formation de ces agrégats est directionnelle, ce qui pourrait entraîner un alignement préférentiel des atomes d'azote selon certaines directions cristallographiques. McKay *et al.*<sup>112,113</sup> ont d'ailleurs observé, par microscopie à effet tunnel, un nombre anormalement élevé d'un point de vue statistique de paires d'azote dans la direction [001]. Lorsque les complexes H-N se forment au front de croissance, la concentration de H y est élevée et l'activité chimique de l'hydrogène est donc plus grande que dans le matériau massif. Les complexes auraient donc tendance à se

décomposer une fois le front de croissance passé (ou après un recuit à haute température) pour former des agrégats d'azote. Mao-Hua Du *et al.*<sup>111</sup> prédisent aussi que la présence d'hydrogène stimule la diffusion de N via les lacunes d'As ( $V_{As}$ ), qui normalement n'est véritablement active qu'au-delà de 700 °C.

Les problèmes liés à l'hydrogène sont particulièrement importants lorsque la teneur en azote est élevée, car comme le rapportent Moto *et al.* pour des échantillons d'InGaAsN fabriqués par OMVPE, le ratio H/N augmente si la teneur en azote augmente ou si la teneur en In diminue.<sup>114</sup> Ils n'ont pas remarqué de changement dans la concentration d'hydrogène, et ce, même après des recuits pouvant atteindre 800 °C. Il a par ailleurs été démontré qu'il fallait approcher des températures de recuit de 900 °C pour enfin voir la teneur en hydrogène chuter à un dixième de sa valeur initiale.<sup>90</sup> Xin *et al.* mentionnent également que la concentration de H augmente avec celle N dans des épilayers d'InGaAsN faites par GS-MBE.<sup>115,116</sup> Ces derniers ont aussi remarqué que leurs échantillons étaient de type n suivant la croissance, mais devenaient de type p après un recuit, ce qui les a poussé à proposer que l'hydrogène puisse agir comme donneur.

### 2.5.3 : Propriétés physiques

Bien que le comportement non-linéaire de la largeur de bande interdite dans les nitrures dilués III-V-N soit maintenant bien établi, il n'est pas clair si cete tendance peut être étendue à d'autres propriétés physiques comme, par exemple, les constantes élastiques et la variation du paramètre de maille. Jusqu'à maintenant, une interpolation linéaire de ces propriétés entre celles du GaAs et du GaN cubique métastable (règle de Vegard) a été largement utilisée dans la littérature. Dans le cas du paramètre de maille, plusieurs études expérimentales et théoriques semblent appuyer cette hypothèse. Par exemple, on observe expérimentalement que le paramètre de maille du  $GaAs_{1-x}N_x$  varie linéairement avec  $x$  jusqu'à une concentration critique  $x_c$  ( $0.01 < x_c < 0.03$ ). Au-delà de ce point, on a rapporté que le paramètre de maille pouvait varier de façon supra-linéaire<sup>33,105,117-120</sup> ou sous-linéaire.<sup>121,122</sup> Ces déviations par rapport à la règle de Vegard

sont normalement attribuées à l'incorporation d'azote non-substitutionnel et à la formation de défauts divers.<sup>107,123</sup> Puisque ces études utilisent la diffraction des rayons X à haute résolution pour mesurer le paramètre de maille des structures cohérentes (contraintes) de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ , il est impossible de déterminer à partir de ces seules données si les non-linéarités observées au-delà de  $x_c$  pourraient aussi être dues à un comportement non-linéaire du paramètre de maille ou des constantes élastiques, ou encore des deux à la fois.

En ce qui concerne la variation du paramètre de maille, des études théoriques ont démontré que le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  relaxé obéissait à la règle de Vegard sur une très grande plage de concentration ( $0 \leq x \leq 0,75$ ).<sup>24,124</sup> Des calculs *ab initio* réalisés par Shtinkov *et al.*<sup>107</sup> ont aussi récemment démontré que la constante de réseau du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  contraint décroissait linéairement selon  $x$ , au moins pour  $x < 0,03$ . Ce dernier calcul a été réalisé sans faire aucune hypothèse au sujet des constantes élastiques. Il semble donc qu'il n'y ait pas de déviation naturelle de la règle de Vegard pour un alliage contraint de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  dans lequel l'azote occupe uniquement des sites substitutionnels. Quant aux constantes élastiques elles-mêmes, il existe bien des résultats expérimentaux qui supposent un comportement non linéaire en fonction de la composition.<sup>105</sup> Il s'agit toutefois d'évidences indirectes, car elles sont fondées sur la détermination de la contrainte dans l'épiscouche de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  de deux façons indépendantes : 1) en mesurant la courbure de l'échantillon par analyse optique multi-faisceaux, et 2) en mesurant la déformation par diffraction des rayons X à haute résolution. C'est en comparant ces séries de données, toutes deux étroitement liées aux constantes élastiques, que Reason *et al.* ont établi que les constantes  $c_{11}$  et  $c_{12}$  étaient plus petites qu'escomptées.<sup>105</sup> En étudiant les modes de relaxation du  $\text{GaAsN}$ , Momose *et al.*<sup>104</sup> en sont quant à eux arrivés à la conclusion inverse. Encore là, aucune évidence directe n'est présentée. Bien que ces propositions ne soient en fait que des conjectures, une non-linéarité des constantes élastiques ne demeure toutefois pas impossible, car pareil phénomène a été observé auparavant dans les systèmes  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ <sup>125</sup> et  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .<sup>126</sup>

## CHAPITRE 3 : Techniques expérimentales

### 3.1 : Épitaxie des semi-conducteurs

L'épitaxie consiste à faire croître une couche monocristalline sur un substrat monocristallin de nature identique (homoépitaxie) ou différente (hétéroépitaxie) de sorte que le réseau périodique de la couche s'harmonise parfaitement à celui du substrat pour engendrer une relation cristallographique unique. La croissance épitaxiale de matériaux dont la composition varie brusquement (jonction abrupte) est essentielle pour la fabrication de dispositifs de qualité, mais elle pose un problème technique lorsque les paramètres de maille de la couche et du substrat diffèrent de façon significative. Le cas le plus fréquent est sans doute celui où les structures relaxées du substrat et de l'épicouche adoptent tous deux une configuration cubique. Pour admettre une jonction épitaxiale entre ces matériaux, le paramètre de maille du substrat ( $a_s$ ) est choisi de telle sorte qu'il soit aussi près que possible de celui de la couche ( $a_R$ ), mais toute différence provoque irrémédiablement des contraintes biaxiales dans le système. On peut définir le désaccord paramétrique  $f_0$  comme  $(a_R - a_s) / a_s$ . Dans le système où  $a_R < a_s$ , par exemple (Figure 3-1a),  $f_0$  est négatif et la couche se trouve donc en tension biaxiale. Si le désaccord paramétrique  $f_0$  entre la couche qui croît et le substrat est suffisamment petit (typiquement  $f_0 < 0,03$ ), les premières couches atomiques déposées seront contraintes et cohérentes avec le substrat. La couche adopte alors une structure quadratique avec comme paramètre de maille  $a_{//} = a_s > a_R$  dans le plan de croissance, et  $a_{\perp} < a_R$  perpendiculairement à ce même plan (Figure 3-1b). Cependant, à mesure que l'épaisseur de la couche épitaxiale augmente, l'énergie de déformation élastique homogène  $\xi_H$  emmagasinée devient de plus en plus importante. Quand les contraintes deviennent élevées et que la couche elle-même atteint une épaisseur critique  $h_c$ , la relaxation des contraintes devient favorable. Elle peut alors prendre différentes formes comme la formation de dislocations (Figure 3-1c) ou des défauts d'empilement, l'apparition de rugosité de surface ou la formation de craques. L'apparition de ces défauts n'est pas



souhaitable car ils dégradent les propriétés de transport électronique et constituent des centres de recombinaison non-radiatifs qui affectent le rendement d'émission optique. Le modèle théorique le plus souvent utilisé pour estimer  $h_c$  a été développé par Matthews et Blakeslee<sup>98</sup> et se base sur l'énergie requise pour former des dislocations à l'interface couche/substrat.

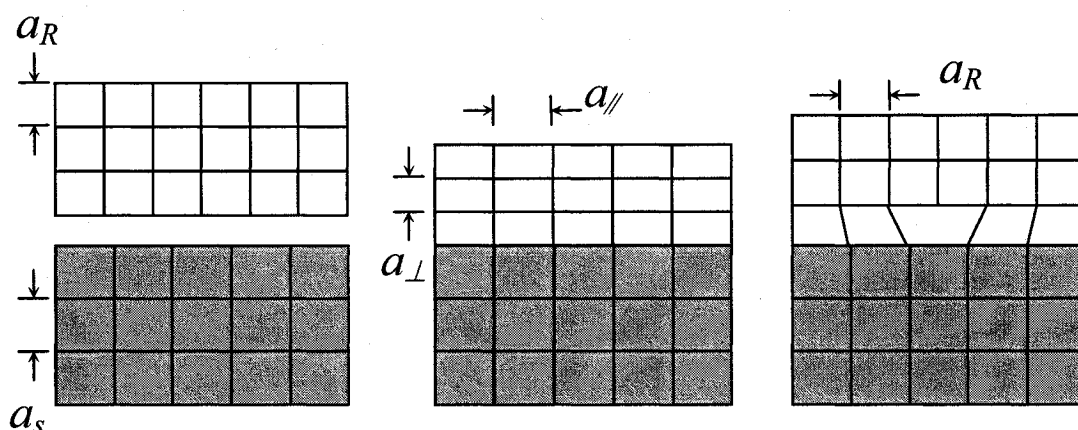


Figure 3-1 : Schématisation de la croissance épitaxiale : a) deux matériaux de paramètres de maille différents, b) hétéroépitaxie sous contraintes et c) relaxation des contraintes par la formation de dislocations.

Plusieurs raisons justifient le recours à l'épitaxie pour la formation d'alliages semi-conducteurs. Premièrement, l'épitaxie permet de contrôler l'épaisseur des couches déposées avec une précision inégalée, ce qui est impératif pour la fabrication d'hétérostructures et de dispositifs. En effet, les taux de croissance pouvant être très faibles, il est possible de déposer moins d'une monocouche, et, sous des conditions d'épitaxie par couche atomique (ALE : *atomic layer epitaxy*), de faire le dépôt couche par couche. Deuxièmement, l'épitaxie permet de varier de manière abrupte la composition du matériau déposé en variant le flux des sources utilisées et en interrompant temporairement la croissance de manière contrôlée entre chaque couche. Aussi, les alliages semi-conducteurs ne fondent pas de façon congruente, c'est-à-dire

que la phase solide n'est pas à l'équilibre avec un liquide de même composition. La croissance de cristaux *massifs* d'alliages ternaires et quaternaires est donc pratiquement impossible à réaliser à partir de la phase liquide sans obtenir de forts gradients de concentration dans la direction de croissance. Il est toutefois possible de fabriquer de minces couches par épitaxie en phase liquide (LPE : *liquid phase epitaxy*).

Un autre avantage important des techniques épitaxiales est la température relativement basse requise pour la croissance. Les alliages binaires II-VI et III-V peuvent être synthétisés à partir de la phase liquide (*liquid encapsulated Czochralski*), mais les cristaux qui en résultent contiennent intrinsèquement de hautes concentrations d'impuretés et de défauts natifs dû à la plus grande entropie à température plus élevée. L'épitaxie produit des couches de haute pureté avec peu de défauts et permet d'incorporer des dopants de type *n* ou *p* autant pour des alliages binaires que ternaires, quaternaires ou autres.

### **3.2 : Le procédé OMVPE**

La croissance par OMVPE est considérée comme la technique la plus polyvalente et la moins coûteuse pour la croissance de couches minces de composés semi-conducteurs pour les applications en électronique et en optoélectronique. Elle s'applique à la fabrication de masse de structures multicouches complexes et procure une bonne reproductibilité. Sous des conditions typiques d'utilisation, des précurseurs gazeux organométalliques (OM) dilués dans un gaz porteur d'hydrogène purifié sont transportés au-dessus d'un substrat chauffé, et la réaction chimique qui en résulte mène au dépôt d'une mince couche monocristalline. Les OM se retrouvent le plus souvent sous forme liquide ou solide à température ambiante mais ont de relativement grandes tensions de vapeur. Les vapeurs sont récupérées en faisant circuler l'hydrogène dans des barboteurs contenant les OM requis pour la croissance. Dans le réacteur utilisé pour cette étude, dont la description est détaillée à la section 3.2.1, les flux typiques pour les précurseurs d'éléments V varient entre  $2 \times 10^{-6}$  et  $5 \times 10^{-5}$  mol s<sup>-1</sup>, tandis que le flux total

pour les précurseurs d'éléments III est d'environ  $10^{-7}$  mol s<sup>-1</sup>, ce qui entraîne un taux de croissance de l'ordre de 1 µm h<sup>-1</sup>. Le flux total d'hydrogène est typiquement de 3 slm. Les résidus de réaction volatiles sont évacués par le gaz porteur d'hydrogène et sont ensuite incinérés. La réaction prend place principalement à la surface du substrat, car celle-ci est chauffée au-delà de la température de décomposition des organométalliques et agit comme catalyseur, ce qui favorise la décomposition hétérogène des OM. La Figure 3-2 montre un schéma du montage utilisé pour la croissance par OMVPE.

Le procédé OMVPE est très complexe et implique les transports de masse et de chaleur couplés à la cinétique de réaction en phase gazeuse et en surface. Les transports de masse et de chaleur sont relativement bien compris et peuvent être prédits de façon convenable par des modèles et des simulations de transport à grande échelle. Par contre, plusieurs aspects de la cinétique des réactions sont encore mal compris, et ce particulièrement en ce qui a trait à la cinétique des réactions de surfaces. Qui plus est, la caractérisation *in-situ* est une difficulté inhérente à la technique, car le vide dans le réacteur n'est pas assez poussé pour utiliser des faisceaux d'électrons comme sonde. De plus, le four encombrant et le dépôt sur les parois du réacteur en quartz – lorsque le réacteur n'est pas entièrement opaque – gênent les mesures optiques. L'approche commune est donc d'analyser les films après chaque croissance pour déterminer les conditions optimales par essais et erreurs, ce qui est à la fois coûteux en temps et en argent. Des couches d'excellente qualité peuvent être obtenues si le procédé est bien rodé et optimisé, mais les traces d'impuretés sont inévitables. Leur incorporation est principalement attribuable à la présence d'impuretés dans les sources d'OM et aux contaminants inhérents, tels que le carbone, qui composent certaines sources.

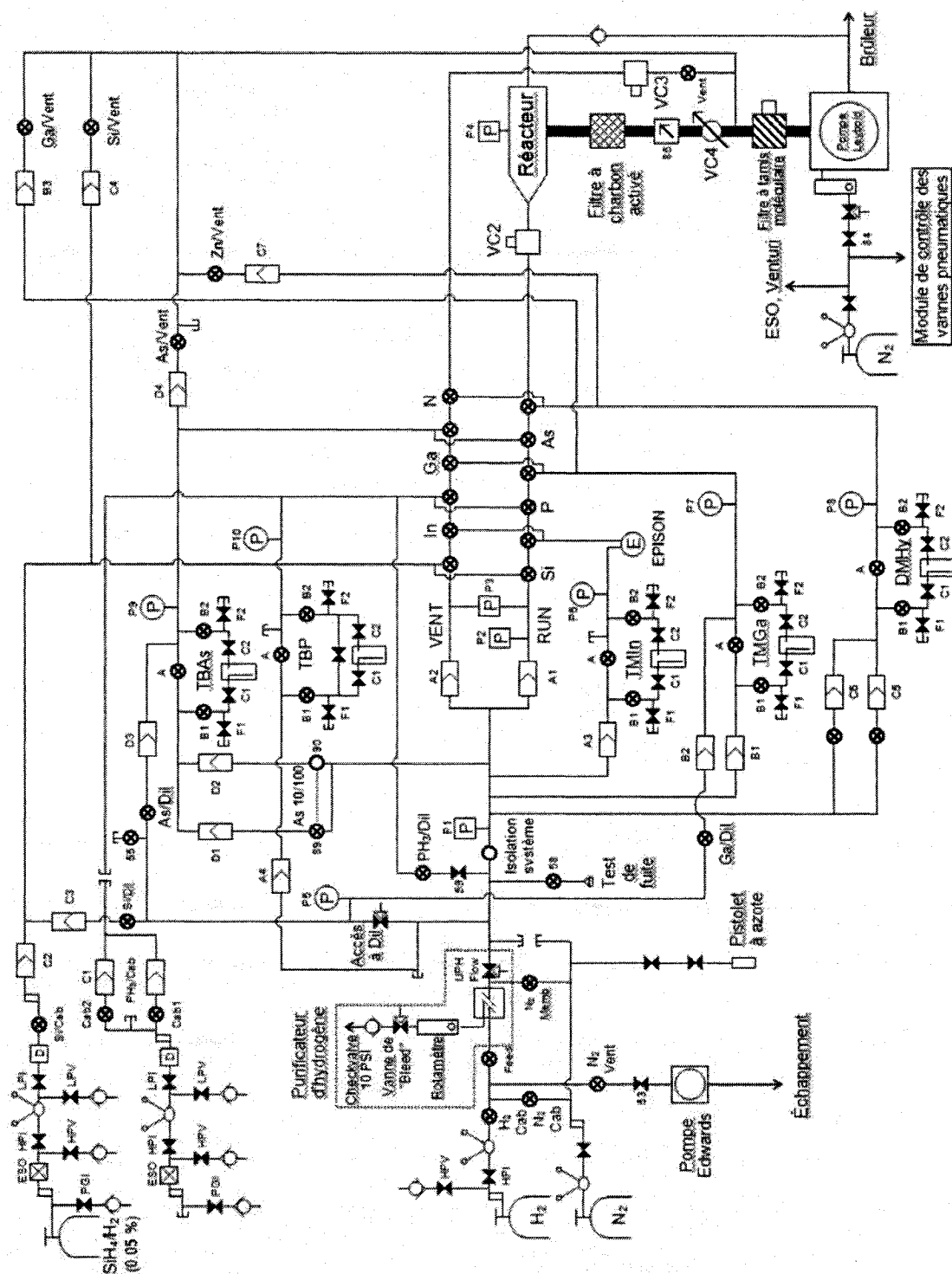


Figure 3-2: Schéma du réacteur OMVPE du laboratoire d'épitaxie de l'École Polytechnique de Montréal.

### **3.2.1 : Description du réacteur**

Tous les échantillons utilisés dans cette étude ont été faits par OMVPE dans le laboratoire d'épitanie et de caractérisation des semi-conducteurs III-V de l'École Polytechnique de Montréal. Plusieurs caractéristiques distinguent les systèmes d'épitanie par OMVPE entre eux et celui utilisé ici possède certaines particularités qui méritent d'être mentionnées pour mieux comprendre l'interprétation des résultats obtenus. Premièrement, le réacteur où prend place la croissance est composé d'un tube de quartz de section carré de 4 cm de côté, disposé horizontalement. À l'intérieur du réacteur se trouve un suscepteur (ou porte-échantillon) en graphite qui présente un plan incliné dans le but d'obtenir une épaisseur de couche limite de diffusion plus uniforme sur toute la longueur de l'échantillon. Le substrat est chauffé par des lampes halogènes disponibles commercialement qui émettent à haute intensité dans l'infrarouge et qui provoque l'échauffement du suscepteur. La température est mesurée par un thermocouple inséré dans le suscepteur juste au-dessous du substrat et est contrôlée par une boucle de rétroaction reliée aux lampes. Les parois extérieures du réacteur sont refroidies à l'air et le système utilisé entre donc dans la catégorie des réacteurs à parois froides (par opposition aux réacteurs isothermes à parois chaudes, où les réactions homogènes sont plus importantes).

### **3.2.2 : Préparation du substrat et paramètres de croissance**

Normalement, avec des gaufres de qualité « epi-ready », on peut introduire directement les substrats dans le réacteur et un recuit de 5 minutes à 610 °C suffit à décomposer l'oxyde natif à la surface du GaAs. Dans notre cas, les substrats sont manipulés, clivés et exposés à l'air ambiant pendant de longues périodes après l'ouverture des sachets scellés. On doit par conséquent procéder à un dégraissage dans un bain d'acétone, suivi d'un nettoyage au propanol (pour enlever les traces d'acétone) et à l'eau déionisée (pour enlever les traces de propanol). Le substrat est ensuite plongé dans un bain de HCl pour dissoudre l'oxyde natif s'étant formé à sa surface, puis rincé à

l'eau déionisée et séché à fond pendant quelques minutes sous un flux d'azote gazeux. Une fois l'échantillon inséré dans le système de croissance, le réacteur est purgé sous un flux d'hydrogène de 3 slm pendant 10 minutes pour enlever toute trace d'oxygène et de vapeur d'eau dans la phase gazeuse. Le tout est suivi d'un recuit de 10 min à 650 °C sous flux TBAs pour décomposer la mince couche d'oxyde natif fraîchement formée après l'attaque chimique. Le temps et la température de recuit sont légèrement plus élevés que requis pour assurer une dégradation complète de l'oxyde. L'ajout de TBAs à cette étape prévient l'appauvrissement de la surface de GaAs en arsenic, qui est volatile à cette température, en alimentant le substrat en As pour atteindre un équilibre adsorption - désorption. La dernière étape avant d'entreprendre la croissance est de faire croître une couche tampon de même nature que le substrat pour uniformiser la largeur des marches atomique en surface et recouvrir toute contamination résiduelle à la surface du substrat. Une couche d'épaisseur de 50 à 100 nm est typiquement suffisante.

Les paramètres à contrôler durant la croissance sont la température du substrat, la pression et le flux total dans le réacteur, le temps de croissance pour chacune des couches, les temps d'interruption entre différentes couches et, finalement, le flux molaire de chacune des sources organométalliques. Le flux molaire des OM peut être modifié de deux façons : 1) en variant le débit d'hydrogène dans le barboteur et 2) en changeant la température du barboteur pour contrôler la tension de vapeur de l'OM. La température des barboteurs est maintenue constante à l'aide de bains thermiques et la tension de vapeur peut se calculer à partir des données fournies par le fabricant d'OM.

La pression et le flux total influencent le transport de masse et la cinétique de réaction en surface en modifiant notamment l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Le temps de croissance permet de contrôler l'épaisseur des couches et le temps d'interruption entre chacune des couches vise l'obtention d'interfaces plus abruptes en laissant aux atomes en surface le temps nécessaire pour diffuser et se réorganiser. Bien que d'autres facteurs aient un impact non-négligeable, le flux molaire total des sources d'éléments III (ici TMGa et/ou TMIIn) est le principal moyen de varier le taux de

croissance. En effet, c'est ce paramètre qui est limitant puisque les sources d'éléments V sont toujours présentes en excès pour contrer la désorption de ces éléments beaucoup plus volatiles. La stœchiométrie de l'alliage sera assurée si le rapport V/III est supérieur à une certaine valeur critique déterminée expérimentalement.

### **3.3 : Diffraction des rayons X à haute résolution**

La diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD) permet notamment d'extraire sans calibration et sans échantillon étalon l'épaisseur des couches, leur déformation et parfois même la composition. De plus, cette technique d'analyse est non destructive et ne nécessite pas de préparation particulière des échantillons.

#### **3.3.1 : Schéma de l'appareil**

Les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution ont été faites avec un appareil de marque Philips en utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 0,1540597$  nm), un monochromateur Ge(220) limitant la divergence angulaire à 12 arc-s et l'élargissement spectral à  $\Delta\lambda/\lambda = 7 \times 10^{-5}$ , un goniomètre (porte-échantillon) ayant trois directions de translation et trois axes de rotation, et un détecteur de rayons X. Un schéma du montage est présenté à la Figure 3-3.

La rotation du porte-échantillon contrôle  $\omega$ , l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Les deux cristaux de germanium (géométrie triple-axe) placés entre l'échantillon et le détecteur sont utilisés lors de l'acquisition de cartographies de l'espace réciproque et permettent de réduire l'angle d'ouverture du détecteur à 12 arc-s. Sans ces cristaux, le détecteur intègre l'intensité de tous les faisceaux arrivant dans un angle de  $2^\circ$ .

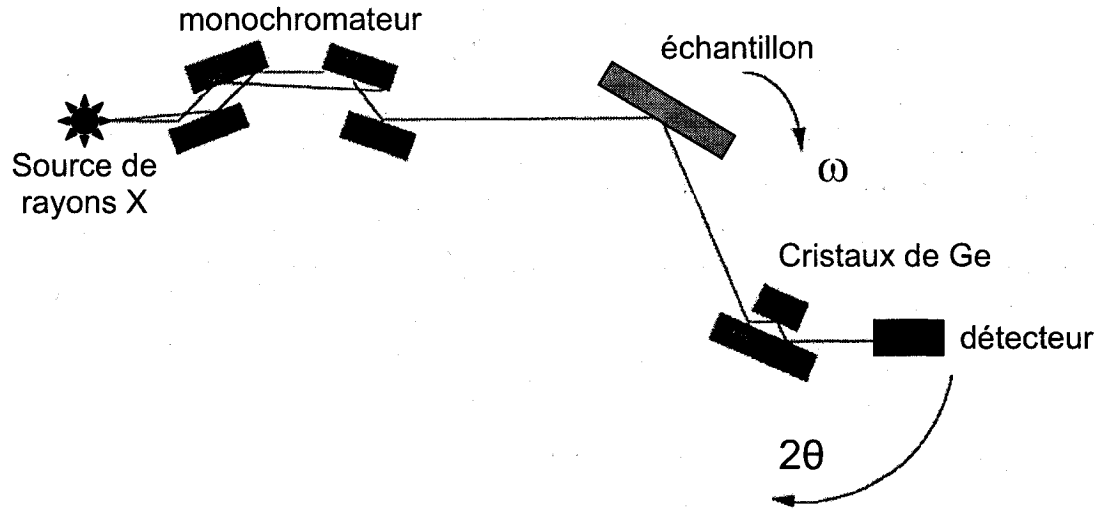


Figure 3-3 : Schéma d'un diffractomètre à haute résolution.

### 3.3.2 : Concepts généraux de diffraction des rayons X

La loi de Bragg, qui décrit la condition à laquelle il y a diffraction, s'écrit

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 3-1$$

où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur des rayons X incidents,  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire des plans  $hkl$  provoquant la diffraction et  $\theta$  est l'angle de Bragg entre le faisceau incident et la surface des plans  $hkl$ . Pour une maille quadratique,  $d_{hkl}$  vaut

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad 3-2$$

En admettant un comportement isotrope, les déformations de la couche contrainte dans les directions perpendiculaire ( $\varepsilon_{\perp}$ ) et parallèle ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) à la surface sont, respectivement :



$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s} = \Delta\phi \tan \phi - \Delta\theta \cot \theta \quad 3-3$$

et

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_s} = -\Delta\phi \cot \phi - \Delta\theta \cot \theta. \quad 3-4$$

$\phi$  est l'angle d'inclinaison des plans qui diffractent par rapport à la surface de l'échantillon et  $\Delta\phi$  est la différence d'inclinaison entre ces mêmes plans dans la couche et dans le substrat (les paramètres de maille de la couche et du substrat étant différents, il n'y a pas linéarité dans ces plans). Le terme  $\Delta\theta$  marque simplement la différence de l'angle de Bragg pour le substrat et la couche s'ils n'ont pas le même paramètre de maille. Les angles  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\Delta\theta$  et  $\Delta\phi$  sont définis à la Figure 3-4 qui illustre le cheminement des rayons X dans l'épichouche et dans le substrat.

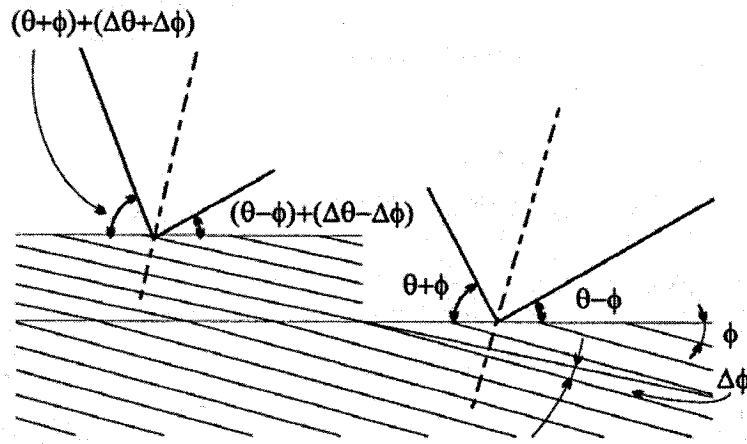


Figure 3-4 : Schéma du parcours des rayons X dans la couche (en haut) et dans le substrat (en bas).<sup>127</sup>

À partir de  $a_{\parallel}$  et  $a_{\perp}$ , il est possible de déterminer le paramètre de maille relaxé  $a_R$  de la couche, c'est-à-dire le paramètre de maille équivalent qu'aurait la couche si elle était non contrainte, avec l'équation

$$a_R = a_{\perp} \left( \frac{1-\nu}{1+\nu} \right) + a_{\parallel} \left( \frac{2\nu}{1+\nu} \right), \quad 3-5$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson moyen de l'épicoche. Dans la plupart des alliages III-V, la composition peut ensuite être estimée par la règle de Vegard, qui suppose un mélange uniforme des composés binaires dont les atomes n'occupent que des sites substitutionnels, et qui prend la forme

$$a_R = a_{AC} + x(a_{BC} - a_{AC}). \quad 3-6$$

C'est-à-dire que le paramètre de maille  $a_R$  équivalent pour l'alliage  $A_xB_{1-x}C$  libre de contrainte (couche relaxée) peut être estimé par une interpolation linéaire entre les paramètres de maille  $a_{AC}$  et  $a_{BC}$  des matériaux binaires AC et BC qui composent cet alliage selon  $x$ , la teneur en AC dans BC. Finalement, on peut déterminer l'état de relaxation  $R$  qui est défini comme

$$R = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_R - a_s}. \quad 3-7$$

Lorsque  $R = 0$ , la couche est parfaitement cohérente ( $a_{\parallel} = a_s$ ), et lorsque  $R = 1$ , la couche est complètement relaxée ( $a_{\parallel} = a_R$ ). Si  $0 < R < 1$ , alors la couche est partiellement relaxée. Le coefficient de relaxation  $R$  n'est toutefois qu'indicatif, car sa valeur est très sensible aux valeurs de  $a_{\parallel}$  et  $a_R$  ( $R$  est quotient de deux soustractions donnant de très faibles valeurs).

### 3.3.3 : Analyse de couches simples

La Figure 3-5 montre une courbe théorique pour les plans 004 d'un échantillon de 250 nm de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  sur un substrat de  $\text{GaAs}(001)$  pour  $x = 0,01$ . Le pic le plus

intense est attribuable au substrat et le second à l'éprouvette. La distance  $\Delta\theta$  entre ces pics est proportionnelle à  $x$  si la couche est cohérente.

Le HR-XRD permet de déterminer de façon très précise l'épaisseur  $t$  d'une couche simple grâce aux franges espacées de  $\Delta\omega$  qui apparaissent sur la courbe de diffraction. Ces franges, dites de Pendellösung, sont créées par un phénomène d'interférence dû à la variation d'indice de réfraction. L'équation simplifiée est

$$t = \frac{\lambda \sin(\theta + \phi)}{\Delta\omega \sin 2\theta} \quad 3-8$$

Les angles doivent être exprimés en radians. Cependant, cette équation ne tient pas compte de tous les effets de diffraction dynamique. La meilleure approche demeure donc de procéder à une simulation de la courbe. Si le parallélisme des interfaces (surface et interface) varie sur l'aire analysée, les franges auront tendance à s'atténuer. Aussi, le premier signe de l'introduction de dislocations ou de la formation de rugosité de surface ou d'interface à l'échelle atomique est-il la perte des franges d'épaisseur. Ces franges sont donc très sensibles aux irrégularités du cristal et leur présence est une indication d'un matériau de grande uniformité.

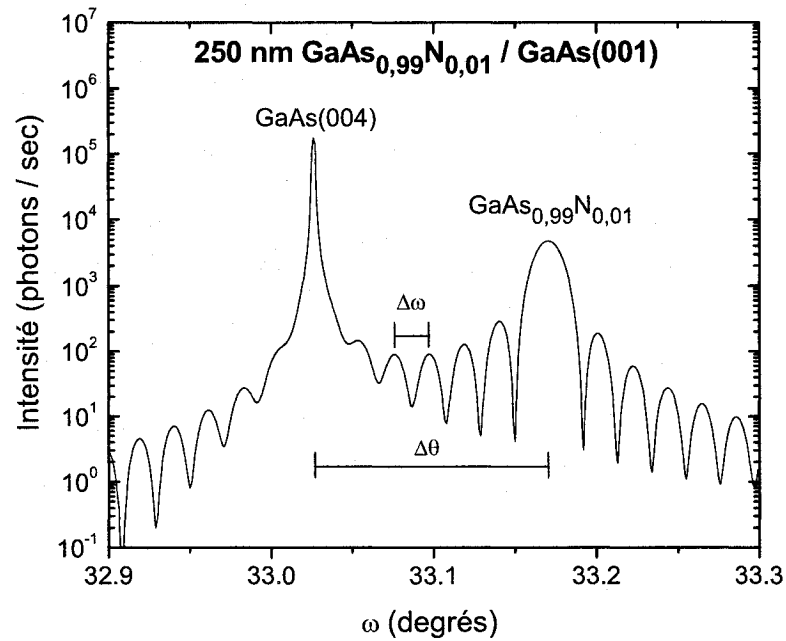


Figure 3-5 : Courbe de diffraction théorique calculée à partir de la théorie dynamique pour une couche de 250 nm de  $\text{GaAs}_{0.99}\text{N}_{0.01}$  sur un substrat de  $\text{GaAs}(001)$ .

### 3.3.4 : Analyse de structures multicouches

La mesure de l'épaisseur dans une structure multicouche périodique demande une approche différente puisque le super-réseau produit une périodicité additionnelle dans la structure. La périodicité du super-réseau produit en effet des pics satellites (Figure 3-6) et, en appliquant la relation écrite ci-dessus à ces pics, on retrouve la période  $\Lambda$  de la multicouche plutôt que l'épaisseur d'une seule couche. Les franges plus rapprochées permettent de déterminer l'épaisseur totale de la structure. Le nombre de franges entre deux pics satellites correspond à  $p - 2$ ,  $p$  étant le nombre de périodes dans la multicouche. Le pic d'épicouche permet dans ce cas de déterminer la composition moyenne  $x_{\text{moy}}$  de l'ensemble de la multicouche. Nous avons deux équations pour décrire une structure bicouche répétée :

$$\Lambda = t_1 + t_2 \quad 3-9$$

et  $t_1 x_1 + t_2 x_2 = x_{\text{moy}} \Lambda \quad 3-10$

pour deux couches de la forme  $A_x B_{1-x} C$  où  $x_1$  et  $x_2$  sont les compositions des couches 1 et 2 et  $t_1$  et  $t_2$  leurs épaisseurs. En combinant ces équations, il est donc possible de déterminer très facilement  $t_2$  et  $t_1$  si on connaît la composition individuelle des couches. Si  $x_1$  et  $x_2$  sont inconnus, alors on doit d'abord évaluer  $t_1$  et  $t_2$  pour déterminer la composition de chacune des couches. En principe, on peut retrouver simultanément les quatre inconnues en comparant les courbes de diffraction avec la simulation, car l'intensité des pics dépend des facteurs de structure atomiques. Mais en pratique, il est plus simple et plus précis d'avoir recours à une autre technique comme la microscopie électronique en transmission pour mesurer l'épaisseur de chacune des couches.

Bien qu'on puisse difficilement extraire la structure d'un échantillon plus complexe à partir de la courbe de diffraction expérimentale, il est possible de calculer la courbe d'une structure proposée et de la faire concorder avec la courbe expérimentale. En effet, les semi-conducteurs étant presque parfaits d'un point de vue cristallographique, les courbes de diffraction peuvent être modélisées avec beaucoup de précision selon le formalisme de Takagi<sup>128</sup> et Taupin.<sup>129</sup> Cette méthode fait appel à un modèle dynamique afin de bien prédire les intensités, et ce particulièrement au voisinage du pic de substrat. Fewster a publié plusieurs excellentes revues du travail effectué sur la diffraction des structures de faibles dimensions<sup>130-132</sup> et ces synthèses donnent un portrait général plus complet des possibilités qu'offre la technique.

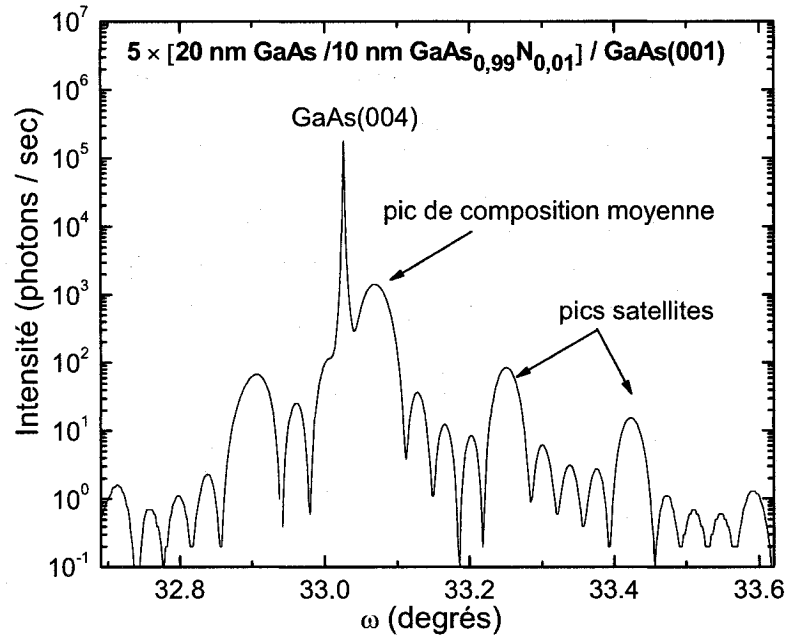


Figure 3-6 : Courbe de diffraction théorique de la réflexion des plans (004) d'une structure  $5 \times [20 \text{ nm GaAs} / 10 \text{ nm GaAs}_{0.99}\text{N}_{0.01}]$  sur GaAs(001), avec radiation  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ .

### 3.3.5 : Cartographie de l'espace réciproque

Le réseau réciproque pour une combinaison typique couche-substrat est montré à la Figure 3-7. Dans cette figure, la surface du substrat est (001) et la section du réseau réciproque contenant les vecteurs [001] et [110] est illustrée. On assume ici que la maille élémentaire de la couche est plus petite que celle du substrat, comme pour le système GaAsN/GaAs. Pour une structure parfaitement contrainte, la couche adopte une maille quadratique pour s'adapter au paramètre de maille du substrat dans les directions [110], parallèles à la surface du substrat. La Figure 3-7a illustre le réseau réciproque dans cette situation. Puisque  $a_{\parallel} = a_s$ , l'espacement horizontal (dans la direction [110]) entre les points du réseau réciproque attribuables à l'épicoche est égal à l'espacement des points attribuables au substrat. Par contre,  $a_{\perp} < a_s$  et cela se traduit dans le réseau réciproque par un espacement accru des points de l'épicoche dans la direction [001], normale au

plan de croissance. Dans une couche de même composition pleinement relaxée, la maille est cubique et un réseau de dislocations de désaccord paramétrique est présent à l'interface. Dans le réseau réciproque, on identifie donc deux sous-réseaux indépendants et centrés à l'origine correspondant au substrat et à l'épicoche (Figure 3-7b). Les contraintes étant nulles, les points de la couche se rapprochent de ceux du substrat selon la direction  $[001]$ , mais s'éloignent selon la direction  $[110]$ .

Les cartographies sont obtenues par une combinaison de balayages en  $\omega$  et en  $\omega/2\theta$ . Dans un balayage  $\omega$ , le détecteur reste immobile, ce qui correspond donc à un balayage le long d'un arc de cercle centré à l'origine du réseau réciproque. Dans un balayage  $\omega/2\theta$ , le détecteur est déplacé au double de la vitesse de rotation de l'échantillon. Ceci est équivalent à balayer le réseau réciproque radialement en s'éloignant de l'origine. Si plusieurs mesures  $\omega/2\theta$  sont faites en décalant légèrement  $\omega$  à chaque fois, on peut alors balayer une surface dans l'espace réciproque et obtenir une cartographie montrant les pics sous forme de courbes d'isointensité. Ces cartographies sont faites avec un faisceau de faible divergence et un détecteur de faible ouverture angulaire (mode triple-axe).

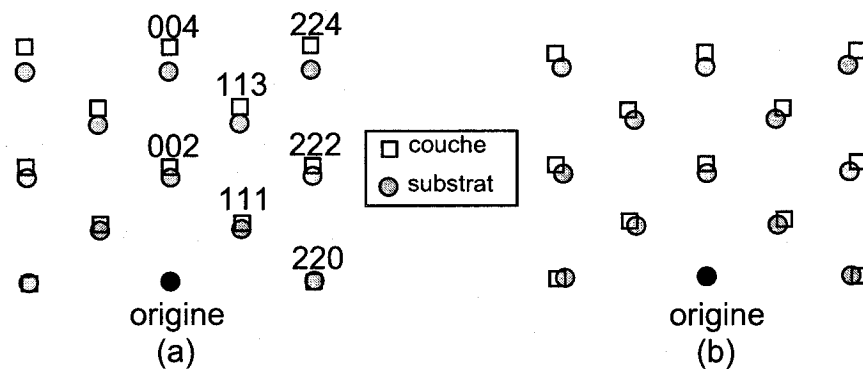


Figure 3-7 : Réseaux réciproques d'un substrat et d'une épicoche pour lesquels  $a_R < a_s$ . La configuration des points résultant de l'épicoche change selon qu'elle soit cohérente (a) ou pleinement relaxée (b).

Une telle cartographie est montrée à la Figure 3-8 pour un système GaAsN/GaAs sur les plans 224. Dans ce cas, l'épicoche a un paramètre de maille inférieur à celui du substrat. L'échelle verticale représente la direction perpendiculaire à la surface du substrat et l'échelle horizontale la direction parallèle. L'alignement parfait des pics selon la verticale implique que la couche est parfaitement contrainte et que le paramètre  $a_{||}$  de la couche adopte le paramètre de maille du substrat. Les directions des mesures en  $\omega$  et en  $\omega-2\theta$  sont également illustrées.

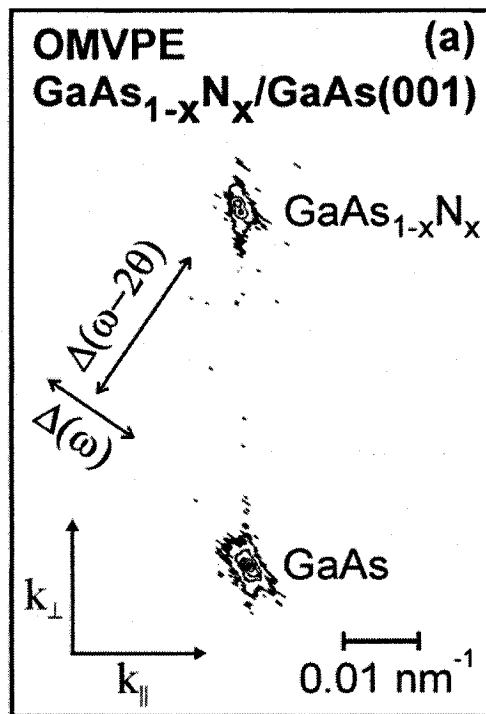


Figure 3-8 : Mesure typique d'une cartographie de l'espace réciproque, faite ici sur les plans (224) pour une structure cohérente de  $\text{GaAs}_{0.963}\text{N}_{0.037}/\text{GaAs}$ .



### **3.4 : Microscopie électronique en transmission**

#### **3.4.1 : Survol de la technique**

Les livres de Willams et Carter<sup>133</sup>, Loretto et Smallman<sup>134</sup>, et Edington<sup>135</sup> sont tous d'excellents ouvrages généraux sur le TEM où tous les concepts s'y rattachant sont décrits et expliqués en détail. Nous ne ferons ici qu'un bref rappel du fonctionnement d'un TEM et de l'origine du contraste obtenu en imagerie.

Un microscope électronique en transmission est constitué d'une source d'électrons et d'une série de lentilles convergentes entre lesquelles on peut insérer des diaphragmes au besoin. Selon l'excitation des lentilles et le trajet des faisceaux, il est possible de projeter sur l'écran phosphorescent (ou sur une plaque photographique ou CCD) une image de l'échantillon ou le cliché de diffraction.<sup>133</sup> Le TEM est donc à la fois un puissant diffractomètre et un microscope permettant l'imagerie à des résolutions atomiques. En fait, les modes de diffraction et d'imagerie sont intimement reliés car les contrastes que l'on observe sur l'image de l'échantillon sont dus à des phénomènes de diffraction qui diminuent l'intensité du faisceau d'électrons là où la condition de Bragg est respectée. L'imagerie en microscopie électronique en transmission permet de juger directement de la qualité des interfaces (abruptes, rugueuses, diffuses, etc.) et d'identifier la nature et la localisation des défauts cristallins.<sup>136</sup>

Les interactions électrons-matières qui se produisent dans l'échantillon représentent aussi des sources d'information très riches. En effet, l'excitation des atomes dans l'échantillon produisent des rayons X caractéristiques qui permettent, par spectroscopie, d'identifier et de quantifier les éléments en présence. En analysant les pertes d'énergie des électrons transmis, il est aussi possible de déceler ces interactions à la source et d'obtenir un signal complémentaire à celui des rayons X. La spectroscopie par perte d'énergie des électrons permet elle aussi l'analyse chimique. Dans le cas du GaAsN, par contre, l'analyse chimique ne serait que très difficilement réalisable car la

teneur en azote est très basse et les électrons n'interagissent que très faiblement avec les éléments légers. L'usage du TEM dans le cadre de ce projet s'est donc limité à l'imagerie et à la diffraction. L'appareil utilisé était un Philips CM30 équipé d'une source d'électron en LaB<sub>6</sub> opérée à 300 kV.

Il existe deux principales théories pour expliquer les contrastes observés en TEM : la théorie cinématique et la théorie dynamique. Ces deux théories ne considèrent que l'interaction entre deux faisceaux : le faisceau transmis et un des faisceaux diffractés. Pour bien interpréter les contrastes que l'on voit expérimentalement, il faut donc positionner l'échantillon de sorte que seulement deux faisceaux soient intenses. La théorie cinématique, plus simpliste, suppose de plus que le faisceau diffracté est suffisamment faible par rapport au faisceau transmis pour négliger une seconde diffraction sur d'autres plans. Cette théorie s'applique bien si l'écart à la loi de Bragg ( $s_g$ ) est grand ou si l'échantillon est très mince (généralement moins de 10 nm). L'amplitude  $\phi_g$  du faisceau diffracté pour le cas d'une amplitude incidente  $\phi_0 = 1$  est

$$\phi_g = \left( \frac{\pi i}{\xi_g} \right) \int_0^{t_f} \exp[-2\pi i(s_g z)] dz \quad 3-11$$

où  $\xi_g$  est la distance d'extinction et  $t_f$  l'épaisseur de la lame mince. Cette théorie suppose que  $s_g$  demeure constant avec  $z$  (la profondeur dans la lame). Si une imperfection cristalline est présente dans le cristal,  $s_g$  variera localement et un paramètre supplémentaire ( $g \cdot R$ ) s'ajoute à l'équation précédente qui devient alors

$$\phi_g = \left( \frac{\pi i}{\xi_g} \right) \int_0^{t_f} \exp[-2\pi i(s_g z + g \cdot R)] dz \quad 3-12$$

$R$  est le vecteur de déplacement du cristal dû à l'introduction du défaut relativement au cristal parfait, et  $g$  est le vecteur de diffraction (la normale aux plans qui cause la diffraction). La théorie dynamique tient compte du fait que le faisceau diffracté peut

subir des diffractions multiples. Ce modèle est donc important si on travaille à  $s_g = 0$  car c'est sous ces conditions que la diffraction est la plus probable. Les amplitudes des faisceaux transmis ( $\phi_0$ ) et diffracté ( $\phi_g$ ) sont donc couplées (*i.e.* l'amplitude du faisceau direct dépend en tout temps de l'amplitude du faisceau diffracté) :

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \left( \frac{\pi i \phi_0}{\xi_0} \right) + (\pi i \phi_g) \exp(2\pi i s_g z) \quad 3-13$$

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \left( \frac{\pi i \phi_g}{\xi_0} \right) + (\pi i \phi_0) \exp(-2\pi i s_g z). \quad 3-14$$

Le contraste dû à des imperfections peut être inclus de la même façon que pour la théorie cinématique, en ajoutant un facteur de phase supplémentaire  $2\pi g \cdot R$ . Le traitement des équations est cependant différent si le défaut est linéaire (dislocation) ou plan (faute d'empilement). En effet, un défaut plan est caractérisé par une discontinuité  $R$  au plan de la faute plutôt que par un déplacement variant continuellement à mesure que l'on s'éloigne du défaut.<sup>134</sup>

### 3.4.2 : Préparation d'échantillons en vue transversale pour le TEM

Puisqu'une mesure en XRD est plus simple à obtenir et nécessite beaucoup moins de préparation, c'est plutôt ce type de mesure qui se fait de façon routinière sur tous les échantillons. Seuls certains échantillons choisis pour leur qualité ou une caractéristique particulière seront préparés en lames minces et observés en TEM, car ce procédé est très long et délicat.

L'observation de couches minces et de structures multicouches au microscope électronique en transmission nécessite de préparer des lames minces offrant une vue transversale de l'échantillon. La technique de préparation comporte plusieurs étapes illustrées à la Figure 3-9. Premièrement, deux morceaux de l'échantillon à observer et quatre morceaux de silicium de dimensions semblables sont clivés et collés les uns sur

les autres avec une résine époxy pour former une structure en sandwich (étape 1). Les morceaux d'intérêt sont disposés de façon à ce que les couches à étudier soient placées face-à-face au centre du sandwich. Une carotte est ensuite extraite de ce sandwich (lignes pointillées à l'étape 1) à l'aide d'une perceuse ultrasonique. Cette carotte est par la suite insérée et collée dans un tube de laiton ayant un diamètre externe de 3mm (étape 2). Le laiton permettra de manipuler l'échantillon sans l'abîmer, car une fois aminci, la fragilité des semi-conducteurs rend l'échantillon très cassant. Un disque d'une épaisseur de 600  $\mu\text{m}$ , coupé à même ce cylindre (étape 3), subit ensuite un polissage mécanique des deux côtés pour l'amincir jusqu'à 70 nm (étape 4). Le disque est ensuite aminci davantage d'un côté à l'aide d'un profilomètre mécanique qui forme une cuvette en son centre (étape 5). Puis, le perçage final est réalisé sur le côté opposé avec un système de polissage ionique de précision utilisant un faisceau d'ions d'argon incidents à  $4^\circ$  (étape 6). En bordure du trou, l'épaisseur est suffisamment faible ( $< 250 \text{ nm}$ ) pour que l'échantillon soit transparent au faisceau d'électrons.

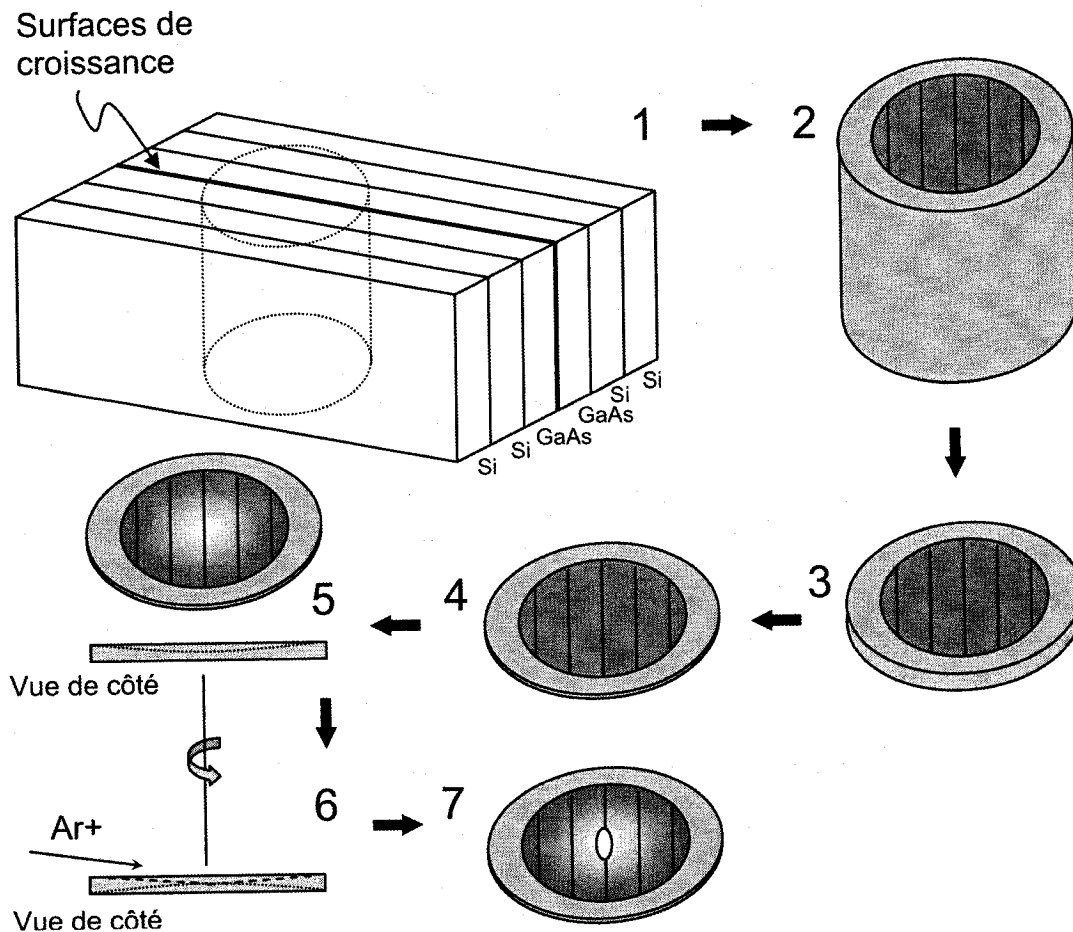


Figure 3-9: Préparation d'une lame mince pour TEM en vue transversale.

### 3.5 : Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse des ions secondaires utilise un faisceau d'ions primaires pour pulvériser la surface d'un échantillon et un spectromètre de masse pour analyser les atomes et molécules éjectés. On utilise généralement des ions Cs<sup>+</sup> ou O<sub>2</sub><sup>+</sup> accélérés entre 0,5 et 15 keV pour bombarder la surface, mais les ions O<sup>-</sup>, Ga<sup>+</sup> et Ar<sup>+</sup> sont aussi parfois utilisés. À titre d'exemple, on utilise le plus souvent les ions Cs<sup>+</sup> pour les semi-conducteurs III-V et Cs<sup>+</sup> ou O<sub>2</sub><sup>+</sup> pour le silicium. Les Cs<sup>+</sup> augmentent le rendement d'ions secondaires négatifs, tandis que les O<sub>2</sub><sup>+</sup> augmentent celui des ions

secondaires positifs. Un faisceau de  $\text{Ga}^+$  permet le SIMS statique pour l'analyse de surface car sa plus faible masse atomique endommage moins la surface. On différencie le SIMS statique, qui consomme aussi peu qu'un dixième de monocouche atomique, du SIMS dynamique pour lequel la pulvérisation plus agressive permet d'établir un profil de composition en maintenant une analyse continue. L'échelle de profondeur est déterminée par des mesures de profilométrie sur le cratère laissé par le faisceau ionique après la mesure SIMS. La précision dépend de celles des autres techniques utilisées pour la conception et la caractérisation des échantillons étalons, mais elle est globalement de l'ordre de 10% et les mesures sont reproductibles en général à moins de 2% près. En mode dynamique, le SIMS permet l'analyse entre quelques dizaines de ppb et quelques pourcents, soit plus de 6 ordres de grandeurs dans un même échantillon ! La limite de résolution spatiale dépend du diamètre du faisceau qui peut varier entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ .

Une mesure typique inclue une première analyse de l'étalon, la mesure de l'échantillon, puis une seconde mesure de l'étalon. Quand au détecteur, il peut prendre trois formes :

- Quadripôle : pour SIMS statique ou dynamique, il permet d'analyser un élément à la fois et s'avère idéal pour l'analyse des semi-conducteurs ;
- Temps de vol (TOF, *time of flight*) : dédié à l'analyse de surface, analyse tous les éléments en même temps et permet de préserver les molécules organiques ;
- Prisme Magnétique : analyse de plusieurs éléments en même temps. Pour semi-conducteurs ou analyses géologiques.

En TOF-SIMS, la quantification et l'acquisition de profils de composition sont plus difficiles, mais cette technique offre l'avantage d'être sensible à des espèces moléculaires et permet de distinguer des espèces de masses identiques. L'appareil utilisé pour l'analyse du GaAsN était plutôt un Cameca IMS-4F avec un faisceau incident

d'ions  $\text{Cs}^+$  accélérés à 10 kV. Le signal provenant du  $^{14}\text{N}^{69}\text{Ga}^-$  a été retenu pour l'analyse afin de minimiser l'interférence avec des ions de masse équivalente et le détecteur utilisé était un quadripôle. Les échantillons étalons de GaAsN ont quant à eux été préparés par implantation ionique. Les analyses SIMS ont été faites par M. Stéphane Guillon dans les laboratoires de Nortel (par la suite rachetés par Bookham Technology) à Ottawa. Pour plus de détails sur la technique SIMS, le lecteur peut se référer au livre intitulé *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends*.<sup>137</sup>

### **3.6 : Spectroscopie de dispersion Brillouin:**

Les phonons acoustiques sont intimement liés aux propriétés élastiques des solides. C'est pourquoi les constantes d'élasticité des matériaux massifs sont souvent déterminées à partir de mesures ultrasoniques. Pour des structures épitaxiales, cependant, la spectroscopie de dispersion Brillouin est couramment utilisée. Cette technique exploite la diffusion de la lumière pour caractériser les propriétés des ondes acoustiques de surface (SAW : *surface acoustic waves*) des matériaux massifs ou sous forme de couches minces. Pour les matériaux opaques, les mesures se concentrent sur les ondes acoustiques de surface, d'où l'appellation de spectroscopie Brillouin de surface (SBS : *surface Brillouin spectroscopy*). La SBS offre certains avantages par rapport aux techniques ultrasons. Premièrement, la faible pénétration de la lumière dans un matériau opaque prévient toute contribution provenant du substrat. Aussi, aucun contact mécanique n'est nécessaire et il n'y a donc aucun risque d'endommager l'échantillon.

Le signal analysé en SBS est en fait la variation de la fréquence de la lumière dispersée (diffusée). Cette variation ( $\Delta f$ ) est proportionnelle à la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans le matériau ( $V_{\text{SAW}}$ ). Ce phénomène a lieu à la surface du matériau, et non pas profondément dans ce dernier. Les phonons présents à la surface de l'échantillon se déplacent en équilibre thermique avec de très petites amplitudes. Il s'ensuit la formation d'ondulations à la surface qui causent la diffraction de la lumière

incidente. Puisque les ondulations se déplacent, la surface diffuse la lumière avec un effet Doppler qui provoque un déphasage de la fréquence chez les photons diffusés par rapport aux photons incidents. Lorsqu'on considère les photons rétrodiffusés,  $V_{\text{SAW}}$  peut être exprimé comme

$$V_{\text{SAW}} = \lambda_0 \Delta f / (2 \sin \psi) . \quad 3-15$$

$\lambda_0$  est la longueur d'onde incidente et  $\psi$  l'angle d'incidence par rapport à la normale. La Figure 3-10 schématise cette interaction. On reconnaît  $k_i$  et  $k_s$ , qui représentent les vecteurs d'onde du faisceau incident et du faisceau diffusé, et  $k_{//}$ , le vecteur d'onde de propagation des ondulations de surface. Pour une lecture plus approfondie sur la dispersion Brillouin, le lecteur peut se référer au texte de Beghi *et al.*<sup>138</sup>

La caractérisation des échantillons de GaAsN par spectroscopie de Brillouin a été réalisée par le Dr. R.J. Jiménez Riobóo à l'*Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid* en Espagne. La source de lumière utilisée était un laser à ions  $\text{Ar}^+$  de type 2060 Beamlok Spectra Physics émettant à 514,5 nm. La lumière diffusée est ensuite collectée par une série de lentilles, puis analysée à l'aide d'un interféromètre Fabry-Pérot. Un schéma du montage est présenté à la Figure 3-11.



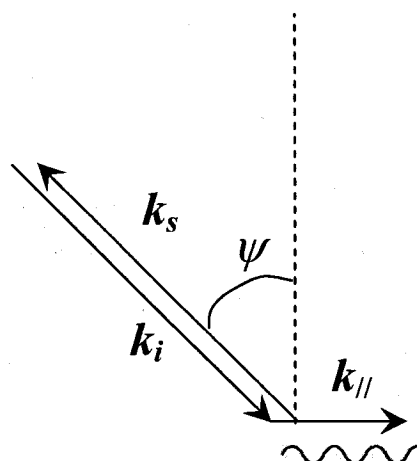


Figure 3-10 : Représentation graphique de l'interaction entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon lors d'une mesure de spectroscopie Brillouin de surface.

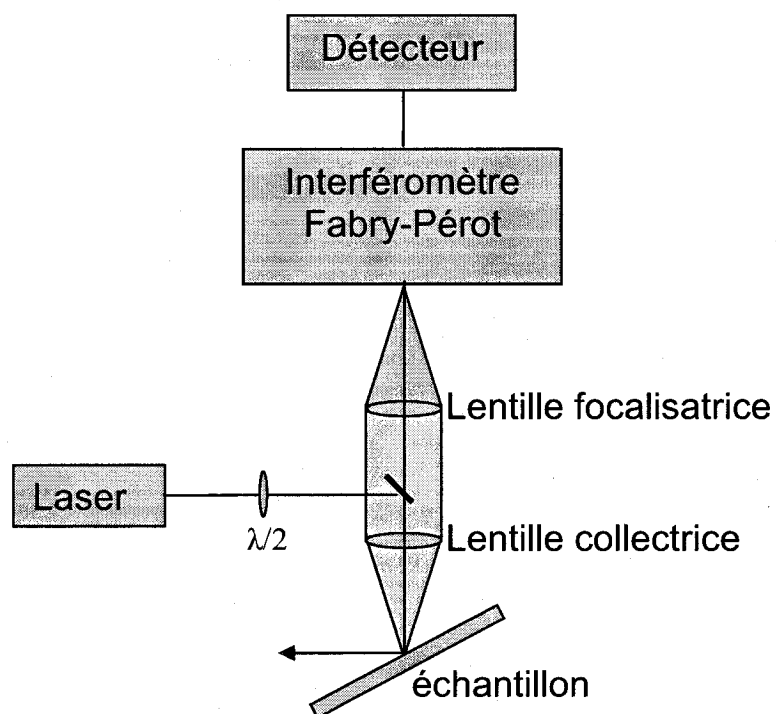


Figure 3-11 : Schéma du montage utilisé pour la spectroscopie Brillouin de surface.

### 3.7 : Analyses par faisceaux d'ions

Les interactions ions-matière donnent lieu à différents phénomènes qui produisent une grande variété de signaux permettant de caractériser les échantillons soumis à un bombardement ionique. Le SIMS, décrit précédemment, n'est que l'une des façons d'exploiter ces interactions. Dans le cadre de cette thèse, trois autres techniques d'analyse par faisceaux ioniques ont été utilisées à différentes fins, soient la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS, *Rutherford backscattering spectrometry*), l'analyse de réaction nucléaire (NRA, *nuclear reaction analysis*) et l'analyse de recul élastique (ERD, *elastic recoil detection*). Elles permettent entre autre de déterminer l'épaisseur des couches et leur composition, de même que la qualité cristalline et la position qu'occupent les atomes dans le réseau cristallin en mode canalisation. Les mesures ont été réalisées par le Dr. Peng Wei au Laboratoire de faisceaux d'ions de l'Université de Montréal en utilisant les accélérateurs Tandetron 1,7 MV et Tandem 6 MV.

Les prochaines sections présenteront un bref survol des mécanismes sous-jacents à ces techniques et des conditions expérimentales utilisées pour analyser les échantillons de (In)GaAsN. Le lecteur intéressé à en apprendre davantage sur le RBS et le NRA peut consulter le texte de Sie<sup>139</sup> ou l'ouvrage de Tesmer et Nastasi.<sup>140</sup> Quant à eux, les articles de Kim *et al.*,<sup>141,142</sup> de Terreault *et al.*<sup>143</sup> et de L'écuyer *et al.*,<sup>144</sup> résument bien le fonctionnement du ERD.

#### 3.7.1 : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et analyse de réactions nucléaires

Le RBS et le NRA utilisent des ions très énergétiques (de quelques centaines de keV à quelques MeV) provenant d'un accélérateur. Les collisions avec l'échantillon sont peu destructives en surface si l'énergie du faisceau est adéquatement jaugée et si la dose utilisée est suffisamment faible. Les énergies impliquées rendent aussi ces techniques insensibles aux types de liaisons chimiques, mais permettent d'établir un profil de

concentration jusqu'à des profondeurs pouvant dépasser le micromètre. Ces techniques ne nécessitent pas d'échantillon étalon ni de calibration spécifique pour l'analyse quantitative.

Le RBS utilise généralement un faisceau de  $\text{He}^+$  entre 1 et 4 MeV avec un faible courant – de l'ordre de quelques nanoampères – pour minimiser les dommages causés à l'échantillon. Le signal analysé est le nombre de particules rétrodiffusées en fonction de l'énergie. La distribution d'énergie et le rendement de rétrodiffusion contiennent l'information nécessaire pour déterminer la nature, la distribution et la concentration de l'espèce ciblée. Plus sensible aux éléments lourds, cette technique offre un seuil de détection d'environ 0,1%. Le RBS convient notamment très bien pour quantifier la teneur en indium dans le InGaAs(N), tel qu'illustré à la Figure 3-12, car la masse atomique de l'In se démarque de celles de As et de Ga.

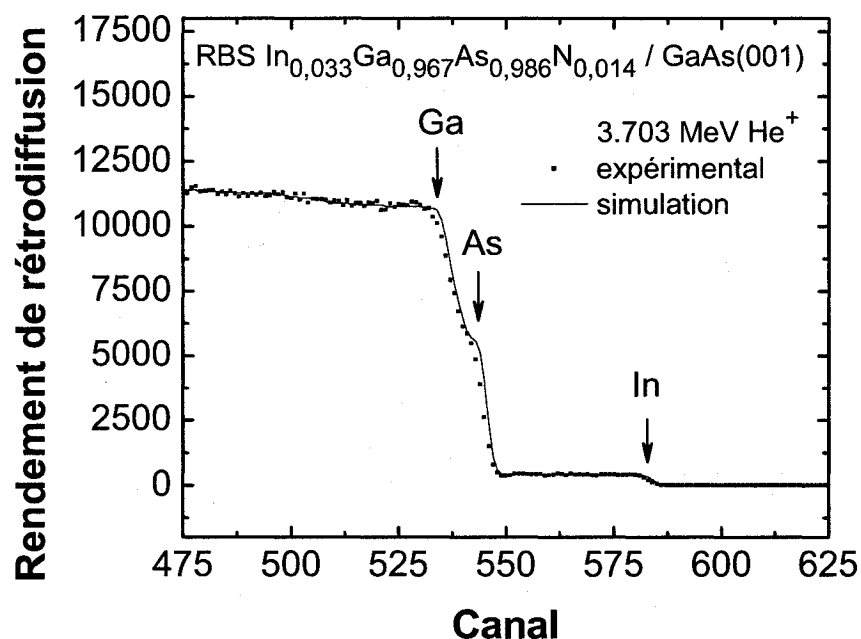


Figure 3-12 : Courbes RBS d'un échantillon d' $\text{In}_{0,033}\text{Ga}_{0,967}\text{As}_{0,986}\text{N}_{0,014}$ .

Lorsque l'échantillon est monocristallin, le taux de rétrodiffusion sera réduit significativement si le faisceau est aligné avec l'une des principales directions

cristallographiques. C'est ce que l'on nomme l'effet de canalisation. Ce phénomène peut être exploité pour sonder la qualité cristalline d'un matériau, car un désordre des atomes (occupation de sites interstitiels par exemple) aura pour effet de rehausser le taux de rétrodiffusion des ions canalisés. À titre d'exemple, l'analyse des structures GaAsN/GaAs par RBS a été menée en mode canalisation en utilisant des ions  $\text{He}^+$  de 2 MeV avec un courant de 3 nA. Le détecteur était positionné à  $170^\circ$  par rapport à la direction du faisceau incident.

Un mode particulier, appelé non-RBS (car le calcul de section efficace de Rutherford ne s'applique plus), permet aussi de caractériser la concentration de certains éléments légers dans une matrice lourde, comme le carbone dans le GaAsN. Pour cette application, l'énergie des ions incidents est augmentée de sorte à atteindre une résonance permettant d'augmenter de façon considérable la section efficace de rétrodiffusion. Pour le carbone, la résonance se situe à une énergie de 4,266 MeV à un angle de rétrodiffusion de  $165^\circ$ . Sous ces conditions, la section efficace de rétrodiffusion est 128 fois supérieure à celle de la section efficace de Rutherford. Cette technique ne peut cependant pas s'appliquer pour l'analyse de l'azote car il n'existe pas de forte résonance pour cet élément.

Il est aussi possible de faire du HIRBS (*heavy ion* RBS) en utilisant des ions plus lourds, comme  $\text{O}^{3+}$ , pour obtenir une meilleure résolution de masse. Il est alors plus facile de séparer les signaux provenant de deux éléments dont le numéro atomique est similaire. Cette technique permet, par exemple, d'avoir des indications sur la stœchiométrie du GaAsN car il est ainsi plus facile de discerner les signaux de rétrodiffusion provenant des atomes de Ga et d'As. Ces analyses ont été faites avec un faisceau de  $\text{O}^{3+}$  à 5 MeV.

Si l'énergie du faisceau est suffisamment élevée, les ions peuvent interagir avec les noyaux atomiques de la cible. Une certaine classe de réactions nucléaires, connue comme étant résonnantes, voit sa section efficace augmenter de façon radicale sur une

faible plage d'énergie du faisceau incident (largeur de résonnance). La résonnance est chose commune pour les réactions induites par des protons ou des particules  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) sur des noyaux légers (jusqu'à  $Z \approx 30$ ). Elle est donc plus appropriée que le RBS pour caractériser la faible teneur en azote dans le GaAsN, par exemple. La résonnance correspond aux niveaux d'énergie élevée discrets et elle a lieu à des énergies caractéristiques pour chaque élément. C'est cette particularité qui est exploitée en NRA. Le signal détecté est celui des rayons gamma ou des particules (généralement des protons) réémis après la réaction et dont on a la certitude sur la provenance.

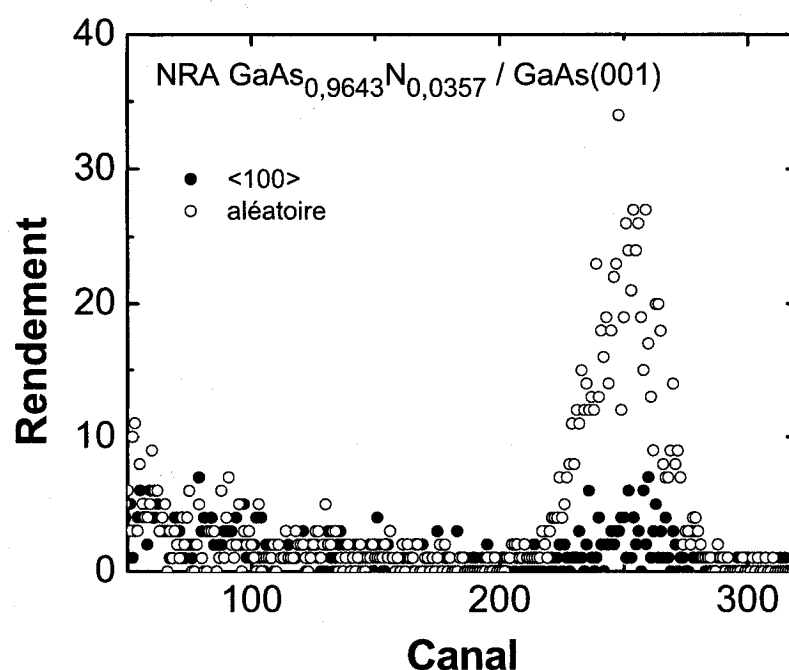


Figure 3-13 : Analyses de réaction nucléaires sur un échantillon de  $\text{GaAs}_{0,9643}\text{N}_{0,0357}$  dans une direction aléatoire et en mode canalisation dans la direction  $\langle 100 \rangle$ .

Pour l'analyse du GaAsN, la réaction endothermique  $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$  a été sélectionnée. Celle-ci est résonnante pour un faisceau de  $\text{He}^{2+}$  à 3,72 MeV et produit des protons ( $p$ ) de 1,23 MeV. Six feuillets de Mylar<sup>TM</sup> ayant chacun 2,54  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été placés devant le détecteur pour stopper les particules  $\alpha$  diffusées de façon élastique.

Le détecteur était lui-même placé à  $135^\circ$  par rapport à la direction du faisceau et le courant utilisé était de 20 nA. Ces réglages permettent d'établir des statistiques significatives tout en minimisant le dommage causé à l'échantillon. Pour la détection de N en mode canalisation, l'échantillon a d'abord été aligné selon l'axe [001] en utilisant un faisceau de  $\text{He}^+$  à 2 MeV sans Mylar<sup>TM</sup> devant le détecteur. La Figure 3-13 montre un exemple de mesures en NRA sur un échantillon de  $\text{GaAs}_{0,09643}\text{N}_{0,0357}$  dans une direction aléatoire et en mode canalisation dans la direction  $\langle 100 \rangle$ .

### 3.7.2 : Analyse de recul élastique par temps de vol

Une autre technique, l'analyse de recul élastique par temps de vol (ERD-TOF) est particulièrement bien adaptée pour fournir un profil de composition en profondeur pour des éléments légers dans une matrice constituée d'éléments plus lourds. Le principe est de bombarder l'échantillon avec des ions lourds de très haute énergie (10-50 MeV) pour projeter par recul élastique les éléments légers hors de l'échantillon. C'est en mesurant simultanément l'énergie d'une particule expulsée et le temps qui lui est nécessaire pour parcourir la distance entre deux détecteurs que l'on peut déterminer sa masse et l'identifier. Les données brutes consistent en un nuage de points (temps de vol vs énergie de la particule) dans lequel se dessinent des courbes propres à chaque espèce. En isolant l'une de ces courbes et en comptabilisant les points qui la forment en fonction de l'énergie, on se trouve à générer un profil de composition en fonction de la profondeur, car l'énergie des particules est proportionnelle à la profondeur de laquelle elles émergent.

Des mesures quantitatives de la teneur en hydrogène résiduel dans  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ont été menées en utilisant un faisceau de  $\text{Cu}^{9+}$  à 50 MeV. Le détecteur était placé à  $30^\circ$  par rapport au faisceau. Ce dernier comprend un premier détecteur, un feuillet de carbone de  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , situé à une distance de 12,5 cm de l'échantillon. Sa fonction est de détecter le passage des espèces, sans toutefois les stopper, en générant des électrons secondaires qui, une fois collectés, donnent le premier signal de temps. Le second détecteur, situé 62 cm plus loin, mesure à la fois l'énergie et le second signal de temps de vol.

## **CHAPITRE 4 : Étude de la cinétique de croissance épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ / $\text{GaAs}(001)$**

La cinétique de croissance et d'incorporation sont des mécanismes très importants en OMVPE car le procédé en est un hors-équilibre, c'est-à-dire que les réactions de surface et la composition du solide sont justement limitées par des étapes cinétiques plutôt que par l'équilibre thermodynamique. Afin de mieux comprendre l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés et la qualité des épicouches de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , une étude exhaustive a été réalisée sur une vaste plage de conditions expérimentales. Les résultats ont permis de mieux cibler les variables clés et de dresser une liste de recommandations pour améliorer le dépôt. Ce travail est résumé dans l'article présenté ci-après, qui a été soumis pour publication dans le *Journal of Crystal Growth*.

**Article 1 : GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> on GaAs(001) Nitrogen Incorporation  
Kinetics from Trimethylgallium, Tertiarybutylarsine, and  
1,1-Dimethylhydrazine Organometallic Vapor Phase Epitaxy**

J.-N. Beaudry, R.A. Masut, and P. Desjardins

*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces,  
Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 607,  
Station Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3A7 Canada*

Article soumis pour publication dans le  
*Journal of Crystal Growth*

Soumis le 14 décembre 2006



## Contribution de chacun des auteurs

L'article « GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> on GaAs(001) Nitrogen Incorporation Kinetics from Trimethylgallium, Tertiarybutylarsine, and 1,1-Dimethylhydrazine Organometallic Vapor Phase Epitaxy » de J.-N. Beaudry, R.A. Masut et P. Desjardins a été soumis pour publication dans le *Journal of Crystal Growth*. L'auteur principal a fait la recherche bibliographique, procédé à l'interprétation des résultats, et rédigé l'article. D'un point de vue expérimental, il a aussi effectué la croissance épitaxiale des échantillons et la caractérisation structurale de ceux-ci. Les professeurs Patrick Desjardins et Remo A. Masut, respectivement les directeur et codirecteur de recherche, ont participé à l'analyse des données en plus de superviser l'auteur principal durant les travaux expérimentaux et la rédaction de l'article. L'auteur tient aussi à souligner l'apport de M. Stéphane Guillon pour les analyses de spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS).

## 4.1 : Résumé de l'article

**Cinétique d'incorporation de l'azote durant l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques du GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> sur du GaAs(001) en utilisant du triméthylgallium, du terbutylarsine et du 1,1-diméthylhydrazine.**

Des couches de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ont été déposées entre 500 et 650 °C sur du GaAs(001) pour étudier l'incorporation d'azote durant l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques à partir de triméthylgallium, de terbutylarsine et de 1,1-diméthylhydrazine (DMHy). L'établissement d'un profil de composition par spectroscopie de masse des ions secondaires indique que les concentrations de N sont uniformes sur toute l'épaisseur de l'épiscouche, et ce pour des valeurs de  $x$  allant jusqu'à 0,0375. Des tentatives pour atteindre des teneurs plus élevées se sont soldées par une séparation de phase et une chute brutale du taux de croissance due à la passivation des sites d'incorporation par le DMHy. Pour une température de croissance  $T_s$  donnée, le ratio  $x/(1-x)$  peut être relié à  $X_V/(1-X_V)$ , où  $X_V$  est le ratio du flux de DMHy par rapport au flux total des précurseurs d'éléments V, par une simple loi puissance du type

$x/(1-x) = 10^{-4}[X_V/(1-X_V)]^B$ . Entre 500 and 550 °C, l'exposant  $A$  vaut de 2,5 à 2,6, mais il grimpe à 3,7 pour  $T_s = 600$  °C, ce qui indique une faible efficacité d'incorporation de l'azote à haute température. L'exposant  $B$ , cependant, est plus grand à 600 °C ( $B \approx 1.9$ ) qu'à 500 ou 550 °C ( $B \approx 1.2$ ), ce qui démontre que  $x$  augmente à un taux plus rapide par rapport à  $X_V$  quand  $T_s$  est grand. Ceci fait que la plage de température comprise entre 550 et 600 °C apparaît plus attrayante pour la croissance de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  avec une teneur élevée en azote que ce qui avait été rapporté initialement. Nos résultats indiquent aussi que le DMHy affecte significativement la cinétique d'incorporation de Ga, tel que mis en évidence par la relation complexe entre le flux de DMHy, la température et le taux de croissance. Par exemple, le DMHy stabilise le régime de croissance limité par la cinétique jusqu'à 575 °C, où le taux de croissance de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  peut excéder celui observé pour GaAs. À 600 °C, par contre, le taux de croissance de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  diminue systématiquement lorsque de l'azote est incorporé.

#### 4.2 : Abstract

$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers were grown on GaAs(001) by organometallic vapor-phase epitaxy at temperatures  $T_s = 500\text{--}650$  °C from trimethylgallium, tertiarybutylarsine, and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) to investigate nitrogen incorporation. Secondary ion mass spectrometry depth profile measurements indicate that N concentrations are uniform across the film thickness for  $x$  up to 0.0375. Attempts to reach higher concentrations lead to phase separation and drastically reduced growth rates due to passivation of the adsorption sites by DMHy. At a given growth temperature, the ratio  $x/(1-x)$  can be related to  $X_V/(1-X_V)$ , where  $X_V$  is the DMHy fraction of total group-V precursors flow, by a power law of the form  $x/(1-x) = 10^{-4}[X_V/(1-X_V)]^B$ . Between 500 and 550 °C, the exponent  $A$  remains close to 2.5 to 2.6, then increases to reach 3.7 at  $T_s = 600$  °C, indicative of the low efficiency of N incorporation at high temperatures. Exponent  $B$ , however, is higher at 600 °C ( $B \approx 1.9$ ) than at 500 or 550 °C ( $B \approx 1.2$ ), indicating that  $x$  increases at a higher rate with respect to  $X_V$  for higher  $T_s$ . This makes the 550–600 °C temperature range more attractive than initially reported for the growth

of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  with high N content. Our results also indicate that DMHy is significantly affecting Ga incorporation kinetics, as evidenced by the intricate relationship between the DMHy flow, the temperature, and the growth rate. For instance, DMHy stabilizes the kinetically limited growth regime up to 575 °C, where the growth rate of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  can exceed the one observed for GaAs. At 600 °C, though, the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  growth rate is systematically decreased with the incorporation of nitrogen.

### 4.3 : Introduction

The incorporation of dilute quantities of nitrogen in GaAs leads to a large reduction of the alloy energy band gap accompanied by a decrease of the lattice constant.<sup>20</sup> The addition of large In atoms to form the InGaAsN quaternary alloy can further reduce the energy band gap and compensate the decrease in the lattice parameter induced by substitutional N atoms. It has also been demonstrated that the large conduction band offset in InGaAsN/GaAs heterostructures results in a large electron confinement, which promises an improved temperature stability in heterojunction lasers.<sup>4</sup> These properties make InGaAsN particularly attractive for GaAs-based optical communications at 1.3 and 1.55  $\mu\text{m}$  wavelengths.

There are, however, severe challenges associated with the growth of N-containing III-V semiconductors. First, dilute III-V nitrides alloys exhibit a strong miscibility gap.<sup>95,124</sup> This argues for epitaxial growth under highly kinetically-constrained conditions to take advantage of the enhanced surface solubilities while simultaneously inhibiting phase separation during deposition. Furthermore, several crystal defects resulting, for example, from the non-substitutional incorporation of nitrogen are non-radiative recombination centers.<sup>33</sup> Recent results indicate that the occurrence of these point defects increases with nitrogen concentration and becomes critical in (In)GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys with  $0.02 < x < 0.045$  being developed to obtain band gap energies in the 0.8 to 1.0 eV range.<sup>145</sup>

The growth of (In)GaAsN alloy layers has so far been achieved both by molecular beam epitaxy (MBE), using either elemental<sup>39,146</sup> or organometallic (OM) sources,<sup>147,148</sup> and by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE).<sup>32</sup> While MBE growth from elemental sources is characterized by relatively straightforward kinetics, the growth from organometallic precursors is much more complex since many chemical species influence the incorporation pathways of nitrogen. Furthermore, mass transport and heat transfer in OMVPE are both very sensitive to the reactor design and geometry, and they play a crucial role in determining the composition of the gas phase near the surface. Nonetheless, OMVPE remains technologically important for the InGaAsN/GaAs system, due to the large throughput characteristic of this technique.

Mechanisms for nitrogen incorporation in III-V semiconductors have been a concern for all epitaxial growth techniques. However, a complete understanding and control of these phenomena still has to emerge. Indeed, the best performances from GaAs-based dilute nitride optoelectronic devices are still achieved in materials where the nitrogen content is kept as low as possible, either by maximizing the In content in  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  quaternary alloys<sup>149</sup> or by adding Sb into the alloy to decrease the band gap.<sup>41</sup> Although emission near 1.3- $\mu\text{m}$  is routinely achieved following an annealing treatment,<sup>150</sup> the devices hardly meet the expectations for large scale commercialization. Further, emission at 1.55  $\mu\text{m}$  remains a major challenge.<sup>5</sup> Yet, investigations of nitrogen incorporation kinetics remain very scarce even though the quality of all III-V-N dilute nitrides would greatly benefit from such studies.

In this context, studying the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ternary alloy allows to discriminate the effects of N incorporation from those of other constituents. Jin *et al.*<sup>84</sup> investigated the growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys by organometallic molecular beam epitaxy (OM-MBE) with triethylgallium (TEGa), solid As, and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) precursors. They observed that nitrogen incorporation decreases with increasing growth rate and As flux, and that the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  growth rate decreases with increasing DMHy flow or temperature. They developed a simple model based on the DMHy/As flow ratio

( $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{As}}$ ) capable of predicting these tendencies by assuming that N incorporation occurs only via the TEGa-DMHy adduct, and not from independent pyrolysis of DMHy. This model, however, fails to explain why these parameters vary with V/III ratio at a constant  $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{As}}$  ratio as we did notice during our analyses. Furthermore, there is hardly any reason to expect similar mechanisms at work in OM-MBE and OMVPE, since growth conditions (OM sources, growth temperatures and pressures) are different.

Dumont *et al.*<sup>86</sup> carried out a kinetic analysis of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  growth from TMGa, arsine, and DMHy during OMVPE. In the analysis of their results, they assumed that each DMHy molecule supplied two N atoms, which is, however, inconsistent with observations by Gupta *et al.*,<sup>14</sup> Lee *et al.*,<sup>59</sup> and Sun *et al.*<sup>69</sup>

In general, the replacement of arsine by TBAs in OMVPE allows addressing safety concerns while keeping carbon incorporation to a minimum.<sup>58</sup> For this reason the TMGa-TBAs-DMHy system is of technological interest. This combination of OM sources is rather rare in the literature;<sup>14,87-89</sup> consequently, kinetics data are accordingly incomplete. Nevertheless, Gupta *et al.*<sup>14</sup> convincingly demonstrated from a thermodynamical analysis of their experimental results that incorporation of As and N with this precursor combination in an OMVPE reactor involves atomic species (or their radicals) rather than dimers or tetramers. These results are of particular relevance for the present study that focuses on nitrogen incorporation kinetics during OMVPE from the same precursors.

In this paper, we present a comprehensive experimental investigation of N incorporation in OMVPE of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  films with  $x$  up to 0.0375, for growth temperatures  $T_s$  varying from 500 to 650 °C. N incorporation probability being considerably higher at low temperature, the 500 to 550 °C has been typically preferred in earlier experiments. Using growth rate and composition data as a function of processing conditions, we were able to identify operating conditions that make the 550-600 °C temperature range more attractive than initially reported for the growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

with high N content. This might help to improve the structural and optical properties of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers, as the quality of the GaAs host matrix is generally optimized in the 600-650 °C range. Our results also indicate that DMHy is significantly affecting Ga incorporation kinetics, as evidenced by the intricate relationship between the DMHy flow, the temperature, and the growth rate.

#### 4.4 : Experimental procedure

$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers were grown on GaAs(001) in a low-pressure cold-wall OMVPE reactor equipped with a fast-switching run-vent manifold with minimized dead volume<sup>10</sup> using Pd-purified hydrogen as the carrier gas, TMGa as the group III precursor, and TBAs and DMHy as group V sources. Unless explicitly specified, the reactor pressure was set at 100 Torr with a total flow rate maintained at 3000 sccm, and the TMGa partial pressure was fixed at 5.0 mTorr. This provides a nominal growth rate in the range of  $1 \mu\text{m h}^{-1}$  for GaAs(001).

GaAs buffer layers, 80-nm thick, were deposited at 650 °C prior to adjusting the substrate temperature  $T_s$  for  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  growth. Following  $T_s$  adjustment, DMHy was added to the gas flow without interrupting the process in order to minimize contamination at the GaAs/GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> interface. The  $J_{\text{TBAs}}/J_{\text{TMGa}}$  gas flow ratio was maintained at 24.4 in most experiments, while  $J_{\text{V}}/J_{\text{III}}$  and  $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{TBAs}}$  flux ratios of up to 510 and 20, respectively, were used.

Total N concentrations were obtained by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) using a Cameca IMS-4F operated with a 10 kV  $\text{Cs}^+$  incident beam. High-resolution x-ray diffraction (HR-XRD) measurements were carried out in a Philips high-resolution diffractometer using Cu  $K_{\alpha 1}$  radiation ( $\lambda = 0.154\,059\,7 \text{ nm}$ ) from a four-crystal Ge(220) Bartels monochromator which provides an angular divergence  $< 12$  arc-sec with a wavelength spread of  $7 \times 10^{-5}$ .  $\omega$ -2 $\theta$  overview scans ( $\omega$  is the angle of incidence and  $\theta$  is the Bragg angle) were obtained with a detector acceptance angle of  $\sim 2^\circ$ . Combining HR-XRD and SIMS analysis revealed, as reported in reference 122,

that the lattice constant decreases linearly with increasing  $x$  following closely the predictions of Vegard's rule for  $x$  up to 0.03. At higher nitrogen concentrations, the lattice constant decreases more rapidly as a significant fraction of N atoms becomes incorporated in nonsubstitutional sites as demonstrated by nuclear reaction analyses.<sup>122</sup>

Film thicknesses were determined from Pendellösung interference fringes observed in HR-XRD scans. To determine the GaAs growth rate, a monolayer-thick InAs layer was inserted at the interface using trimethylindium to generate an interference pattern in the HR-XRD curves.<sup>151</sup> Even if this technique is sensitive to thickness variations as low as 1 nm, the intrinsic non-uniformity due to inhomogeneous gas flow does not allow decreasing the relative uncertainties below 5%. Five series of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> epitaxial layers, nominally 250 nm-thick, were grown on GaAs(001) as a function of the fraction of element-V source in the gas phase  $X_V = J_{DMHy} / (J_{TBAs} + J_{DMHy})$  at temperatures of 500, 550, 575, 600, and 650 °C. Another series of similar samples was grown with a gradual lowering of the V/III ratio (keeping the TBAs/DMHy flow ratio equal to 2.4 and the TMGa flow constant at a partial pressure of 5 mTorr) to demonstrate the influence of this parameter on the growth rate and nitrogen incorporation. The effects of reactor pressure and growth rate were also investigated in distinct experiments.

## 4.5 : Experimental results

All GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers, irrespective of  $x$  and  $T_s$ , were found to be under tensile strain and fully-coherent with their GaAs(001) substrates as judged by HR-XRD and high resolution reciprocal lattice mapping.<sup>122</sup> SIMS depth profiles also indicate that N concentrations remain constant as a function of depth in all layers with  $x$  up to 0.0375.<sup>122</sup>

Under the regular growth conditions described in Section II, the N fraction  $x$  increases steadily with  $X_V$  at a rate that varies with  $T_s$ . This behavior can be better quantified by extracting the slope  $B$  in the plot of  $x / (1-x)$  vs  $X_V / (1-X_V)$  presented in Figure 4-1 for the different growth temperatures investigated. According to this graph,

the solid composition  $x$  can be roughly estimated from the vapor phase composition  $X_V$  by applying the relationship

$$\frac{x}{(1-x)} = 10^{-A} \left[ \frac{X_V}{(1-X_V)} \right]^B.$$

Here, a higher value of  $B$  indicates that the incorporation becomes more efficient at a higher rate upon increasing the  $X_V/(1-X_V)$  ratio, while higher  $A$  values denote intrinsically lower incorporation efficiency. Our results (see inset in Fig. 4-1) thus reveal that nitrogen incorporation is less efficient at higher growth temperatures while becoming at the same time more sensitive to the vapor-phase composition.

No experimental data are provided for  $T_s = 650$  °C since the nitrogen content was found to be below the detection limits of HR-XRD ( $x \sim 0.0001$ ), even for the largest DMHy flow investigated at this temperature ( $X_V/(1-X_V) = 4$ ). Such results are, in fact, in perfect agreement with data in Figure 4-1 that indicate that N fractions in the range of  $10^{-5} < x < 10^{-4}$ , or even lower, would be expected in these growth conditions. Considering these results, and thereby the low technological interest of working at such a high temperatures where virtually no nitrogen incorporation occurs, no further work was carried out under these growth conditions.



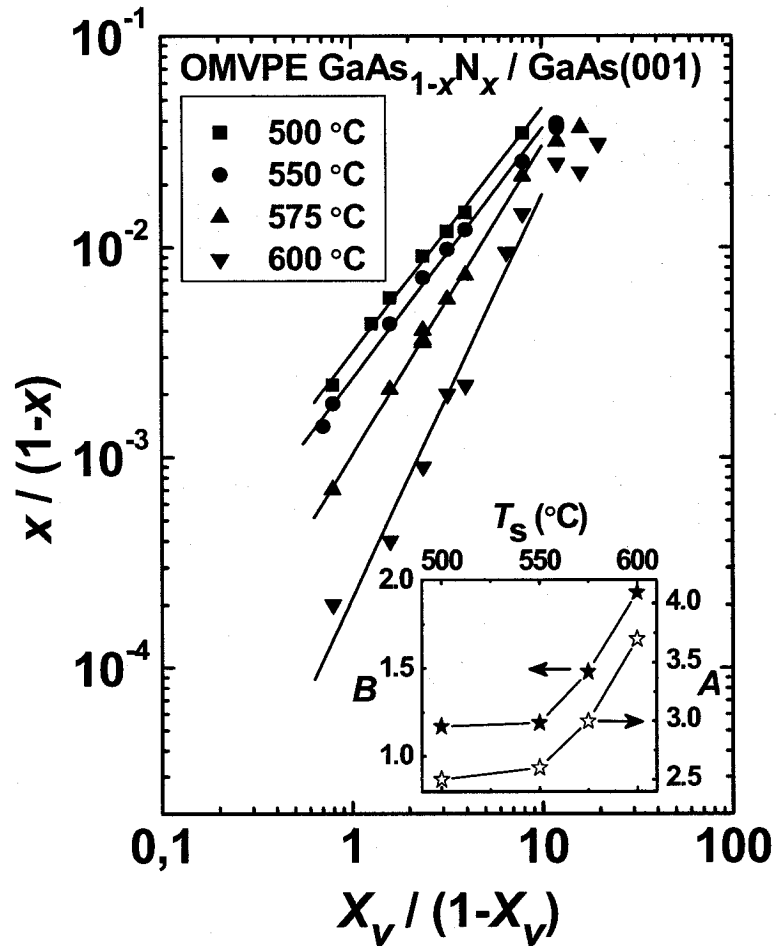


Figure 4-1: Composition of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers as determined by SIMS as a function of the vapor phase composition with fixed TBAs flow for growth temperature  $T_s$  varying from 500 to 600 °C. The inset presents the slope  $B$  and the intercept point  $A$  as a function of  $T_s$ .

The experimental data for  $X_V/(1-X_V) \geq 12$  were not taken into account for determining the values of  $A$  and  $B$ , since at this level, the excessive amount of DMHy modifies the incorporation mechanisms as discussed below. From the inset in Figure 4-1, one can observe that both  $A$  and  $B$  hardly change with  $T_s$  between 500 and 550 °C, whereas a further increase to 575 or 600 °C considerably enhances their values. Figure 4-2 shows an Arrhenius plot of the data presented in Figure 4-1. Despite the limited range of growth temperatures available, we can extract the apparent activation energies for the temperature regimes below and above approximately 550 °C. This choice is further supported by the slopes  $B$  for 500 and 550 °C being almost equivalent in Figure 4-1. We obtain a low value of about 3 kcal/mol between 500 and 550 °C, and a mean value around 30 kcal/mol between 550 and 600 °C. We also observe that the transition temperatures increase at higher DMHy flows. For instance, the low temperature regime is sustained at up to 575 °C when  $P_{\text{DMHy}} = 971$  mTorr, and even close to 600 °C for  $P_{\text{DMHy}} = 1460$  mTorr. For a low DMHy pressure of 97 mTorr, though, the limit is clearly closer to 550 °C. This spreading of the low-temperature regime had not been reported yet, but equivalent incorporation regimes with similar activation energies have been previously observed in OMVPE-grown samples as discussed in details in section IV below.

The transition in incorporation regimes correlates quite well with the change in growth mode from a kinetically-limited to a mass-transport-limited (MTL) regime. Figure 4-3 presents the growth efficiency as a function of reciprocal temperature for the same samples as above. The growth efficiency is the ratio of growth rate over the molar flow of TMGa. This quantity has the advantage of being nearly independent of the reactor pressure. Growth efficiencies of up to 8000  $\mu\text{m}/\text{mol}_{\text{TMGa}}$  have been observed, these values being only slightly below that compiled by Stringfellow<sup>53</sup> for the growth of GaAs from TMGa and arsine (9500  $\mu\text{m}/\text{mol}_{\text{TMGa}}$ ). For low DMHy pressures ( $0 < P_{\text{DMHy}} < 200$  mTorr), the growth mode changes around 550 °C, whereas the growth efficiency steadily increases up to 575 °C for higher DMHy pressures.

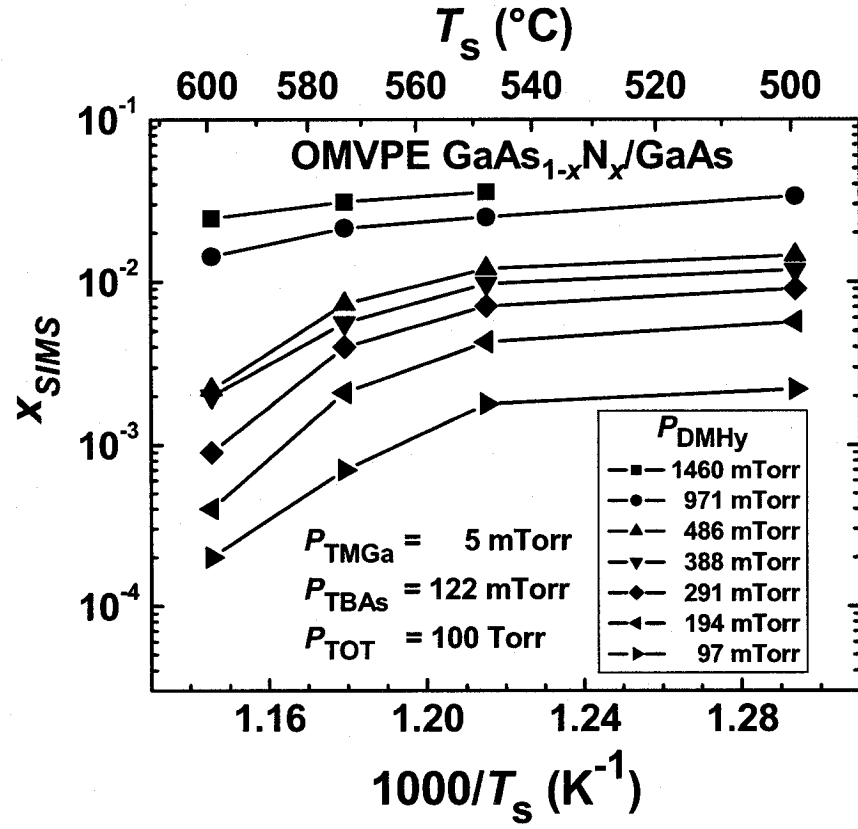


Figure 4-2: Arrhenius plot of  $x$  vs inverse growth temperature  $T_s$  for different DMHY partial pressures.

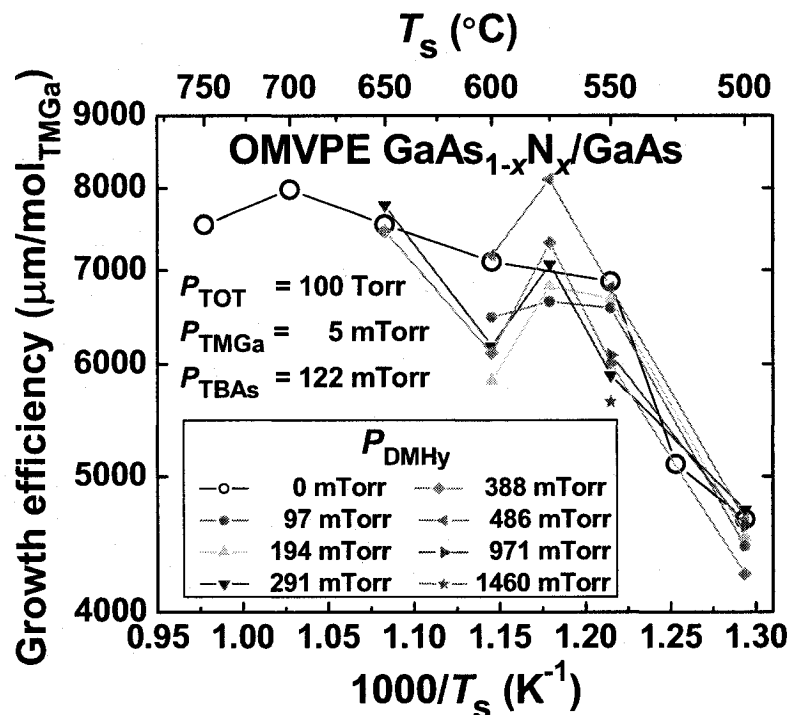


Figure 4-3: Growth efficiency vs. inverse growth temperature  $T_s$  for different DMHy partial pressures.

At 500 °C, the growth efficiency is nearly independent of the DMHy flow. A similar observation was made by Gupta *et al.*<sup>14</sup> at 520 °C. Between 550 and 600 °C, the growth efficiency is in general noticeably decreased following the addition of DMHy. Moto *et al.*<sup>90</sup> reported similar observations, noting that the decrease in growth rate due to the addition of DMHy was greater at 600 °C than at 530 °C. One can observe, though, that even if the addition of a small amount of DMHy decreases the growth efficiency, this is not always the case when large amounts are used. At 575 °C, for instance, the growth efficiency of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  is lower than that of GaAs for a DMHy pressure of 97 mTorr, but it increases steadily with DMHy partial pressure and eventually exceeds the growth efficiency of GaAs (note the curve for  $P_{\text{DMHy}} = 486$ ). Using higher DMHy pressures, however, may result in an almost complete inhibition of the growth. The onset of this regime can be observed in Figure 4-3 (see, e.g., data for  $T_s = 550$  °C and

$P_{\text{DMHy}} = 1460$  mTorr, where  $X_V = 0.92$ ). In these conditions where the DMHy flow is nearly 300 times that of TMGa and 12 times that of TBAs, N incorporation becomes unstable and increases drastically with a slight increment in  $X_V$  to reach  $x = 0.15 - 0.2$ , as determined by SIMS and nuclear reaction analyses. HR-XRD scans reveal that the diffraction peak of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers grown under these conditions gradually undergo a splitting accompanied by a severe broadening as N content increases, most likely indicating phase separation and polycrystalline growth. Comparable results were reported earlier for samples constituted of nanocrystals embedded in an amorphous matrix.<sup>60</sup> As one approaches this condition, a deviation from the linearity in the log-log plot of  $x/(1-x)$  vs  $X_V/(1-X_V)$  is evident in Figure 4-1.

As evidenced in Figure 4-3, the 500 to 550 °C temperature range is clearly defining a kinetically constrained growth regime for both the GaAs ( $P_{\text{DMHy}} = 0$ ) and the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloy. The major limiting step is possibly due to hindrance of methyl groups released by TMGa, whose desorption rate decreases at lower temperatures,<sup>152</sup> but the presence of DMHy also contributes to the lowering of the growth efficiency. TMGa decomposition itself should not be a concern at this stage since it has been reported that TBAs decreases the temperature for TMGa pyrolysis down to 375 °C.<sup>55</sup> The exact transition temperature towards a mass-transport limited regime is not well defined, though, partly because of the lack of experimental data, but also because there is an unanticipated drop in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  growth efficiency at 600 °C. For  $T_s > 550$  °C, one would rather expect a slowly raising plateau characterizing the MTL regime as observed for GaAs. The lowering of growth efficiency at 600 °C, along with the general deviation of the curves with respect to the GaAs one, indicate that various interactions between TMGa and DMHy are possibly competing to limit growth at different temperatures. At 650 °C, the growth efficiency of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  overlaps that of GaAs, suggesting that the DMHy effect limiting Ga incorporation becomes negligible.

Another example of the synergistic effects of TMGa and DMHy on the growth rate and N incorporation is depicted in Figure 4-4 which plots both variables ( $x$  and the

growth rate) against the TMGa partial pressure. In this set of experiments, only the TMGa flow rate was varied (whereas the  $H_2$  flow was adjusted accordingly to keep the total flow constant), which translates into a variation of  $P_{TMGa}$ . The first notable observation is that the growth rate does not vary linearly with TMGa flow as it is commonly observed in the OMVPE process (note the vertical logarithmic scale in Figure 4-4). We rather obtain that the growth rate is proportional to  $P_{TMGa}^{1.78}$ . This is likely due to a subtle kinetic mechanism involving DMHy-related species since under these growth conditions ( $T_s = 550\text{ °C}$  and  $P_{DMHy} = 291\text{ mTorr}$ ), the growth rate is limited by kinetics step rather than mass transport, as pointed out before.

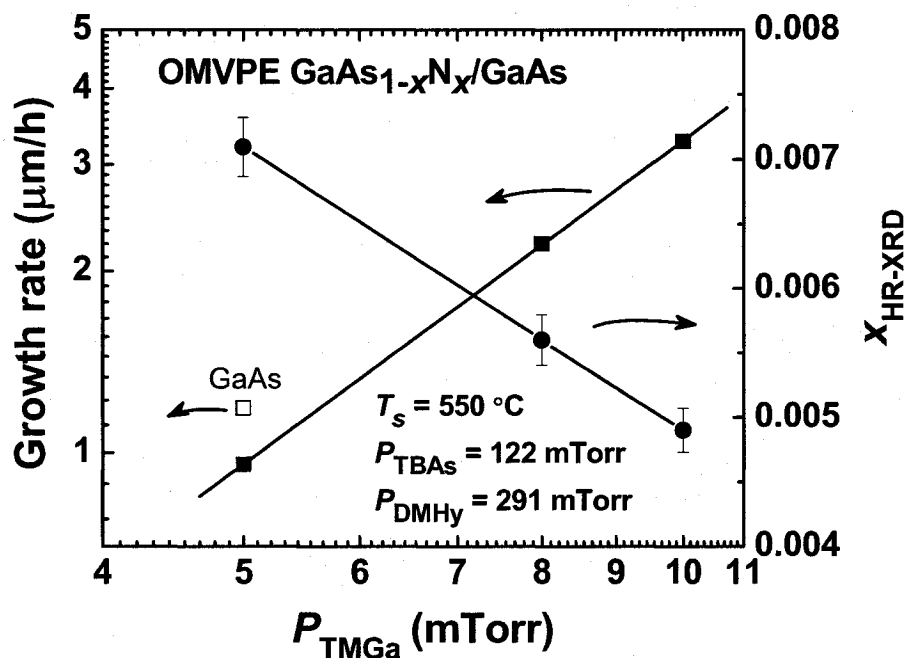


Figure 4-4: Growth rate and composition of  $GaAs_{1-x}N_x$  layers as a function of the TMGa flow rate expressed as the TMGa partial pressure, at constant total reactor pressure. The open square gives the growth rate of GaAs as reference.

Figure 4-4 also reveals that N incorporation is noticeably reduced at higher growth rates. This suggests that the rate at which DMHy supplies N atoms is somewhat slower than the rate at which TBAs delivers As. The presence of additional methyl

groups, resulting from TMGa decomposition, could also modify the equilibrium ratio of DMHy and TBAs on the surface by inhibiting more efficiently DMHy adsorption than that of TBAs. However, an opposite trend was observed by Kurtz *et al.*<sup>153</sup> (OMVPE at 600 °C using TMGa or TEGa, AsH<sub>3</sub>, and DMHy) and Höhnsdorf *et al.*<sup>91</sup> (OMVPE at 525 °C using TEGa, TBAs and DMHy) who noted that N incorporation increases with the growth rate. We cannot explain these conflicting data at this point, but the experimental results of Kurtz *et al.*<sup>153</sup> suggest that the growth had reached the MTL regime in both cases (using TMGa or TEGa), and that the MTL regime indeed extends down to 500 °C when TEGa is used. Therefore, we can expect that the samples in ref. 91 were also grown in the MTL regime.

In order to better investigate the role of each OM source during the growth process, we have also considered the effect of total reactor pressure  $P$  and total gas flow on the growth rate and on the incorporation of nitrogen (Figures 4-5 and 4-6). In a mass transport limited regime, the growth rate  $r_g$  can be expressed as  $r_g = (\text{constant}) P_{TMGa} (U/P)^{1/2}$ .<sup>53</sup> Since the experiments are carried out under constant mass flow conditions, the linear total (laminar) velocity  $U$  of the gas decreases for a higher reactor pressure. Under these MTL conditions, the growth rate is expected to be independent of reactor pressure since the variation of  $(U/P)^{1/2}$  compensates for the variation of  $P_{TMGa}$ . The fact that we still observe a slight decrease in  $r_g$  at  $P = 40$  Torr seems to confirm that we are not fully in a MTL regime at 550 °C.

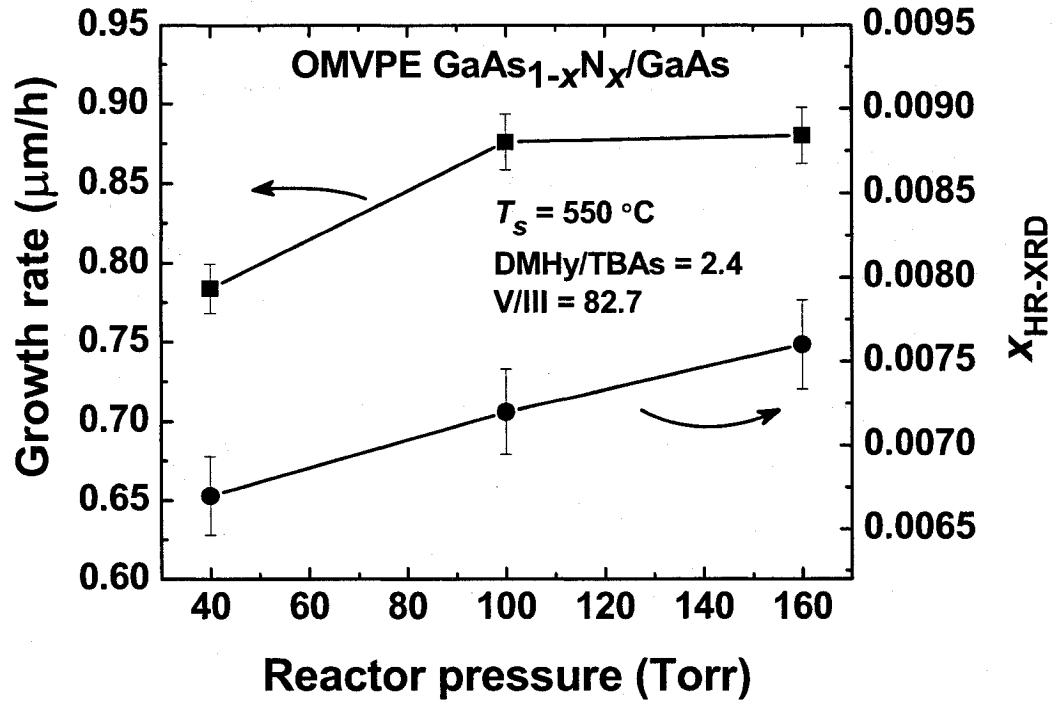


Figure 4-5 : Growth rate and composition  $x$  of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers as a function of the total reactor pressure. The hydrogen and the OM flow rates were kept constant.

Figure 4-6 shows the growth rate and the N content as a function of the total flow in the reactor. In these experiments, all the OM flow rates and the reactor pressure were kept constant, and only the hydrogen flow rate into the reactor was varied. Under such conditions, increasing the hydrogen flow results in reduced OM partial pressures, without affecting the V/III ratio. It is therefore not surprising to observe a decrease in growth rate roughly inversely proportional to the square root of the total flow rate. Note that the growth rates plotted in Fig. 4-6 cannot be directly compared with those presented in Fig. 4-4, since TMGa molar flow was kept at  $1.13 \times 10^{-7}$  mol/s in the present case whereas it reached up to  $2.26 \times 10^{-7}$  mol/s in Fig. 4-4. We observe from Fig. 4-6 that N incorporation is more efficient at lower growth rate, which is slowly varying for total flow greater than 2.5 slm. All samples considered in this paper except those on Figure 4-6 were made with a total gas flow of 3.0 slm. This allows a better



uniformity in thickness and composition from run to run since the process is less dependent on total gas flow.

In a last set of experiments, we have focused on the effect of the V/III ratio by modifying the flow of group-V precursors (Figure 4-7). The DMHy/TBAs ratio and the flow of TMGa were kept constant, while the flow of  $H_2$  was slightly varied to keep the total flow at 3.0 slm. We found that a reduced V/III ratio leads to a lower growth rate and an improved N incorporation. Growth rates for samples with  $V/III < 60$  could not be determined from HR-XRD curves since the high concentration of N created a larger strain that caused the disappearance of the interference fringes. The influence of the V/III ratio on composition has also been previously reported in the III-AsSb system, where two group-V elements are similarly mixed with a group III element.<sup>154</sup> Considering that N incorporation is promoted at low V/III ratios, one may expect the kinetic effects due to the presence of DMHy to be more important under such conditions. This is indeed verified since the decrease of the growth rate at lower V/III ratio is once again a consequence of the close relationship between TMGa and DMHy decomposition and incorporation processes. We also observed that a V/III ratio of 16.7 (TBAs/TMGa = 5.1) is close to the lower limit acceptable for a good quality layer, since for a V/III ratio of 10.5 (TBAs/TMGa = 3.2), the layer displayed severe morphological degradation (grayish color) due to non-stoichiometric growth and the formation of Ga droplets.

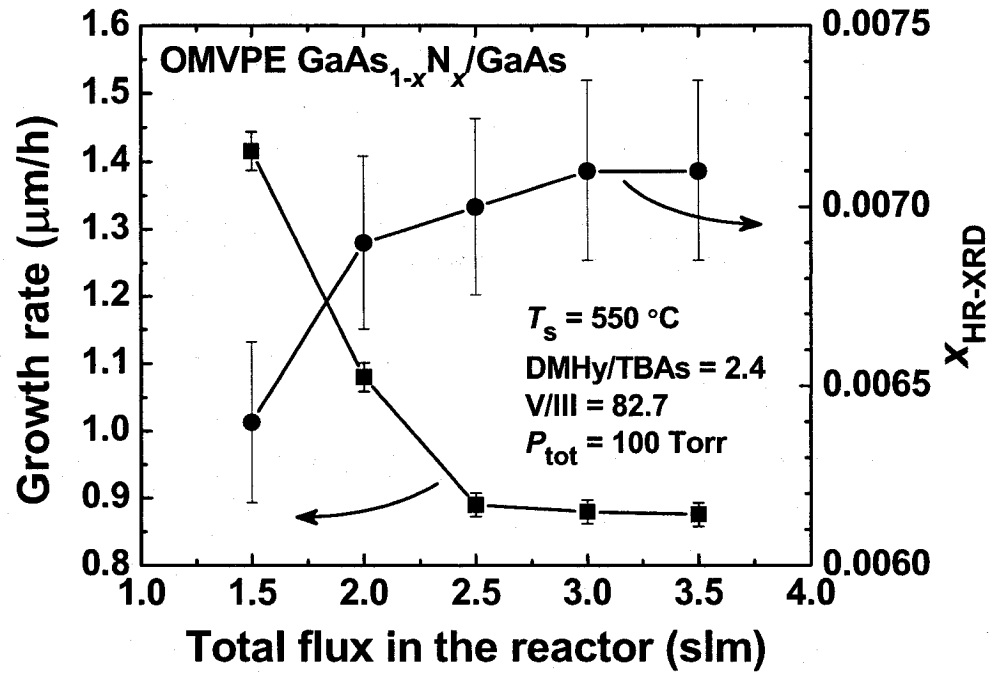


Figure 4-6 : Growth rate and composition  $x$  of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers as a function of total gas flow in the reactor. The experiments were carried out with constant OM flow rates and constant reactor pressure. Only the flow of the hydrogen carrier gas was varied.

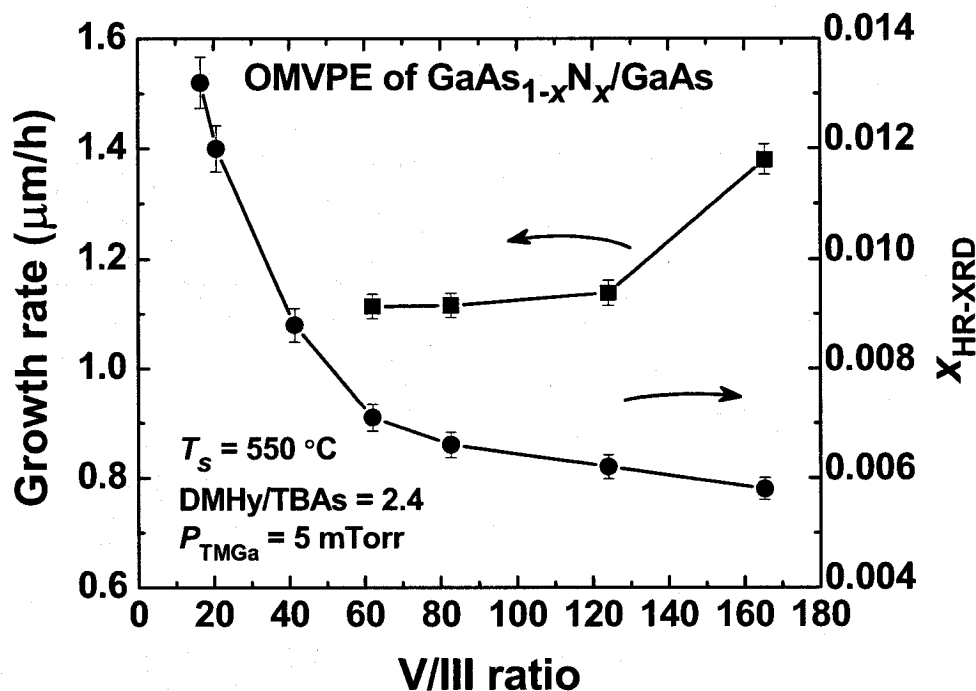


Figure 4-7 : Growth rate and composition  $x$  of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers as a function of the gas phase V/III ratio.

#### 4.6 : Discussion

It is systematically observed, as reported hereafter, that N incorporation in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  during OMVPE is improved at lower  $T_s$ , independent of the sources used for the growth. This has led to the widely accepted belief that high N content can only be obtained by decreasing the temperature as much as possible within the limits inherent to the reactor design and to the pyrolysis of the precursors. At a first glance, the experimental results presented in Fig. 4-1 agree with this tendency. By assuming that  $x$  and  $X_v$  are related to each other by a power law as described in section III, we observe that the exponent  $A$  remains close to 2.5 to 2.6 between 500 and 550 °C, but that it reaches 3.7 at 600 °C, indicative of the low efficiency of N incorporation at high temperatures. By pushing further the analysis, we note that the exponent  $B$  is higher at 600 °C ( $B = 1.93$ ) than at 500 or 550 °C ( $B \approx 1.2$ ), which implies that  $x$  increases at a

higher rate with respect to  $X_V$  at high  $T_s$ . This makes the 575-600 °C temperature range more attractive than initially reported for the growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  with high N content (at least up to  $x = 0.03$ ), as the distribution coefficient becomes less sensitive to  $T_s$  at high  $X_V$ . This is of technological interest since growing at higher temperature is likely to limit the formation of crystalline and morphological defects and has been shown to lead to better optical properties.

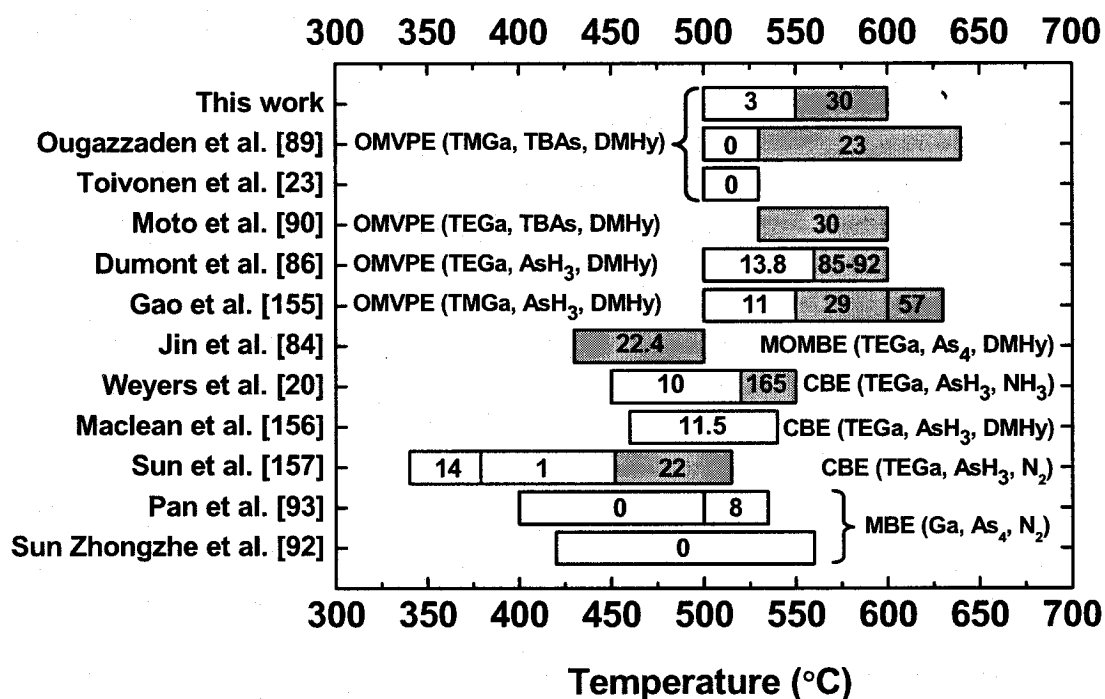


Figure 4-8 : Temperature-dependent regimes for N incorporation in (In)GaAsN observed by different authors. The apparent activation energies (in kcal/mol), the growth technique, and the sources used are specified. Activation energies larger or equal to 22 are marked in gray to ease comparison.

An Arrhenius plot of the N fraction incorporated in our  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  films has indeed enabled us to identify of two distinct apparent activation energies of about 3 and 30 kcal/mol for the mechanisms leading to N desorption, with a transition temperature at about 550 °C when low or moderate flows of DMHy are used. Figure 4-8 graphically

summarizes these results along with the activation energies and the corresponding transition temperatures measured by different groups for the growth of (In)GaAsN. The growth technique and the nature of the precursors are also specified in Fig. 4-8. Ougazzaden *et al.*<sup>89</sup> have identified two distinct regimes: one between 530 and 640 °C, with an activation energy of 23 kcal/mol, where nitrogen incorporation decreases significantly upon increasing the temperature, and one in the range of 500 to 530 °C, with a zero apparent activation energy, where incorporation only depends on the DMHy flow. This insensitivity of N incorporation to the growth temperature between 500 and 530 °C has been confirmed by Toivonen *et al.*<sup>88</sup> Both sets of results were obtained by using the same OM sources as in this study (*i.e.* TMGa, TBAs, and DMHy), but the experiments were carried out at atmospheric pressure.

The source of gallium seems to have a lower impact, since Moto *et al.*<sup>90</sup> performed a similar experiment in the range of  $530 < T_s < 600$  °C in a low-pressure OMVPE reactor using triethylgallium (TEGa), rather than TMGa, and observed a similar activation energy of 30 kcal/mol. Dumont *et al.*,<sup>86</sup> on their side, obtained slightly higher activation energies from OMVPE using TMGa, arsine, and DMHy. They identified a low temperature regime between 500 and 560 °C with an activation energy of 13.8 kcal/mol and a high temperature regime between 560 and 600 °C with an activation energy of 85 to 92 kcal/mol. Under very similar experimental conditions (OMVPE with TMGa, AsH<sub>3</sub>, and DMHy), Gao *et al.*<sup>155</sup> identified three distinct regimes: from 500 to 550 °C, from 550 to 600 °C, and from 600 to 630 °C. The measured activation energies were 11, 29, and 57 kcal/mol, respectively. Due to an insufficient quantity of data, none of the afore mentioned studies have noticed, however, that the transition temperature could vary with the vapor phase composition.

Additional observations from metalorganic MBE (MOMBE), chemical beam epitaxy (CBE) and MBE are also referenced in Figure 4-8. Although we notice a general agreement among the OMVPE experiments (all using DMHy), there is no clear tendency for the others.<sup>20,84,92,93,156,157</sup> As expected, the incorporation of nitrogen in GaAs follows

different trends depending on the growth technique and the nature of the sources. MBE from elemental sources represents a special case since the effects of N desorption are only visible at high temperature. For sufficiently large growth rates, the sticking coefficient is close to unity and N incorporation only depends on the Ga incident flux.<sup>92,93</sup>

Based on our results, we can draw several parallels between the behaviors of N incorporation and growth rate with respect to the substrate temperature. Let us first consider the growth at 650 °C. At this temperature, N incorporation is hardly noticeable, and the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  growth rate is barely affected by the presence of DMHy. Hence, the desorption or scavenging of N-related species responsible for N incorporation is likely to take place at a high rate, so that their involvement in the growth process is almost insignificant.

We also observe that weakly temperature-dependent N incorporation occurs primarily in the kinetically-limited growth regime, as determined by comparing Figures 4-2 and 4-3. As DMHy flow increases, the upper temperature limit of this kinetically-limited regime consistently increases towards that found for the transition in the activation energy for N incorporation. Furthermore, Kurtz *et al.*<sup>153</sup> studied N incorporation as a function of  $T_s$  by using arsine, DMHy, and either TEGa or TMGa as Ga source for the OMVPE of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , and they obtained similar results in both cases. Growths from TEGa, however, remained in the MTL regime in the whole range from 500 to 700 °C,<sup>153</sup> so that the change in the limiting growth mechanism might not be at the origin of the sharp variation observed for *A* and *B*.

The understanding of the complex relationship between DMHy, growth rate, and N incorporation therefore relies on a comprehensive review of DMHy pyrolysis. First, we notice that it has been clearly established that the major N-containing products of DMHy are  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2$ .<sup>59</sup> Unfortunately, these molecules are too stable to further dissociate at the temperatures used for the growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . The first difficulty in

incorporating N in GaAs from DMHy is thus to obtain a reactive N source. The  $\text{NH}_2$  radical, a secondary by-product of DMHy thermal cracking, has been identified as the most probable candidate.<sup>59,68,69</sup> This is plausible since hydrazine, which forms two  $\text{NH}_2$  groups upon dissociation, has proven to be a more efficient source of N for OMVPE growth.<sup>60</sup> The second obstacle is that  $\text{NH}_2$  can recombine with DMHy,<sup>59</sup> adsorbed H atoms, and possibly ambient  $\text{H}_2$ . For instance, the formation of  $\text{NH}_3$  from atomic hydrogen, which can be provided in significant amounts by the independent pyrolysis of TBAs by way of AsH by-product,<sup>58</sup> is observed from  $T_s \geq 580^\circ\text{C}$ .<sup>69</sup> These reactions consume  $\text{NH}_2$  and negatively impact nitrogen incorporation in the GaAs host crystal. Finally, the last drawback of using DMHy is that its pyrolysis might be incomplete at  $500 < T_s < 600^\circ\text{C}$ . According to Bourret-Courchesne *et al.*,<sup>68</sup> the 50% decomposition temperature of DMHy can be as high as  $550^\circ\text{C}$  and complete pyrolysis is achieved only at  $800^\circ\text{C}$ . All these factors contribute to explain why such an excessive flow of DMHy is necessary in order to incorporate even a small fraction of N in GaAs.

The close agreement highlighted in Figure 4-8 for the N incorporation regimes in OMVPE-grown samples suggests that the DMHy chemistry dictates the N incorporation process. Even when using different sources of Ga and As, the limits of N incorporation regimes and their respective activation energy were found to be comparable. The small discrepancies could be attributed to the dependence of the transition temperature on the DMHy flow rate, as unveiled in Figure 4-2, to a difference in reactor pressure, or simply to a variability in temperature determination. This tendency can indeed be predicted from Figure 4-1, where the increasing value of  $B$  at high temperatures implies a lower dependence of  $x$  with  $T_s$  for a DMHy-rich gas phase.

DMHy significantly affects Ga incorporation kinetics as demonstrated by the following observations: 1) DMHy extends the kinetically-limited growth regime to higher temperatures; 2) addition of DMHy in the vapor phase typically reduces the growth rate, except at around  $575^\circ\text{C}$ , where the growth rate of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  can exceed that of GaAs for a moderately high flow of DMHy; 3) A significant drop in the growth

rate with the introduction of DMHy occurs at 600 °C. The presence of DMHy influences the growth rate in several ways. Firstly, the cumbersome DMHy molecules injected in the reactor are likely to reduce the TMGa adsorption rate by occupying adsorption sites and blocking some of them by steric hindrance. Secondly, the presence of DMHy and its by-products may significantly affect the desorption of by-products from other reactions such as methyl radicals, indirectly affecting the growth rate. Thirdly, it has been suggested that TMGa could form an adduct with DMHy during the gas mixing,<sup>59</sup> although the properties of this adduct have not been fully investigated. Due to the large molecule size of the adduct, one can expect its sticking coefficient to be greater than that of TMGa, which is only 0.25 to 0.3 on GaAs at 550 °C.<sup>63</sup> This would result in a better adsorption of Ga-containing molecules and would moreover modify the reaction pathway for Ga incorporation. For now, this analysis is mostly phenomenological, since the chemistry involved is by far too complex to be thoroughly described. But the intricate evolution of the growth rate between 550 and 600 °C suggests that at least two of such mechanisms are active and competing with each other.

One of the most puzzling observations is the unexpected decrease of the growth rate at 600 °C. This is an indication that the surface chemistry is not steadily evolving with increasing temperature, and that new phenomena (chemical reactions, new adsorption/desorption equilibrium, or both) are taking place. The only known observation for now is a reaction whereby  $\text{NH}_2$  recombines with atomic H, which has been reported to become important above 580 °C.<sup>69</sup> However, the ammonia molecules produced during this reaction should leave the surface, thus making adsorption sites available for further TMGa adsorption. In such a case, the growth rate would likely increase, in contrast with observations. Consequently, other mechanisms such as a complex process involving the TMGa-DMHy adducts or GaAs surface reconstruction, known to occur near 595 °C, must become predominant to explain the observed behavior.



We observed a decrease in N incorporation at 550 °C when increasing the TMGa pressure to increase the growth rate (Fig. 4-4). Although the  $J_{\text{DMHy}} / J_{\text{TBA}}^{\text{As}}$  ratio remained unchanged, we believe that at higher growth rates, the DMHy pyrolysis kinetics might be slower than that of TBAs decomposition, so that N precursor species are not replenished fast enough compared to the As delivery causing  $x$  to decrease. This is indeed consistent with DMHy being only halfway decomposed at 550 °C, while TBAs is fully cracked around 425 °C.<sup>58</sup>

We find that the reactor pressure has, as expected, a limited influence on both the composition and the growth rate. Using lower pressures merely decreases the growth rate and the N incorporation, likely due to a somewhat lower residence time of the OM. Photoluminescence measurements have shown, though, that growing at 40 Torr may help removing radiative deep-levels traps that otherwise appear approximately at 250 meV from the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  band gap. The nature of these defects is still under investigation, but their presence is responsible for a decrease in the near-gap PL emission. Further work is also required before we conclude that setting the reactor pressure at 40 Torr will result in systematically better optical properties than the currently used pressure of 100 Torr.

Changing the flow of the hydrogen carrier gas is another way to vary the residence time of the organometallic sources in the reactor (Figure 4-6). When the absolute OM flow rates are kept constant, increasing that of hydrogen results in a dilution of the OM, which lowers their partial pressure. As expected, we observed a drastic decrease in growth rate upon increasing the  $\text{H}_2$  flow rate. Nitrogen incorporation, however, was shown to increase slightly, in agreement with the observations in Fig. 4-4.

As previously predicted by Gupta *et al.*<sup>14</sup> and experimentally observed by Höhnsdorf *et al.*<sup>91</sup> during the growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  from TEGa-TBAs-DMHy, decreasing the TBAs/III ratio is another interesting approach to increase N incorporation. This strategy is indeed quite efficient, as illustrated in Figure 4-7, where

the V/III ratio was varied while keeping  $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{TBA s}}$  constant. The sharp increase in  $x$  for low V/III ratio is clear evidence that lower TBAs flow rates allow for more nitrogen incorporation. Furthermore, this is achieved with a limited decrease in the growth rate. One can thus reduce the amount of DMHy required to obtain a given N content by decreasing the TBAs flow rate, and accordingly reduce the influence of DMHy on the growth kinetics and defects formation. Finally, in the OMVPE process, any parasitic reaction on the reactor wall or non-uniform gas flow may cause a non uniform distribution of DMHy in the gas phase, and thus on the substrate surface. Consequently, as  $X_V$  approaches unity, the N content becomes very sensitive to the vapor phase composition, and using lower flow rates of DMHy could also improve the compositional uniformity.

#### 4.7 : Conclusion

Epitaxial  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$  layers with  $x$  up to 0.0375 were grown at temperatures ranging from 500 to 650 °C by OMVPE. We found that obtaining high N contents from DMHy requires the use of very high V/III ratios, affecting both the growth rate and the composition in a complex way. For instance, DMHy stabilizes the kinetically limited growth regime towards higher temperature, and an extreme amount can lead to growth inhibition and to phase separation due to an excessive incorporation of nitrogen ( $x > 0,1$ ). For normal N incorporation ( $x < 0,037$ ), we noticed that the growth parameters initially targeted based on previous work on the OMVPE of GaAs and  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  could be further optimized. We now propose a set of conditions likely to improve the quality of the epilayers. Although N incorporation is more efficient at or below 550 °C, the incorporation probability increases much faster compared to the DMHy flow at higher temperature. As a consequence, working between 575 and 600 °C to take advantage of lower morphological and crystalline defect densities might be more convenient than initially expected. The drawback, however, is an increased sensitivity of compositional uniformity to the vapor phase composition due to the higher DMHy flow required. Simultaneously, the use of a lower  $J_{\text{TBA s}}/J_{\text{TMGa}}$  ratio allows for decreasing the

DMHy flow to reasonable values, thus helping to limit the non-uniformity and to avoid deleterious effects to morphology and optical properties associated with high DMHy flows.

#### **4.8 : Acknowledgments**

The authors acknowledge the technical assistance of Mr. Joël Bouchard and the contribution of Mr. Stéphane Guillon (Bookham Technology) for SIMS measurements. This work was supported by the Natural Science and Engineering Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair Program. We also acknowledge the generous support of the Rohm and Haas Company concerning of the use of the DMHY organometallic precursor.

## CHAPITRE 5 : Étude de l'incorporation d'azote et de la variation du paramètre de maille dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

La variation du paramètre de maille en fonction de la composition d'un alliage III-V est une donnée très importante en ingénierie des bandes interdites car elle influence directement le design des dispositifs. En effet, c'est le paramètre de maille qui détermine les contraintes dans les hétérostructures, qui elles-mêmes modifient les structures de bandes. Pour une structure cohérente respectant la règle de Vegard (variation linéaire du paramètre de maille avec la composition), il est même possible de déterminer la composition d'une épiscouche par une simple mesure de son paramètre de maille par diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD). Le HR-XRD est d'ailleurs l'une des principales techniques utilisées pour estimer la composition des alliages de GaAsN, notamment, car la mesure est rapide et non-destructive. Jumelée à d'autres techniques d'analyse chimique comme le SIMS ou le NRA, la mesure du paramètre de maille permet de valider (ou d'invalider) la règle de Vegard et d'étudier les sites d'incorporation de l'azote.

Il est technologiquement important de connaître comment l'azote s'incorpore dans le GaAs en fonction de sa teneur et selon les conditions de croissance car l'incorporation d'azote non-substitutionnel demeure une cause de la détérioration des propriétés optiques et structurales du matériau. Les défauts ainsi créés forment des centres de recombinaison non-radiatifs qui rendent quasi impossibles les applications de l'alliage (In)GaAsN dans des dispositifs optoélectroniques.

Ce chapitre présente le fruit de nos recherches sur le sujet. Certains de nos résultats ont été publiés dans le *Journal of Vacuum Science and Technology A* et sont présentés ici sous forme d'article. D'autres, obtenus après coup, sont présentés à la suite de l'article.

**5.1 : Article 2 : Organometallic vapor phase epitaxy of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloy layers on GaAs(001): Nitrogen incorporation and lattice parameter variation**

J.-N. Beaudry, R.A. Masut, and P. Desjardins

*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces,  
Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 607,  
Station Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3A7 Canada*

P. Wei, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, and F. Schiettekatte

*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces,  
Département de Physique,  
Université de Montréal, P.O. Box 6128 Station Centre-ville,  
Montréal, Québec H3C 3J7 Canada*

S. Guillon

*Bookham Technology plc, Caswell, Towcester, Northamptonshire, NN12 8EQ UK*

Article publié dans le

Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, surfaces, and films  
Vol. 22, no. 3, pp. 771-775 (2004)

Soumis le 12 septembre 2003, accepté le 2 février 2004, publié le 11 mai 2004

### Contribution de chacun des auteurs

L'article « Organometallic vapor phase epitaxy of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloy layers on GaAs(001): Nitrogen incorporation and lattice parameter variation » de J.-N. Beaudry, R.A. Masut, P. Desjardins, P. Wei, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, F. Schiettekatte et S. Guillon a été publié dans le *Journal of Vacuum Science and Technology A*. L'auteur principal a fait la recherche bibliographique, procédé à l'interprétation des résultats, et rédigé l'article. D'un point de vue expérimental, il a aussi effectué la croissance épitaxiale des échantillons et la caractérisation structurale de ceux-ci. Les professeurs Patrick Desjardins et Remo A. Masut, respectivement les directeur et codirecteur de recherche, ont participé à l'analyse des données en plus de superviser l'auteur principal durant les travaux expérimentaux et la rédaction de l'article. Les Drs. Peng Wei et Martin Chicoine ont travaillé à l'analyse chimique de certains échantillons par analyse de réaction nucléaires (NRA) sous le mentorat du prof. François Schiettekatte. Le Dr. Ghaouti Bentoumi a participé à la croissance de certains échantillons et a aussi été impliqué dans ce projet avec le prof. Richard Leonelli au niveau de la caractérisation des propriétés optiques des échantillons. Ils ont tous deux relu le manuscrit. Finalement, Les analyses de spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été effectuées par M. Stéphane Guillon.

#### 5.1.1 : Résumé de l'article

##### **Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques de couches minces de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sur GaAs(001) : incorporation d'azote et variation du paramètre de maille**

Des échantillons de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$  pour lesquelles  $0 < x < 0,0375$  ont été préparés entre  $500 < T_s < 650$  °C pour étudier l'incorporation d'azote et la variation du paramètre de maille. La croissance a été faite par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques en utilisant des sources de triméthylgallium, terbutylarsine, et 1,1-diméthylhydrazine. Des mesures SIMS indiquent que l'incorporation d'azote diminue systématiquement quand  $T_s$  augmente et devient pratiquement négligeable à 650 °C.

Toutes les couches se sont avérées être cohérentes avec le substrat de GaAs tel que déterminé par cartographie de l'espace réciproque en diffraction des rayons X à haute résolution. Des observations au microscope à force atomique et au microscope à transmission on toutefois révélé la présence de craques dans les couches où  $x > 0,02$ . Une combinaison de mesures de diffraction des rayons X à haute résolution et d'analyse SIMS indique que le paramètre de maille diminue linéairement avec  $x$  en suivant la règle de Vegard pour  $x < 0,03$ . À plus forte concentration, le paramètre de maille diminue plus rapidement alors qu'une fraction significative des atomes d'azote s'incorpore sur des sites non-substitutionnels tel que démontré par analyse de réactions nucléaires.

### 5.1.2 : Abstract

Epitaxial  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloy layers, nominally 200-nm-thick, with  $x$  up to 0.0375 were grown on GaAs(001) at temperatures  $T_s$  varying from 500 to 650 °C to investigate nitrogen incorporation and lattice parameter variations during organometallic vapor phase epitaxy from trimethylgallium, tertiarybutylarsine, and 1,1-dimethylhydrazine. Quantitative secondary ion mass spectrometry measurements (SIMS) indicate that N incorporation decreases systematically with increasing  $T_s$  to become almost negligible at 650 °C. All films are coherent with the substrate as judged by high-resolution x-ray reciprocal lattice mapping although atomic force microscopy and cross-sectional transmission electron microscopy reveal the presence of cracks in films with  $x > 0.02$ . High-resolution x-ray diffraction measurements combined with SIMS analyses indicate that the lattice constant decreases linearly with increasing  $x$  following closely the predictions of Vegard's rule for  $x < 0.03$ . At higher concentrations, the lattice constant decreases more rapidly as a significant fraction of N atoms becomes incorporated in non-substitutional sites as demonstrated by nuclear reaction analysis.

### 5.1.3 : Introduction

The incorporation of dilute quantities of nitrogen in III-V semiconductors leads to a large reduction of the energy band gap accompanied by a decrease in lattice

constant.<sup>158</sup> It has also been demonstrated that the large conduction band offset in (In)GaAsN/GaAs heterojunctions leads to a better electron confinement and thus an improved temperature stability in heterostructure lasers.<sup>81</sup> These properties make dilute semiconductor nitrides particularly attractive for optical communications at 1.3 to 1.55  $\mu\text{m}$  wavelengths.

There are, however, severe challenges associated with the growth of N-containing III-V semiconductor alloys. First, dilute III-V nitride alloys exhibit a miscibility gap. This argues for epitaxial growth under highly kinetically-constrained conditions in order to take advantage of the fact that surface solubilities are orders of magnitude larger than bulk values while simultaneously inhibiting phase separation during deposition. Another obstacle to be overcome is the extremely large difference between the shorter Ga-N covalent bond length compared to those for Ga-As and In-P. Moreover, N atoms, due to their very small covalent radii, could tend to be incorporated on non-substitutional lattice sites of the zincblende structure or to form defect complexes.

In order to reduce the lattice parameter and controllably tailor the optoelectronic properties of dilute III-V nitride alloys, it is strongly desirable that N atoms occupy substitutional sites. Zunger and collaborators<sup>159,160</sup> used pseudopotential methods and large atomically relaxed supercells to investigate the effects of short-range ordering and small nitrogen aggregates on the electronic structure and optical properties of III-V-N alloys. However, little is known concerning the detailed N incorporation mechanisms and pathways in III-V semiconductors during epitaxial growth.

The general trends observed in molecular beam epitaxy (MBE) and organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE) of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  on GaAs(001) is that the lattice constant initially decreases linearly with  $x$  up to about 0.015-0.020 at a rate in close agreement with predictions from Vegard's rule. At higher concentrations, however, the lattice constant has been reported to decrease either slower or faster



depending on the growth technique or process conditions.<sup>33,118,121</sup> Recently, it has been suggested that differences in stresses measured via wafer curvature measurements and those obtained from high-resolution x-ray diffraction (HR-XRD) analyses were likely the signature of significant bowing of the elastic properties of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys with  $x > 0.015$ .<sup>161</sup> Nevertheless, no detailed understanding has yet emerged concerning the atomic configurations of N incorporated in epitaxial GaAs layers.

In this article we present a systematic investigation of N incorporation in 200-nm-thick OMVPE GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> films with  $x$  up to 0.0375 for growth temperatures  $T_s$  varying from 500 to 650 °C. Our combined HR-XRD and secondary ion mass spectrometry (SIMS) measurements indicate complete N substitutional incorporation at As sites of the zincblende structure for  $x$  up to about 0.03. At higher concentrations, however, the lattice constant decreases more rapidly than predicted by Vegard's rule while nuclear reaction analysis shows that a significant fraction of N atoms becomes incorporated in non-substitutional sites.<sup>162</sup>

#### 5.1.4 : Experimental procedure

GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers, nominally 200-nm-thick, were grown on GaAs(001) in a low-pressure cold-wall OMVPE reactor equipped with a fast-switching run-vent manifold with minimized dead volume<sup>163</sup> using Pd-purified hydrogen as the carrier gas, trimethylgallium (TMGa) as the group III precursor, and tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) as group V sources. The reactor pressure was set at 100 Torr with a total flow rate maintained at 3000 sccm. The TMGa partial pressure was fixed at 7.77 mTorr for all GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> growth experiments. This provides a nominal growth rate of 1  $\mu\text{m h}^{-1}$ .

Prior to the growth, the substrates were cleaned in acetone, isopropanol, and deionized water, and then chemically etched in HCl for 2 minutes. They were then dried with purified N<sub>2</sub> and immediately inserted in the reactor and annealed at 650 °C for 10 minutes under a TBAs flow to obtain a high-quality GaAs(001) surface. 80-nm thick

GaAs buffer layers were deposited at 650 °C prior to adjusting the substrate temperature  $T_s$  for GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> growth. The buffer layers serve two purposes. They cover any remaining contamination while simultaneously providing a more uniform distribution of terrace lengths. Following  $T_s$  adjustment, DMHy was added to the gas flow without interrupting the process in order to minimize contamination at the GaAs/GaAsN interface. The  $J_{TBAs}/J_{TMGa}$  gas flow ratio was maintained at 15.7 while  $J_V/J_{III}$  and  $J_{DMHy}/J_{TBAs}$  flux ratios up to 328 and 20, respectively, were used. Film growth temperatures  $T_s$  were monitored using a thermocouple inserted in the graphite susceptor and controlled, with proportional band feedback, by varying the power applied to the infrared heater.

Total N concentrations were obtained by SIMS using a Cameca IMS-4F operated with a 10 kV Cs<sup>+</sup> incident beam. Samples were kept at -4.5 kV and the primary current at 30 nA. Signal of the <sup>14</sup>N<sup>69</sup>Ga<sup>-</sup> molecular ion was collected. Quantification, within an experimental uncertainty of ±10%, was carried out by comparison with N-implanted GaAs standards. Quantitative time-of-flight elastic recoil detection (TOF-ERD) measurements using a 50 MeV Cu probe beam were carried out to measure residual C incorporation resulting from organometallic precursor decomposition. The TOF-ERD detector is at a fixed scattering angle of 30° to the beam direction. The timing foil, a 20 µg cm<sup>-2</sup> carbon foil, is located at 12.5 cm from the target. The secondary electrons generated from the C foil are collected by a microchannel plate detector giving the first timing signal. We use a surface barrier detector, located 62 cm from the C foil and subtending a solid angle of 0.18 msr, to measure the energy and the second timing signal.

Lattice constants  $a_{\perp}$  along the growth direction, in plane lattice constants  $a_{\parallel}$ , and residual strains were determined from HR-XRD and high-resolution reciprocal lattice maps (HR-RLM) around symmetric and asymmetric reflections. The measurements were performed in a Philips high-resolution diffractometer using Cu K<sub>α1</sub> radiation ( $\lambda = 0.154\,059\,7$  nm) from a four-crystal Ge(220) Bartels monochromator which

provides an angular divergence  $< 12$  arcsec with a wavelength spread of  $7 \times 10^{-5}$ .  $\omega$ - $2\theta$  overview scans ( $\omega$  is the angle of incidence and  $\theta$  is the Bragg angle) were obtained with a detector acceptance angle of  $\approx 2^\circ$ . An additional two-crystal Ge(220) analyzer was placed between the sample and the detector to obtain high-resolution (detector acceptance angle  $\approx 12$  arc-sec) scans. HR-RLMs were generated from successive  $\omega$ - $2\theta$  scans starting at different initial values of  $\omega$ .

Cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM) analyses were carried out in a Philips CM30 microscope equipped with a LaB<sub>6</sub> electron source operated at 300 kV. Samples were thinned for XTEM observation by conventional mechanical polishing followed by low-angle ( $4^\circ$ ) Ar ion milling at 5 keV in a Gatan precision ion polishing system. The ion beam energy was gradually reduced to 3 keV during the final stages of thinning to minimize sample damage. Film thicknesses were determined from TEM or Pendellösung interference fringes observed in HR-XRD when possible and otherwise with a combination of SIMS profile and profilometry to measure crater depth. Nuclear reaction analyses (NRA) in a channeling geometry were carried out to determine the non-substitutional N fraction. The  $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$  endothermic reaction resulting from irradiation with a 3.72 MeV  $\text{He}^{2+}$  beam and producing 1.23 MeV protons was selected to minimize background contributions.<sup>11</sup>

### 5.1.5 : Experimental results

A series of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epitaxial layers, nominally 200 nm-thick, was grown on GaAs(001) as a function of the element V gas fraction  $X_V = J_{\text{DMHy}} / (J_{\text{TBA}_s} + J_{\text{DMHy}})$  at temperatures ranging from 500 to 650 °C. SIMS depth profiles indicate that N concentrations remain constant as a function of depth in all layers studied here, where our highest concentration was  $x = 0.0375$ . ERD measurements also reveal that C incorporation is minimal. Figure 5-1 is a plot of the N fraction  $x$  in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers as a function of  $X_V$  and  $T_s$ . The N fraction  $x$  increases monotonically with  $X_V$  at a rate which decreases rapidly with increasing  $T_s$ . This behavior can be better quantified by extracting

the slope of the initially linear portion in a  $x$  vs.  $J_{DMHY}/J_{TBAs}$  plot (see inset Figure 5-1). We find that the N incorporation probability, defined as  $x/(J_{DMHY}/J_{TBAs})$ , decreases from 0.0036 at 500 °C to 0.0005 at 600 °C to essentially zero at 650 °C (not shown).

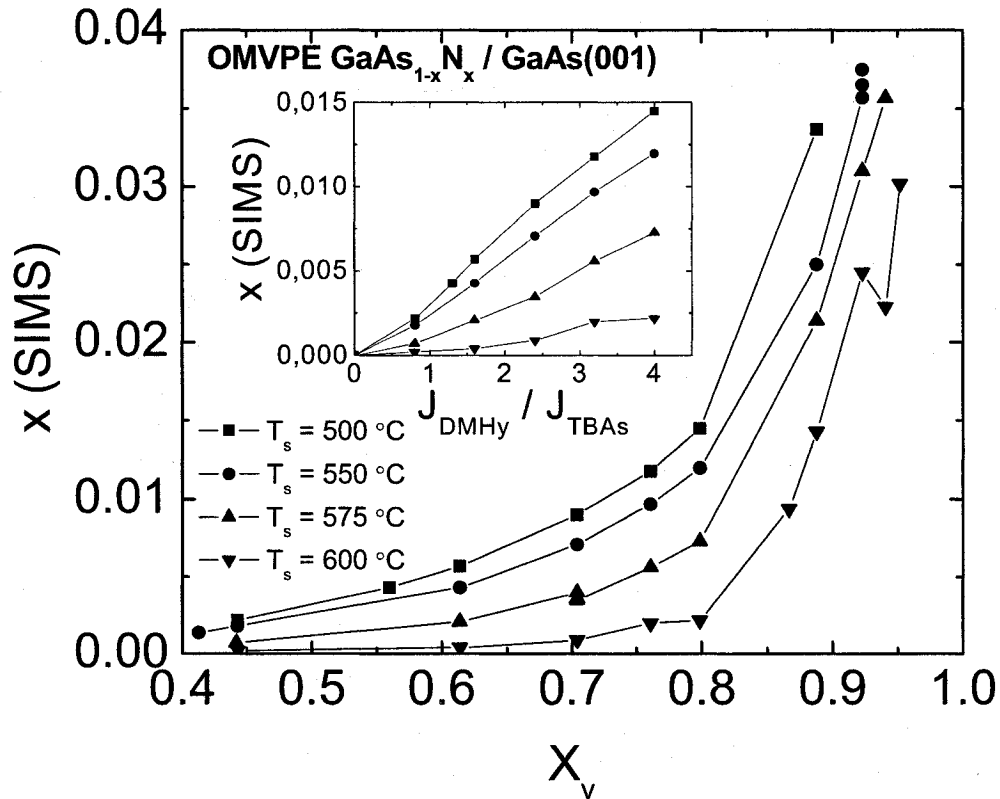


Figure 5-1 : Incorporated N concentrations  $x$  in OMVPE  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x(001)$  layers grown on  $\text{GaAs}(001)$  as a function of the element V gas fraction  $X_V = J_{DMHy}/(J_{TBAs} + J_{DMHy})$  at temperatures ranging from 500 to 650 °C. The inset shows the N concentration  $x$  as a function of  $J_{DMHy}/J_{TBAs}$ .

All  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers, irrespective of  $x$  and  $T_s$ , were found to be under tensile strain and fully-coherent with their  $\text{GaAs}(001)$  substrates as judged by HR-XRD and HR-RLM. Figure 5-2 presents typical HR-XRD  $\omega$ -2 $\theta$  through the 004 Bragg peak from  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers with  $x = 0.009$  and  $0.0375$  ( $x$  determined by SIMS). These two compositions were selected to illustrate the two growth regimes observed for layers with  $x$  below and above 0.03. The diffraction curve for the  $x = 0.009$  film grown at

$T_s = 500^\circ\text{C}$  exhibits a sharp film peak located at +468 arc-sec with respect to the substrate peak corresponding to a lattice constant  $a_\perp$  along the growth direction of 0.56340 nm. The full width at half maximum intensity  $\Gamma_{\omega-2\theta}$  of the film peak in the  $\omega-2\theta$  direction is 100 arc-s, essentially equal to the theoretical minimum value, 90 arc-s, accounting for strain broadening and finite thickness effects.<sup>164</sup> Interference fringes are clearly visible in Figure 5-2 indicating that the alloy layer is of high structural quality with a laterally uniform film/buffer-layer interface. From the fringe spacing, we calculate a layer thickness of 175 nm.

A simulated 004 HR-XRD rocking curve, calculated based upon the fully dynamical formalism of Takagi<sup>128</sup> and Taupin<sup>129</sup> is shown in Figure 5-2 for comparison. The simulation was carried out using the total N fraction determined by SIMS, assuming perfectly abrupt and coherent interfaces (in agreement with HR-RLM results below), linearly interpolated elastic constants,<sup>165</sup> and the validity of Vegard's rule. The measured and simulated curves are in very good agreement with respect to angular positions of the Bragg peaks and finite-thickness interference fringes. Complementary asymmetric 115 HR-XRD scans indicate that the layer is fully-coherent with its substrate as expected from the presence of well defined finite-thickness interference fringes in the 004 scan.

An HR-XRD 004  $\omega-2\theta$  scan from a 230-nm-thick  $\text{GaAs}_{0.9625}\text{N}_{0.0375}$  grown at  $T_s = 550^\circ\text{C}$  is also shown in Figure 5-2. The layer peak position is at +2600 arc-s with respect to that of the substrate. In this case,  $a_\perp = 0.5544$  nm.  $\Gamma_{\omega-2\theta}$  is 100 arc-s, somewhat larger than the theoretical value of 75 arc-s<sup>164</sup> and indicative of a decrease in crystalline quality. We attribute the absence of finite-thickness interference fringes, even though the layer is fully coherent as judged by HR-RLM, to the presence of cracks as revealed by XTEM (see below).

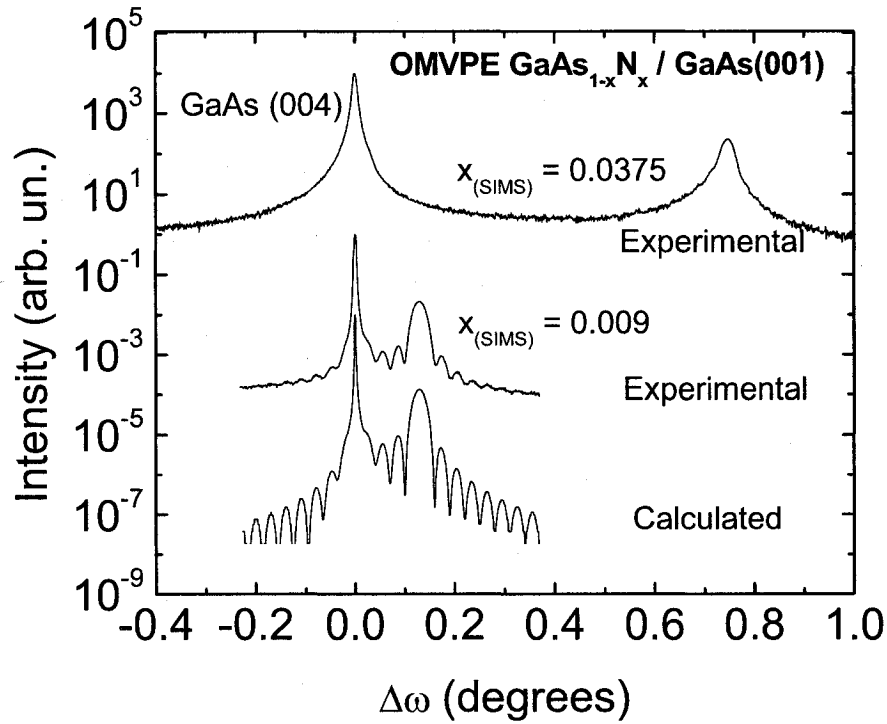


Figure 5-2 : HR-XRD  $\omega$ - $2\theta$  scans through the 004 Bragg peak from OMVPE  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers with  $x = 0.009$  and  $0.0375$  grown on  $\text{GaAs}(001)$  at  $T_s = 550^\circ\text{C}$ . A dynamical simulation is shown for the  $x = 0.009$  sample. Curves are shifted vertically for clarity.

A typical HR-RLM around the asymmetric 224 Bragg reflection from the same sample is shown in Figure 5-3(a). Diffracted intensity distributions are plotted as iso-intensity contours as a function of the reciprocal lattice vectors parallel  $k_{\parallel}$  and perpendicular  $k_{\perp}$  to the surface. The film and substrate peak are perfectly aligned along the  $k_{\parallel}$  direction showing that the layer is fully-coherent with negligible in-plane strain relaxation to within the detection limit of the instrument,  $1 \times 10^{-5}$ . The vertical separation between the film and substrate diffracted intensity distributions corresponds to a tetragonal distortion of  $1.98 \times 10^{-2}$  along the growth direction yielding  $a_{\perp} = 0.5541$  nm, in good agreement with the HR-XRD  $\omega$ - $2\theta$  scan results (0.5544 nm). The full width at half maximum intensity  $\Gamma$  values in the  $\omega$  and  $\omega$ - $2\theta$  directions,  $\Gamma_{\omega}$  and  $\Gamma_{\omega-2\theta}$ , for the film peak are essentially equal to those of the substrate indicating negligible mosaicity.

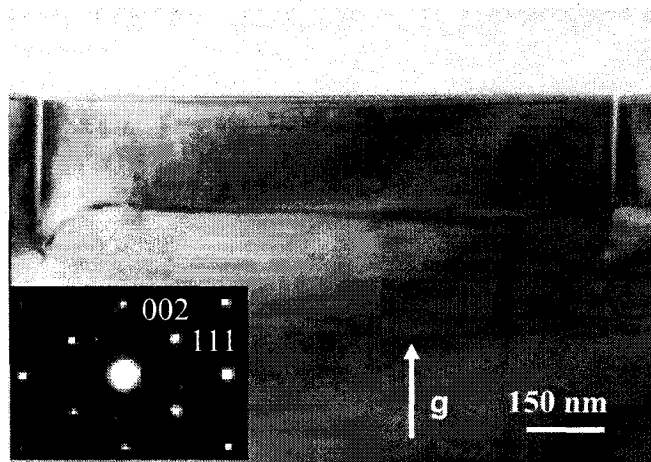
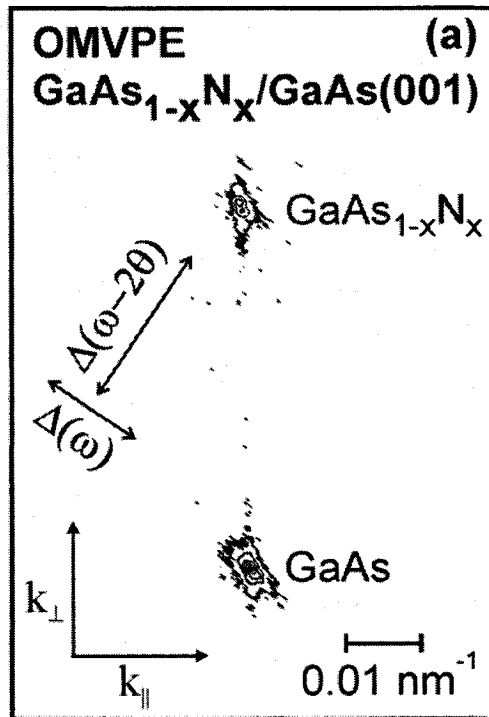


Figure 5-3 : (a) HR-RLM around the 224 Bragg peak from an OMVPE GaAs<sub>0.9625</sub>N<sub>0.0375</sub> layer grown on GaAs(001) at  $T_s = 550^\circ\text{C}$ . (b) Bright-field XTEM image, obtained with  $g = 002$  near  $[1\bar{1}0]$ , from a GaAs<sub>0.9625</sub>N<sub>0.0375</sub> layer grown on GaAs(001) at  $T_s = 550^\circ\text{C}$ . A (110) SAED pattern is shown in the inset.

Even though HR-RLMs indicate that all tensile strain  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers are fully-coherent with their  $\text{GaAs}(001)$  substrates, plan-view Normarski optical microscopy and XTEM reveal the presence of cracks along  $\langle 110 \rangle$  directions in films with  $x > 0.02$ . Figure 5-3b is a typical bright field XTEM image, obtained using the  $g = 002$  diffraction near the  $[1\bar{1}0]$  zone axis, from a layer with  $x = 0.0375$ . Cracks extending through the whole film thickness into the substrate and distributed periodically are clearly visible. From observations over more than  $40\text{ }\mu\text{m}$  of interface, we determine that their linear density is approximately  $0.8\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ . In regions between the cracks, the layer is of excellent crystalline quality and its surface is flat to within the resolution of TEM. Strain contrast due to lattice mismatch is noticeable at the interface. No misfit dislocations were visible using bright- and dark-field imaging with  $g = 220$ , confirming that the film/buffer-layer interface is coherent between the cracks as expected from the HR-RLM results presented in Figure 5-3. The  $[1\bar{1}0]$  zone axis selected area electron diffraction pattern in the inset consists of single-crystal reflections.

Lattice parameters  $a_{\perp}$  along the growth direction are plotted in Figure 5-4 as a function of  $x$  for alloys grown at  $T_s = 500, 550, 575$ , and  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Measured  $a_{\perp}$  values, which are related to the elastic constants  $C_{11}$  and  $C_{12}$  as well as the lattice parameters  $a_{\text{GaAs}}$  and  $a_{\text{GaN}}$  through the relationship  $a_{\perp} = a_{\text{GaAs}} - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}(a_{\text{GaAs}} - a_{\text{GaN}})x$ , decrease linearly with increasing  $x$  following closely the predictions of Vegard's rule (interpolated between GaAs and cubic GaN) for  $x$  up to approximately 0.03. At higher concentrations, however, the lattice constant decreases much more rapidly. Our data also indicates that, although the overall N incorporation probability strongly depends on  $T_s$ , the temperature does not have a marked effect on  $a_{\perp}$  for a given  $x$  value except for films grown at  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  which exhibit small departures from Vegard's rule from  $x$  of about 0.02. As discussed below, deviations from Vegard's rule in alloys comprising atoms of very different sizes are commonly observed as a result of incorporation on atomic sites leading to a reduction of the overall film strain.<sup>166</sup> This behavior is generally explained



by the formation of split interstitials occupying single lattice sites, therefore increasing the lattice constant by an amount similar to the reduction caused by substitutional atoms. In our experiments, however, we observe that  $a_{\perp}$  in alloys with  $x > 0.03$  decreases even more rapidly than for substitutional N incorporation, suggesting that a completely different mechanism is operating. In order to elucidate this behavior, we have measured directly the fraction of non-substitutional N atoms by channeling NRA experiments.<sup>162</sup> Results from a  $\text{GaAs}_{0.9643}\text{N}_{0.0357}$  film reveal that  $\approx 20\%$  of the N atoms occupy non-substitutional sites of the zincblende lattice.

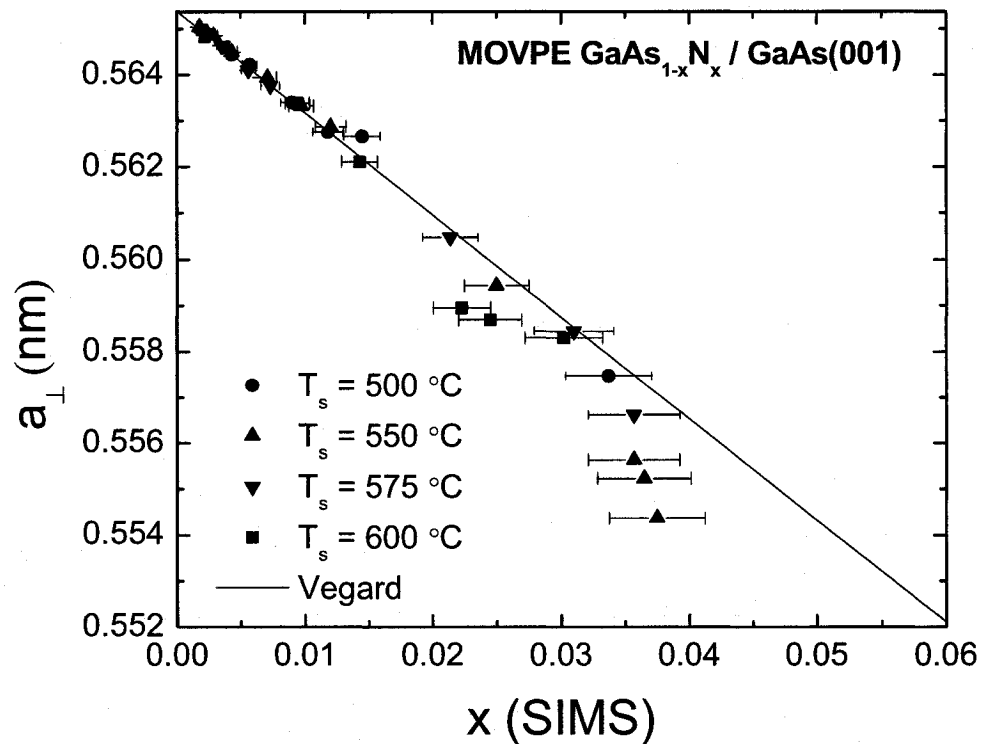


Figure 5-4 : Lattice parameter  $a_{\perp}$  along the growth direction as a function of the total N concentration  $x$  in 200-nm-thick  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers grown at  $T_s = 500\text{--}600$  °C. The solid symbols are experimental results. The solid line corresponds to Vegard's rule.

### 5.1.6 : Discussion

N fractions in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$  layers determined by SIMS as a function of film growth conditions indicate that N incorporation decreases systematically with increasing  $T_s$  to become negligible at 650 °C. All films are of excellent quality and fully-coherent with their substrate as judged by HR-RLM and XTEM. However, XTEM shows that layers with  $x > 0.02$  contain cracks aligned along  $\langle 110 \rangle$  directions. The lattice constant in the growth direction,  $a_{\perp}$ , decreases linearly with  $x$  following closely the prediction of Vegard's rule for  $x < 0.03$ . At higher concentrations,  $a_{\perp}$  decreases substantially more rapidly with  $x$ . NRA measurements on a film with  $x = 0.0357$  indicate that approximately 20% of incorporated N atoms occupy non-substitutional lattice sites.

A precise experimental determination of how N atoms incorporate in III-V-N dilute alloys for  $x > 0.03$  remains a difficult task since little is known about the energetics and strain coefficients of the possible configurations involving several N, Ga, and As atoms. We also need to determine if the presence of cracks has an impact of lattice constant values obtained from HR-XRD measurements. While they undoubtedly decrease considerably the overall strain energy stored in the substrate-layer system and allow the bent wafer to at least partly recover its initial shape, their effect of HR-XRD measurements should be negligible since, on average, they are more than 1  $\mu\text{m}$  apart (close to the coherence length of the x-ray beam). Moreover, HR-RLMs clearly demonstrate that the layers are coherent with the substrate while XTEM analyses show no evidence of misfit dislocations between the cracks.

The out-of-plane lattice constant  $a_{\perp}$  for fully-coherent  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers on  $\text{GaAs}(001)$  can be expressed as a linear combination of the strains associated with N in each lattice configurations,

$$a_{\perp} = a_{GaAs} (1 + \alpha_{sub} x_{sub} + \bar{\alpha}_{complexes} x_{complexes}) \quad 5-1$$

where  $x = x_{sub} + x_{complexes}$ .  $x_{sub}$  is the N atom concentration incorporated in substitutional sites of the zincblende lattice while  $x_{complexes}$  is the N fraction on all other sites.  $\alpha_{sub}$  represents the lattice distortion in the perpendicular direction (corresponding to the Vegard's rule parameter,  $\alpha = -0.39$ ) while  $\bar{\alpha}_{complexes}$  corresponds to the *average* perpendicular strain for non-substitutional N. Using the NRA data for the  $x = 0.0357$  film and the measured  $a_{\perp}$  value, we estimate that the average strain associated with these complexes is approximately 2.2 times larger than that for substitutional N.

The fact that the lattice constant for films with  $x > 0.03$  decreases more rapidly than for complete substitutional incorporation would be counterintuitive if minimization of the film strain energy was the primary driving force leading to lattice distortion. Split-interstitials occupying a single site of the GaAs lattice can be easily ruled out as they would result in a large *compressive* strain. In the absence of detailed strain data for the various N configurations in GaAs, we can make a semi-quantitative comparison with results for the Ge-C system<sup>166</sup> since Ge has approximately the same lattice parameter as GaAs, a similar lattice structure (diamond instead of zincblende), and the covalent radius of C is relatively close to that of N. The strain coefficient for substitutional C is -0.71 while Ge-C split interstitials have a value of  $\alpha = +0.95$ . We also note that split interstitials typically have large formation energies (several eV) and would not normally be expected to appear during epitaxial growth. C pairs on a single substitutional sites are characterized by a slightly positive strain coefficient while the lowest energy clusters involving several C atoms introduce negligible strain.

Thus, it appears that, among all possible arrangements that lead to distortions in the lattice, the substitutional  $N_{As}$  is the one most likely to produce *maximum* strain in a zincblende lattice. This can only account for perpendicular lattice parameters with values not lower than those predicted by Vegard's law. Our experimental data and

analysis suggest that considerations other than strain, such as for example the more ionic character of the bond with N addition, have to be taken into account to properly describe the properties of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys with  $x > 0.03$ . Finally, we note that changes in the film elastic properties appear unlikely to account for the strong deviation from Vegard's rule since not only the elastic coefficients but also their ratio  $(c_{11} + 2c_{12}/c_{11})$  would have to change markedly.

### 5.1.7 : Conclusion

Epitaxial  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$  alloy layers with  $x$  up to 0.0375 were grown at  $T_s = 500\text{-}650^\circ\text{C}$  by OMVPE. All films, irrespective of  $x$ , are fully coherent with their substrate as judged by HR-XRD and HR-RLM. XTEM reveals the presence of cracks in films with  $x > 0.02$ . The concentration dependence of the lattice constant together with NRA measurements, indicate that a significant fraction of N atoms occupy non-substitutional sites of the zincblende lattice in films with  $x > 0.03$ . The large *negative* deviation from Vegard's rule in these films cannot be explained by the formation of split-interstitials. Our complete set of experimental results suggests that considerations other than strain must be taken into account to properly describe N incorporation in III-V-N semiconductors.

### 5.1.8 : Acknowledgments

The authors acknowledge the technical assistance of Mr. Joël Bouchard. This work was supported by the Natural Science and Engineering Council of Canada (NSERC) and Canada Research Chair Program. We also acknowledge the generous support of the Rohm and Haas Company concerning of the use of the DMHY organometallic precursor.

## 5.2 : Résultats supplémentaires

Cette section présente des résultats non-publiés, mais qui permettent tout de même d'approfondir notre connaissance du processus de croissance du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Nous aborderons dans un premier temps le régime de forte incorporation d'azote ( $x > 0,1$ ), puis nous traiterons de l'incorporation non-intentionnelle d'hydrogène.

### 5.2.1 : Croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en régime de forte incorporation

La Figure 5-5 montre une série d'échantillons faits à 550 °C sous des pressions partielles très élevées de DMHy (soient 1460, 2060, 2430 et 2910 mTorr respectivement) menant à une forte incorporation d'azote. Les autres paramètres étaient fixés aux valeurs normales décrites précédemment et utilisées pour la plupart des croissances. Sous ces conditions extrêmes, une non-uniformité due à la géométrie du réacteur est mise en évidence par l'apparition de régions bleutées dont le contour illustre bien le profil d'iso-composition.

*A priori*, trois phénomènes sont susceptibles d'entraîner ce type de profil : l'appauvrissement en DMHy de la phase gazeuse due à des réactions parasites avec les parois du réacteur, une non-uniformité de la température, et un écoulement gazeux plus rapide au centre du réacteur que près des parois. Une cartographie du taux de croissance et de la composition de l'échantillon faite par HR-XRD permet d'identifier les mécanismes en cause. Ainsi, le taux de croissance et l'incorporation d'azote sont à la fois plus grands au centre du réacteur et à la base de l'échantillon (amont) qu'ils ne le sont près de parois et au haut de l'échantillon (aval). S'il y avait une importante différence de température entre le centre et les bords du suscepteur, ce sont les bords qui seraient plus froids et il ne serait pas surprenant d'observer un taux de croissance inférieur dans ces régions, puisque la croissance a lieu en régime cinétique. Par contre, l'incorporation d'azote devrait y être avantagée comme en témoigne les résultats précédents, ce qui n'est clairement pas le cas. Ce n'est donc pas cet effet qui est

dominant, ni la non-uniformité latérale de l'écoulement, car cela n'expliquerait pas l'effet sur l'uniformité longitudinale. C'est donc la décomposition des OM sur les parois de quartz du réacteur qui occasionne ces gradients. Des réactions parasites appauvrissent la phase gazeuse en OM et réduisent à la fois l'incorporation d'azote et le taux de croissance. L'existence de ces réactions est d'ailleurs confirmée par le dépôt rapide d'une couche opaque sur les parois du réacteur, et ce tout particulièrement lorsque le flux de DMHy est élevé.

Dans les échantillons où la morphologie apparaît uniforme (à 1460 mTorr, par exemple), la non-uniformité peut tout de même atteindre 50% pour l'épaisseur et jusqu'à 130% pour la composition, et ce sur des échantillons d'une taille d'environ 12 x 30 mm<sup>2</sup>. La non-uniformité en composition est d'autant plus grande que la teneur en azote est élevée. En effet, pour les croissances où  $X_V$  est élevé, la composition du solide est très sensible à la composition de la phase gazeuse (voir Figure 5-1).

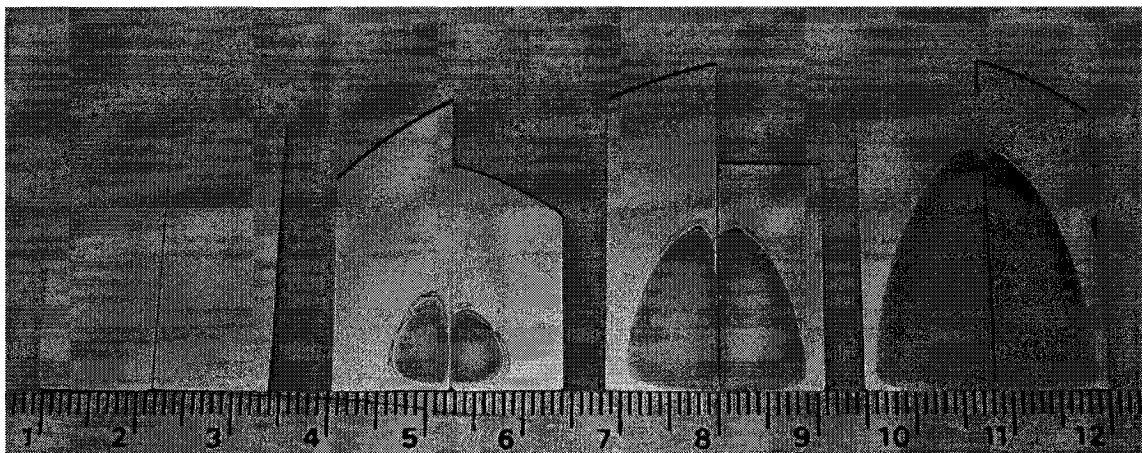


Figure 5-5 : Apparence d'échantillons de GaAsN/GaAs pour des pressions de DMHy croissantes de 1460, 2060, 2430 et 2910 mTorr. Les échantillons sont insérés deux par deux dans le réacteur, de part et d'autre de l'axe central.

Les régions bleutées démontrent une teneur en azote pouvant atteindre  $0,15 < x < 0,32$  tel que mesuré par SIMS et contre-vérifié par NRA. Étonnamment, la

mention de ce type de comportement est à toute fin pratique absente dans la littérature. À notre connaissance, seuls Friedman *et al.*<sup>60</sup> ont déjà rapporté la croissance de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  avec  $0,2 < x < 1$  pour des échantillons préparés aussi par OMVPE en utilisant du TMGa, de l'hydrazine (Hy) et de l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ). Une caractérisation par TEM a révélé que les couches alors obtenues étaient constituées de nanocristaux riches en azote enfouis dans une matrice amorphe de GaAsN, contenant moins d'azote. Ils ont aussi noté que le taux de croissance dans la zone amorphe était environ quatre fois inférieur à celui normalement observé, et que la transition entre les deux régions d'incorporation était très abrupte selon la composition de la phase vapeur. Ces observations concordent bien avec les nôtres. En effet, des mesures combinées de SIMS et de profilométrie ont démontré que le taux de croissance des régions bleutées était sévèrement diminué et pouvait même devenir négligeable (Figure 5-6). Aussi, la limite entre une région d'incorporation normale et une région riche en azote est très nette, comme en témoignent les photos de la Figure 5-5. Cette transition, qui est ici singulièrement mise à jour par la non-uniformité du dépôt, n'a pourtant rien d'étonnant. En effet, comme le démontre la Figure 5-1, une croissance à  $550^\circ\text{C}$  avec  $X_V = 0,923$  n'entraîne qu'une relativement faible incorporation d'azote ( $x = 0,0375$ ). En théorie, si  $X_V = 1$ , alors on obtient  $x = 1$ , soit du GaN pur. Il existe donc entre  $0,92 < X_V < 1$  une zone où la composition de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  doit varier de façon très abrupte. Par conséquent, la moindre variation de  $X_V$  causée par des réactions parasites provoque un fort gradient de composition sur l'échantillon.

Friedman *et al.*<sup>60</sup> ont aussi mentionné que des expériences avec du DMHy avaient mené au dépôt de couches amorphes et/ou polycristallines, mais pour des ratios DMHy/ $\text{AsH}_3$  largement supérieurs aux ratios Hy/ $\text{AsH}_3$ . Ainsi, même si le Hy est une source beaucoup plus efficace d'azote (un ratio de Hy/ $\text{AsH}_3$  de 1 peut être suffisant pour atteindre  $x = 0,03$  ou plus), la quantité totale d'azote que l'on peut incorporer avec cette source est moindre car le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  amorphe tend à se former beaucoup plus facilement qu'avec une source de DMHy.

La figure Figure 5-7 présente une photo à plus grande échelle des échantillons pour  $P_{\text{DMHy}} = 2060$  mTorr montrés à la Figure 5-5. Dans cette image, l'apport plus intense de lumière, dû à l'utilisation d'un flash, met en évidence une zone de moindre qualité tout autour des régions bleutées. Dans cette zone, la qualité cristalline est déjà sévèrement dégradée, comme en témoignent les courbes HR-XRD présentées à la Figure 5-8. En effet, on observe un élargissement rapide du pic de diffraction de l'épicouche entre les courbes a et b, alors que le faisceau passe du bord de l'échantillon vers la zone tampon aperçue à la figure Figure 5-7. Dans la région bleutée proprement dite (Figure 5-8, courbes d et e), le pic d'épicouche devient très large et se fractionne en deux pics distincts de faible intensité, indiquant une non-uniformité locale de composition.

Peu importe la composition de la phase vapeur, l'incorporation aux abords de la région riche en N semble constamment limitée à  $x \approx 0,044$  (selon HR-XRD). Cette quantité d'azote est suffisante pour atteindre une énergie de bande interdite de l'ordre de 1,05 eV selon des mesures d'absorption, mais la dégradation du matériau est déjà trop avancée pour permettre l'émission de lumière en photoluminescence. Le fait que la limite de  $x \approx 0,044$  soit observée pour tous ces échantillons indique qu'elle est due à une propriété intrinsèque du matériau, soit à cause du relâchement des contraintes internes, soit à cause d'une limite de solubilité au-delà de laquelle il y a séparation de phase. Cette dernière hypothèse est la plus probable, comme en témoignent les mesures HR-XRD qui ont révélé qu'il y avait ségrégation ou formation d'au moins deux types de précipités : l'un à haute teneur en azote ( $0,05 < x < 0,06$ ), l'autre à plus faible teneur ( $x \approx 0,02$ ).



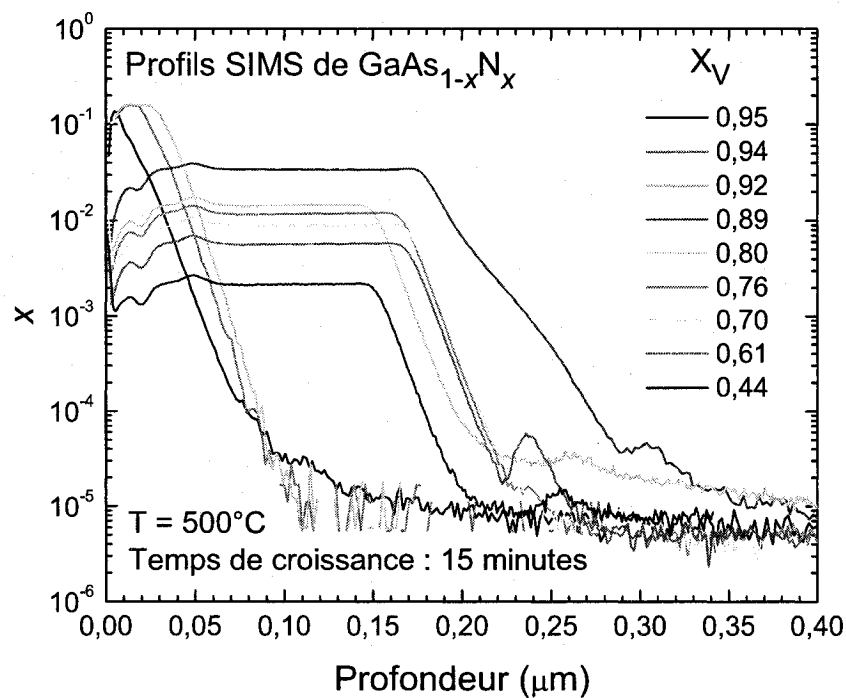


Figure 5-6 : Profils de composition SIMS de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  déposé à  $500^\circ\text{C}$  sous différents ratios  $X_V$  dans la phase vapeur. L'apport excessif en DMHy pour  $X_V \geq 0,92$  entraîne une forte incorporation d'azote et une chute brutale du taux de croissance.

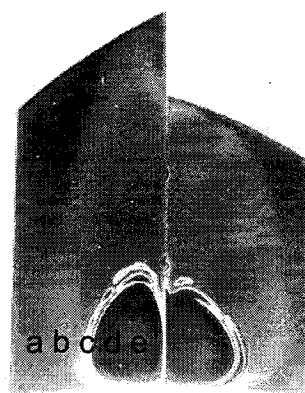


Figure 5-7 : Les échantillons pour  $P_{\text{DMHy}} = 2060 \text{ mTorr}$  montrés à la Figure 5-5 sont ici photographiés sous un éclairage intense. L'image a été traitée afin d'augmenter le contraste. Les points blancs sont des poussières qui se sont accumulées sur les échantillons après la croissance, suivant une exposition à l'air ambiant.

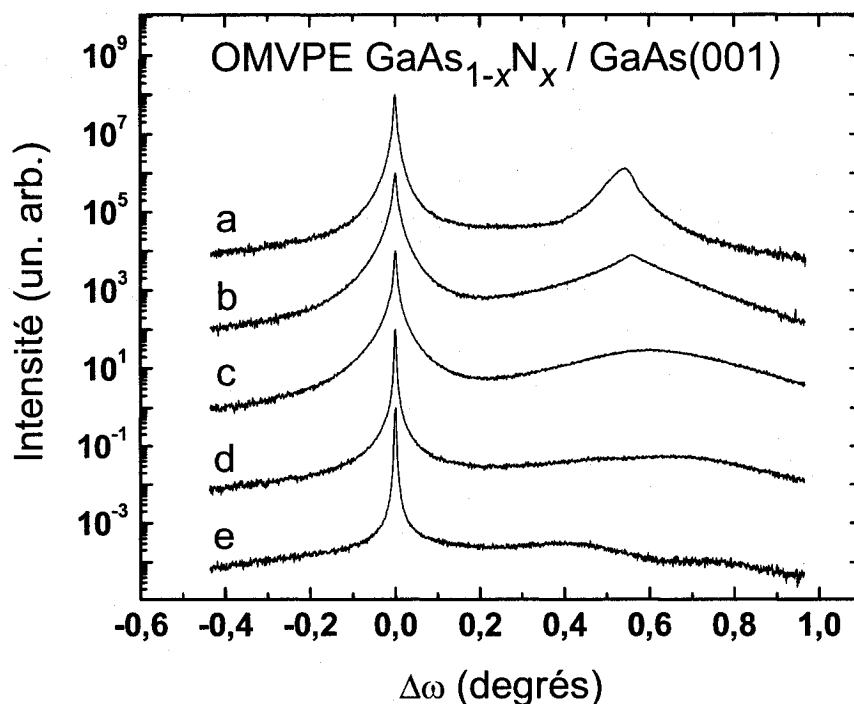


Figure 5-8 : Courbes de diffraction des rayons X faites en différents points (identifiés par les lettres sur la Figure 5-7) sur un échantillon fait avec  $P_{\text{DMHy}} = 2060$  mTorr. Les mesures ont été prises à tous les 2 mm, avec une largeur de faisceau incident de 1 mm.

### 5.2.3 : Incorporation non-intentionnelle d'hydrogène

Dans un échantillon de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  crû à  $550^\circ\text{C}$  avec  $X_V = 0,92$  et pour lequel  $x_{\text{SIMS}} = 0,0357$ , une analyse par HIRBS a démontré un ratio As/Ga fortement non-stœchiométrique de 0,9 avec une erreur relative de 10%. Ce faible ratio est plutôt surprenant pour ce type d'alliage, d'autant plus que la morphologie de la surface de l'échantillon ne laisse pas croire à une croissance riche en gallium, en quel cas une teinte grisâtre serait observée. D'un point de vue cinétique, on se rappellera que sous les conditions de croissances nécessaires à l'obtention de telles teneurs en azote, la couverture de la surface est largement dominée par le DMHy et ses sous-produits. Il se pourrait alors que les réactions de surface soient si affectées que la stœchiométrie du cristal s'en trouve perturbée. Cependant, les liens de Ga laissés libres par les lacunes

d'As ne peuvent restés pendants. En considérant les conditions propres au OMVPE et les espèces présentes dans le réacteur, deux candidats sont susceptibles de combler ces liens pendants : le carbone et l'hydrogène. Le carbone pourrait provenir d'une décomposition incomplète du DMHy (sous forme de HCN par exemple) ou de groupes méthyles. Cet atome, dont la taille s'apparente à celle de l'atome d'azote, est de surcroît suffisamment petit pour créer des contraintes en tension s'il s'intègre sur des sites substitutionnels dans le cristal, ce qui serait en accord avec la déviation négative observée par rapport à Vegard. Cependant, pour expliquer uniquement cette déviation (et le coefficient de déformation  $\alpha = -0,8$ ) uniquement avec des atomes de N et de C substitutionnels, il faudrait trouver environ un atome de C pour chaque atome de N occupant un site non-substitutionnel, ce qui représente plus de 0,7% de carbone dans le sous réseau d'As pour l'échantillon considéré ici. Après vérification, la concentration de C demeure en deçà du seuil de détection en non-RBS ( $\sim 0,1\%$  ?) ce qui implique que le carbone ne peut à lui seul expliquer la déviation négative à la règle de Vegard.

La passivation doit donc se faire par des atomes d'hydrogène, qui sont présents en abondance dans un système OMVPE à la fois comme gaz porteur, sous forme diatomique, et dans les sources OM elles-mêmes, qui peuvent libérer de l'hydrogène atomique ou lié à d'autres atomes (comme AsH) durant la pyrolyse. Afin d'investiguer cette piste, la teneur en hydrogène a été mesurée par ERD dans trois échantillons – dont un en régime de forte incorporation – dans lesquels  $x$  vaut respectivement 0,016; 0,038; et 0,32 selon les mesures NRA. Ces résultats ont ensuite été utilisés pour simuler les courbes de HIRBS en direction aléatoire, ce qui a permis de trouver le ratio As/Ga.

Les profils de composition obtenus en ERD démontraient systématiquement une forte concentration d'hydrogène près de la surface. Ce pic, aussi obtenu sur un substrat vierge de GaAs, est attribué à la contamination de la surface par des hydrocarbures ou de la vapeur d'eau. Plus en profondeur, toutefois, il y avait bel et bien présence d'hydrogène. Le Tableau 5-1 présente ces valeurs parallèlement aux teneurs en azote et aux ratios As/Ga pour chacun des trois échantillons. Étonnamment, les simulations des

courbes HIRBS donnaient un bon accord pour une composition laissant croire que les teneurs en N et en H se soustrayaient de la teneur en As (comme si le matériau était du  $\text{GaAs}_{1-x-z}\text{N}_x\text{H}_z$ ). Ceci dit, cela ne signifie pas que l'hydrogène s'incorpore sur des sites substitutionnels, car toutes ces techniques ont été utilisées en mode aléatoire, de sorte qu'aucune information sur la configuration cristallographique ne peut être déduite.

Tableau 5-1 : Composition et stœchiométrie de trois échantillons de GaAsN. La teneur en azote et en hydrogène ont été déterminées indépendamment par NRA et par ERD, respectivement. Le ratio As/Ga a été obtenu à partir de la simulation des données expérimentales de HIRBS.

Teneur en azote (x)	Ratio As/Ga	Teneur en hydrogène (z)
$\pm 15\%$	$\pm 15\%$	$\pm 15\%$
0,016	0,978	0,01
0,038	0,95	0,012
0,32	0,34	0,28

Il ressort de ces analyses deux principales conclusions. La première est que la teneur en hydrogène augmente lorsque l'épiscouche est plus riche en azote, et que la teneur en H est en fait du même ordre que la teneur en azote. Ces résultats contrastent avec les observations de Ptak *et al.*,<sup>108</sup> Moto *et al.*<sup>114</sup> et Rao *et al.*,<sup>31</sup> où l'incorporation d'hydrogène était typiquement dix fois inférieure à celle d'azote. Aussi, ces données confirment le résultat obtenu en phase préliminaire, à savoir qu'il existe un important excès de gallium par rapport à la quantité totale d'éléments V (As et N). Le ratio As/Ga diminue lorsque les teneurs en N et en H augmentent, laissant à penser que l'une de ces espèces entraîne la prolifération des lacunes d'As.

Les travaux théoriques de Nikolay Shtinkov *et al.*<sup>107</sup> ont démontré que l'apport d'hydrogène permettrait de réduire l'énergie de formation des défauts reliés aux lacunes. Les cas particuliers des complexes  $\text{N}_{\text{As}} + \text{V}_{\text{Ga}}$  et  $\text{N}_{\text{Ga}} + \text{V}_{\text{As}}$  ont en effet démontré des

baisses respectives de 1,7 et 0,7 eV de leur énergie de formation en présence d'hydrogène. Comme de fait, les déviations négatives par rapport à la règle de Vegard n'ont été observées que pour des échantillons faits par OMVPE<sup>122</sup> et par GS-MBE,<sup>121</sup> deux procédés dans lesquels l'hydrogène est présent, tandis que la croissance par SS-MBE donne systématiquement des déviations positives.<sup>33,105,117-120</sup> Ceci constitue donc une indication que la formation de lacunes stabilisées par l'hydrogène est probablement à l'origine de la déviation négative du paramètre de maille du GaAsN par rapport à la règle de Vegard. Et les résultats expérimentaux présentés ci-haut viennent appuyer cette hypothèse.

À la lumière de ces résultats, il apparaît logique de se demander si la déviation négative observée à la Figure 5-4 est reliée d'une quelconque façon à la diminution de l'énergie d'activation pour des températures et des flux élevés de DMHy, tel que décrit à la section 4.5 (Figure 4-2). Cependant, seulement deux des points présentés à la Figure 4-2 (ceux à 550 et 600 °C pour  $P_{\text{DMHy}} = 1460$  mTorr) correspondent à des croissances où une concentration de lacunes importante est attendue, conformément aux résultats de la Figure 5-4. Dans les autres cas, la déviation par rapport à la règle de Vegard est nulle ou négligeable, et ce même si l'énergie d'activation à haute température demeure faible (environ 3 kcal/mol). Ces résultats ne nous permettent donc pas, pour le moment du moins, de corréler les deux phénomènes.

Il serait aussi intéressant d'examiner de plus près le rôle que pourrait jouer l'incorporation d'hydrogène dans la formation de GaAsN amorphe sous des conditions de forte incorporation d'azote. En effet, malgré l'importante quantité d'études sur le GaAsN réalisées par MBE, le régime de forte incorporation ne semble pas y avoir été observé. Une seule autre publication, portant aussi sur le OMVPE du GaAsN à partir de DMHy, a déjà fait mention de ce phénomène.<sup>60</sup> Selon les mesures HIRBS, on peut en effet prédire que l'épichouche soit partiellement constituée d'une matrice amorphe, bien que la diffraction des rayons X ait décelé la présence de structures cristallines (Figure 5-8).

## **CHAPITRE 6 : Étude de la dépendance des constantes élastiques du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition**

Ce chapitre est entièrement couvert par un article intitulé « Compositional dependence of the elastic constants of dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys » qui a été accepté pour publication dans le *Journal of Applied Physics*. Le contenu dudit article est intégralement présenté dans les pages qui suivent.

**Article 3 : Compositional dependence of the elastic constants of  
dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys**

J.-N. Beaudry, N. Shtinkov, R. A. Masut, and P. Desjardins

*Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Département de  
Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-  
ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada*

R. J. Jiménez Riobóo

*Departamento de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte,  
Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, Cantoblanco, E-  
28049 Madrid, Spain*

Article soumis pour publication dans le  
Journal of Applied Physics

Soumis pour publication le 8 septembre 2006, accepté le 30 novembre 2006

### **Contribution de chacun des auteurs**

L'article « Compositional dependence of the elastic constants of dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys » de J.-N. Beaudry, N. Shtinkov, R.A. Masut, P. Desjardins, et Rafael J. Jiménez Riobóo a été accepté pour publication dans le *Journal of Applied Physics*. L'auteur principal fait la recherche bibliographique, procédé à l'interprétation des résultats, et rédigé l'article. D'un point de vue expérimental, il a effectué la croissance épitaxiale des échantillons et la caractérisation structurale ayant permis de tirer certaines conclusions à leur sujet. Le Dr. Nikolay Shtinkov et les professeurs Patrick Desjardins et Remo A. Masut, respectivement les directeur et codirecteur de recherche, ont participé à l'analyse des données en plus de superviser l'auteur principal durant les travaux expérimentaux et la rédaction de l'article. Le Dr. Rafael J. Jiménez Riobóo a procédé aux mesures expérimentales de spectroscopie Brillouin et a complété les simulations permettant de calculer les valeurs théoriques de la vitesse des ondes acoustiques.

### **6.1 : Résumé de l'article**

#### **Étude de la dépendance des constantes élastique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition**

Des mesures de spectroscopie Brillouin à haute résolution ont été menées afin de déterminer la vitesse des ondes acoustiques de surface (SAW) en fonction de la composition dans des épilayers de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$  préparées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Les données expérimentales ont été analysées en les comparant à des simulations permettant de calculer les valeurs théoriques de la vitesse des SAW. Pour toutes les compositions considérées ( $0 < x < 0,037$ ), les mesures de la vitesse des SAW dans les directions cristallographiques [100] et [110] sont en proche accord avec les valeurs prédites selon l'hypothèse d'une interpolation linéaire des constantes élastiques entre celles du GaAs et du GaN cubique.



## 6.2 : Abstract

High-resolution Brillouin spectroscopy experiments were carried out to determine the velocity of surface acoustic waves (SAW) as a function of composition in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$  epilayers ( $0 < x < 0.037$ ) grown by organometallic vapor phase epitaxy. Experimental data were analyzed using simulations of surface acoustic wave velocities. For all compositions investigated, SAW velocity measurements in both the [100] and [110] crystallographic directions are in close agreement with values predicted assuming linearly interpolated elastic constants between those of GaAs and GaN.

## 6.3 : Introduction

Dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys exhibit unusual properties compared to the more common III-V alloys. The most striking characteristic feature is certainly the large band gap bowing (a composition-dependent bowing parameter as high as 44 eV has been reported),<sup>25,26</sup> allowing a strong decrease of the GaAs band gap of initially 160 meV per N atomic percent in the As sublattice.<sup>167</sup> Due to its small atomic size and large electronegativity, nitrogen causes the lattice parameter to decrease while a further addition of In has the opposite effect. Interestingly, both N and In decrease the band gap, which makes possible to cover the 0.8 to 1.43 eV range through the growth of InGaAsN quaternary alloys lattice-matched or slightly strained to GaAs. Potential applications for these materials include high efficiency multi-junctions solar cells<sup>168</sup> and optoelectronic devices for the 1.3 and 1.55  $\mu\text{m}$  telecommunication windows.<sup>4</sup>

While the marked nonlinear behavior of the band gap of dilute III-V nitrides has been well established, it is not yet clear whether this trend can be extended to other physical properties, such as, for example, the elastic constants or the change in lattice parameter. Until now, a linear interpolation of these properties between those of GaAs and cubic GaN (Vegard's rule) has been widely used in the literature.<sup>105</sup> This assumption

is confirmed by many experimental and theoretical studies. For instance, several experimental observations conclude that the lattice parameter of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  follows a linear interpolation between the values for the cubic metastable GaN (4.50 Å) and pure GaAs (5.65371 Å) up to a critical concentration  $x_c$  ( $0.01 < x_c < 0.03$ ). Above this critical value, the lattice parameter varies either superlinearly<sup>33,105,117-120</sup> or sublinearly<sup>121,122</sup> with  $x$ ; these deviations from Vegard's rule are consistent with non-substitutional incorporation of nitrogen and the formation of various defects.<sup>107</sup> Since these studies are based on high resolution x-ray diffraction (HR-XRD) measurements of the lattice constant of coherently strained  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  (001) epilayers, it is impossible to determine solely from these data whether the observed nonlinearities beyond the critical concentration are due to a nonlinear behavior of the lattice parameter, the elastic constants, or both.

The validity of Vegard's rule for the lattice constant of the relaxed material has been confirmed by theoretical studies in a wide range of concentrations ( $0 \leq x \leq 0.75$ ).<sup>24,124</sup> Recent *ab initio* calculations have demonstrated that for purely substitutional incorporation and homogeneous distribution of N in the crystal, the lattice constant of coherently strained  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  also decreases linearly with  $x$ , at least for  $x < 0.03$ .<sup>107</sup> This theoretical result was obtained without making any assumptions for the elastic constants. Also, a nonlinear behavior of the valence band splitting and deformation potentials has been experimentally observed.<sup>169,170</sup> Some indirect experimental evidence for a nonlinear dependence of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants on the N concentration is also available.<sup>105</sup>

The nonlinear dependence of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants  $C_{ij}^{\text{GaAsN}}$  on the N concentration  $x$  can be expressed in terms of the bowing coefficients  $b_{ij}$  as

$$C_{ij}^{GaAsN} = xC_{ij}^{GaN} + (1-x)C_{ij}^{GaAs} - b_{ij}x(1-x). \quad (6-1)$$

Using independent experimental determination of stress in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers by wafer curvature measurements with a multibeam optical stress sensor (MOSS) and strain determination by HR-XRD, Reason *et al.*<sup>105</sup> obtained large composition-dependent values for the bowing coefficients  $b_{ij}$ . Their samples were prepared by plasma-assisted molecular-beam epitaxy and the compositions considered were in the range  $0.006 < x < 0.024$ .

While this study provides some indirect justification for the hypothesis of bowing of the elastic constants, the elastic properties of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys have never been directly investigated. Determining the dependence of the elastic constants on the composition will lead to a better understanding of the relationships between  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  composition, stress measurement and stress relaxation via surface roughness, cracking, or dislocations and stacking faults formation. Furthermore, since we expect the electronic and optical properties of (In)GaAsN alloy to be stress-dependent, it is thus important to validate the widely used stress measurement protocol based on HR-XRD and the linear variation of the elastic constants.

The aim of the present work is to elucidate the behavior of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants based on high-resolution Brillouin spectroscopy (HRBS) measurements and simulations, for samples previously analyzed by high-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) to determine the lattice constant and secondary ion mass spectroscopy (SIMS) for composition. HRBS is a well-established tool for determining the elastic constants of materials, including thin epitaxial layers and superlattices.<sup>171,172</sup> We have carried out HRBS measurements of the surface acoustic wave (SAW) velocities ( $V_{\text{SAW}}$ ) in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers with  $0 \leq x \leq 0.037$  in different crystallographic directions. Computer simulations of  $V_{\text{SAW}}$  were then performed using as input several sets of elastic constants, obtained either under the assumption of a linear dependence with  $x$  (zero bowing coefficients) or of non-linearity using the large composition-dependent bowing

coefficients obtained by Reason *et al.*<sup>105</sup> We obtained good agreement between the simulated and measured  $V_{\text{SAW}}$  for a linear dependence of the elastic constants on  $x$ , whereas the assumption for bowing of the elastic constants was shown to be incompatible with the experimental results.

## 6.4 : Experimental procedure

GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers, nominally 2500-Å-thick, were grown at 550 °C on GaAs (001) by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE) in a low-pressure cold-wall reactor equipped with a fast-switching run-vent manifold with minimized dead volume<sup>163</sup> using Pd-purified hydrogen as the carrier gas, trimethylgallium (TMGa) as the group III precursor, and tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) as group V sources. A detailed description of the growth parameters and the structural characterization of the samples can be found elsewhere.<sup>122</sup> This particular set of samples exhibited a negative departure from Vegard's rule for  $x > 0.025$  as evidenced by independent measurements of the lattice parameter and composition carried out by HR-XRD and SIMS, respectively. Yet, reciprocal lattice mapping and transmission electron microscopy revealed that all samples are fully coherent and dislocations-free although relaxation cracks appeared in the epilayer with  $x = 0.037$ .<sup>122</sup> Those cracks, separated by more than 1.25  $\mu\text{m}$ , should not affect the HRBS measurements since the light beam incident on the surface probes the sample locally. Indeed, a realistic and reliable value of the sound velocity can thus be obtained even if the surface acoustic waves do not propagate through the cracks, which would not be true with ultrasound techniques.

HRBS measurements were carried out on pure GaAs(001) and on three GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs(001) samples with  $x = 0.012$ , 0.025, and 0.037 as determined by SIMS. We have measured the SAW velocity as a function of the azimuthal angle ( $\psi$ ) of the scattering vector (azimuthal dispersion) in the usual backscattering geometry. The experimental setup, described in detail elsewhere,<sup>173</sup> can be summarized as follows: The light source was a 2060 Beamlok Spectra Physics Ar<sup>+</sup> ion laser provided with an

intracavity temperature-stabilized single-mode and single-frequency z-lok etalon ( $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ ). The scattered light was analyzed using a Sandercock-type 3+3 tandem Fabry-Pérot interferometer.<sup>174</sup> The incident polarization direction was chosen to be in plane (*p*-polarization); no polarization analysis of the scattered light was made. The typical values for finesse and contrast were 150 and  $10^9$ , respectively.

The  $V_{\text{SAW}}$  dispersions for the samples are simulated by the surface Green's function technique<sup>175</sup> using the elastic constants of the material and the epilayer thickness as parameters. The film thickness is determined by simulating the spacing of the Pendellösung interference fringes observed in the HR-XRD curves using the fully dynamical formalism of Takagi<sup>128</sup> and Taupin.<sup>129</sup> The density of the material was linearly interpolated between the densities of GaAs and GaN.

## 6.5 : Results and discussion

Four different simulations (labelled A, B, C, and D) were performed for each sample. The results are compared with experimentally measured SAW velocities in the  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$  directions in order to test the validity of different hypotheses for the dependence of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants on  $x$ . The three independent elastic constants of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ , and  $c_{44}$ ) are obtained from Equation (6.1).

The parameters used for each simulation are summarized in Table 6-1. In simulations A and D, the bowing coefficients  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ , and  $b_{44}$  are set to zero; this corresponds to a linear interpolation between the elastic constants of GaAs and GaN. The other two simulations (B and C) are designed to determine the effect of the bowing of the elastic constants on the calculated  $V_{\text{SAW}}$ . The values of  $c_{11}$  and  $c_{12}$  in these simulations are obtained by Eq. (6.1) with the bowing coefficients given by Reason *et al.*<sup>105</sup> The two sets of bowing coefficients obtained in this work are  $b_{11}/b_{12} = 2$ ,  $b_{11} \approx 3410 - 56400x$  GPa (simulation B) and  $b_{11}/b_{12} = 15$ ,  $b_{11} \approx 2000 - 40000x$  GPa (simulation C). Since no information for  $b_{44}$  is available, we have initially set this

bowing coefficient to zero (linear approximation). We have studied the effect of  $b_{44}$  on  $V_{SAW}$  in another set of simulations which is discussed below.

Table 6-1 : Parameters used to obtain the elastic constants of  $GaAs_{1-x}N_x$  for simulations A, B, C, and D. The elastic constants for  $GaAs_{1-x}N_x$  are obtained from Eq. (1) using the elastic constants of GaAs and cubic GaN (given in the first three lines) and the bowing coefficients (given in the last three lines). Both  $c_{ij}$  and  $b_{ij}$  are in units of GPa. See the text for a detailed explanation and references.

	$c_{11}$ (GPa)	$c_{12}$ (GPa)	$c_{44}$ (GPa)
GaAs (sim. A, B, C)	119	53.8	59.5
GaAs (sim. D)	114	52	57
GaN (all sim.)	293	159	155
$GaAs_{1-x}N_x$ (sim. A, D)	$b_{11} = 0$	$b_{12} = 0$	$b_{44} = 0$
$GaAs_{1-x}N_x$ (sim. B)	$b_{11} = 3410 - 56400x$	$b_{12} = b_{11}/2$	$b_{44} = 0$
$GaAs_{1-x}N_x$ (sim. C)	$b_{11} = 2000 - 40000x$	$b_{12} = b_{11}/15$	$b_{44} = 0$

For the elastic constants of GaAs we have used two different sets of values. Simulations A, B, and C use  $c_{11} = 119$  GPa,  $c_{12} = 53.8$  GPa, and  $c_{44} = 59.5$  GPa as proposed by Madelung.<sup>176</sup> Since it is well known that the elastic constants obtained by Brillouin spectroscopy are slightly lower than those obtained by ultrasound techniques,<sup>177</sup> we carried out an additional simulation (D) with  $c_{11} = 114$  GPa,  $c_{12} = 52$  GPa, and  $c_{44} = 57$  GPa as obtained specifically by HRBS from a previous investigation of GaAs elastic constants.<sup>178</sup> The physical data available for the zinc-blende (cubic) phase of GaN rely mostly on theoretical calculations.<sup>179-183</sup> Most calculations agree within several percent with the values given by Wright:<sup>179</sup>  $c_{11} = 293$  GPa,  $c_{12} = 159$  GPa, and  $c_{44} = 155$  GPa. The only notable exception is the shear modulus  $c_{44} = 206$  GPa, calculated by Kim *et al.*;<sup>180</sup> however, these authors later recognized that a more accurate value (142 GPa) can be obtained by the same method

using an improved basis set.<sup>181</sup> Therefore, we have used the set of GaN elastic constants due to Wright<sup>179</sup> in our simulations. We note that because of the small N concentration, the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants obtained by Eq. (6.1) are much less sensitive to the GaN parameters than to those for GaAs. Therefore, variations of a few percent on the value of the GaN elastic constants do not have a significant effect on the simulation results.

The experimentally measured SAW velocities in the  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  directions and the results from simulations A, B, C, and D are shown in Figure 6-1. Simulation A (linear interpolation) is slightly overestimating  $V_{\text{SAW}}$  while simulation D shows a better agreement with the experimental data within the experimental error of  $\approx 0.5\%$ . Yet, both simulations give predictions that fall quite close to the experimental data. However, the introduction of bowing coefficients as large as those deduced by Reason *et al.*<sup>105</sup> strongly affects the calculated SAW velocities. As seen from Figure 6-1, simulations B and C significantly underestimate  $V_{\text{SAW}}$  in both the  $\langle 110 \rangle$  and the  $\langle 100 \rangle$  directions. The discrepancies are smaller for simulation C, but still reach more than 10% in the  $\langle 100 \rangle$  direction for  $x = 0.025$ . If simulations B and C were to use the HRBS-derived elastic constants of GaAs (as used in simulation D) instead of those suggested by Madelung, the discrepancies would increase even more.

The disagreement between the experimental data and the results of simulations B and C is due either to the bowing coefficients  $b_{11}$  and  $b_{12}$ , or to the adopted linear dependence of  $c_{44}$  on the composition ( $b_{44} = 0$ , see Table 6-1). In order to verify if other values of  $b_{44}$  can lead to a better agreement with experiment, we have traced the dependence of the calculated  $V_{\text{SAW}}$  ( $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$ ) on  $c_{44}$  for a fixed N concentration  $x = 0.025$ . The results are shown in Figure 6-2 for  $b_{11}$  and  $b_{12}$  corresponding to simulation C. It is clear from the figure that no value of  $c_{44}$  can give a satisfactory agreement with experiment for both crystallographic directions simultaneously. The dependence of  $V_{\text{SAW}}$  on  $c_{44}$  for the other set of bowing coefficients ( $b_{11}$  and  $b_{12}$  corresponding to simulation B) is similar, but the discrepancies are even

larger. Therefore, we conclude that the measured SAW velocities are incompatible with the large composition dependent bowing coefficients deduced by Reason *et al.*<sup>105</sup>

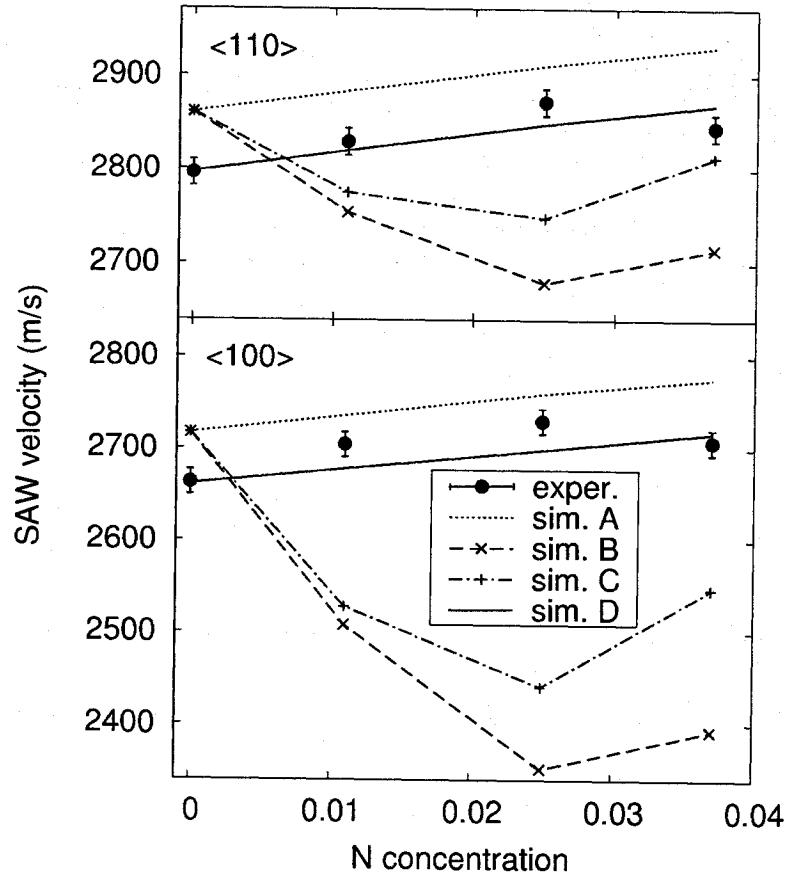


Figure 6-1 : Experimentally measured (solid circles with error bars) and simulated SAW velocities in the <110> (upper panel) and <100> (lower panel) directions. Simulation A uses  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants calculated as a linear interpolation between GaAs and GaN, whereas the parameters for simulations B and C are obtained using the elastic constant bowing coefficients of Ref. 105. Simulation D is similar to simulation A but uses a different set of elastic constants for GaAs (see Table 6-1 for details).



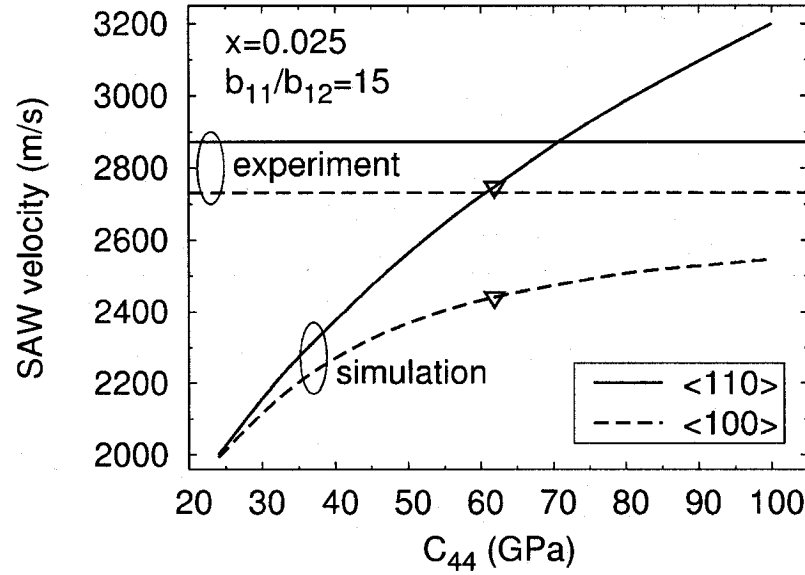


Figure 6-2 : Variation of the simulated SAW velocities in the  $\langle 110 \rangle$  (solid line) and  $\langle 100 \rangle$  (dashed line) directions as a function of  $c_{44}$  for the sample with  $x = 0.025$ .  $c_{11}$  and  $c_{12}$  are calculated as in simulation C (see Table 6-1). The horizontal lines indicate the experimentally measured velocities. The triangles indicate the points corresponding to simulation C in Figure 6-1.

The lower experimental  $V_{\text{SAW}}$  value for  $x = 0.037$  (see Figure 6-1) is possibly due to the weak influence of the cracks in the film or, more likely, to the fact that samples in this range of composition have been found to contain a larger concentration of As vacancies. This is also the most probable explanation to the large deviation of the lattice constant from Vegard's rule observed in this series of samples.<sup>107,122</sup> Thus, although the decrease of  $V_{\text{SAW}}$  at  $x = 0.037$  is of the order of the experimental error, it could be interpreted as the onset of a nonlinear behavior of the elastic properties. However, our results demonstrate that such nonlinearities due to defects and compositional disorder are negligible in the concentrations range considered ( $0 \leq x \leq 0.037$ ) and that the linear approximation gives a satisfactory description of the elastic constants of the material.

## **6.6 : Conclusion**

In conclusion, we have carried out HRBS measurements of the SAW velocity in thin layers of dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys grown by OMVPE. We have compared the measured values with results from theoretical simulations in order to investigate the validity of different hypotheses for the variation of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants with composition. The hypothesis of a linear variation of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  elastic constants between those of GaAs and cubic GaN is in good agreement with the experimental data for  $0 < x < 0.037$ . Although the growth technique and the growth conditions (temperature, pressure, nature of the sources, etc.) may affect the level of crystal quality and purity, we do not expect the elastic properties to depend noticeably upon those factors. One can thus confidently use the approximation of a linear compositional dependence of the elastic constants for stress evaluation in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epilayers.

## **6.7 : Acknowledgements**

This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chair Program, and the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia through the project MAT-2003-01880. R.A.M. acknowledges the financial assistance of the Ministerio de Educacion y Ciencia (Spain) while on sabbatical leave at the ICMN (Madrid) and is indebted to Drs. C. Prieto and A. de Andres for discussions leading to this research. We also acknowledge the generous support of the Rohm and Haas Company for the DMHY organometallic precursor.

## CHAPITRE 7 : Multicouches GaAsN / GaAs et quaternaires InGaAsN

Ce chapitre regroupe des résultats ayant des implications plus technologiques, en ce sens qu'elles concernent des procédés ou des matériaux directement utilisables pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Les sujets traités sont la croissance de structures multicouches GaAsN/GaAs et la croissance d'alliages quaternaires InGaAsN. L'expertise de ces procédés a notamment été développée dans le but d'étudier les propriétés optiques de telles structures. D'un point de vue structural, l'emphase a été mise sur le contrôle et la caractérisation des interfaces de même que sur la détermination de la composition des épilayers. Chacun des sujets mentionnés ci-haut n'a toutefois été abordé qu'à titre exploratoire et l'auteur ne prétend pas en faire une étude exhaustive. Seuls les résultats des analyses structurales sont ajoutés en complément à la thèse, essentiellement à titre informatif pour guider les travaux futurs. Certains résultats de la caractérisation optique ont déjà été publiés,<sup>184</sup> et d'autres analyses sont en cours. Celles-ci font l'objet de la thèse de M. Stéphane Turcotte.

### 7.1 : Croissance de structures GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> / GaAs multicouches

Dans la conception des dispositifs laser à semi-conducteurs, la région dite « active » est constituée d'un empilement périodique de couches très minces (quelques nm d'épaisseur) formant des puits quantiques dans lesquels les recombinaisons électrons-trous sont favorisées. On ne rapporte généralement pas la présence de pics excitoniques dans les courbes d'absorption des puits quantiques de GaAsN/GaAs alors que les structures à base de semi-conducteurs plus conventionnels présentent généralement des pics excitoniques intenses. Afin d'étudier ultérieurement ce phénomène et d'examiner la faisabilité de structures multicouches (qualité d'interfaces) à partir du système d'épitaxie et des sources OM dont nous disposons, un ensemble d'échantillons de 7 x [GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs] a été préparé pour différents flux de DMHy. La Figure 7-1 montre les courbes HR-XRD obtenues à partir de ces échantillons. Certains

d'entre eux présentent des franges d'épaisseur très nettes, démontrant ainsi une bonne qualité d'interfaces. On peut aussi distinguer les pics satellites dans toutes les courbes, sauf celle où  $X_V = 0,44$ , car la teneur en azote est probablement trop faible pour produire des interfaces distinctes.

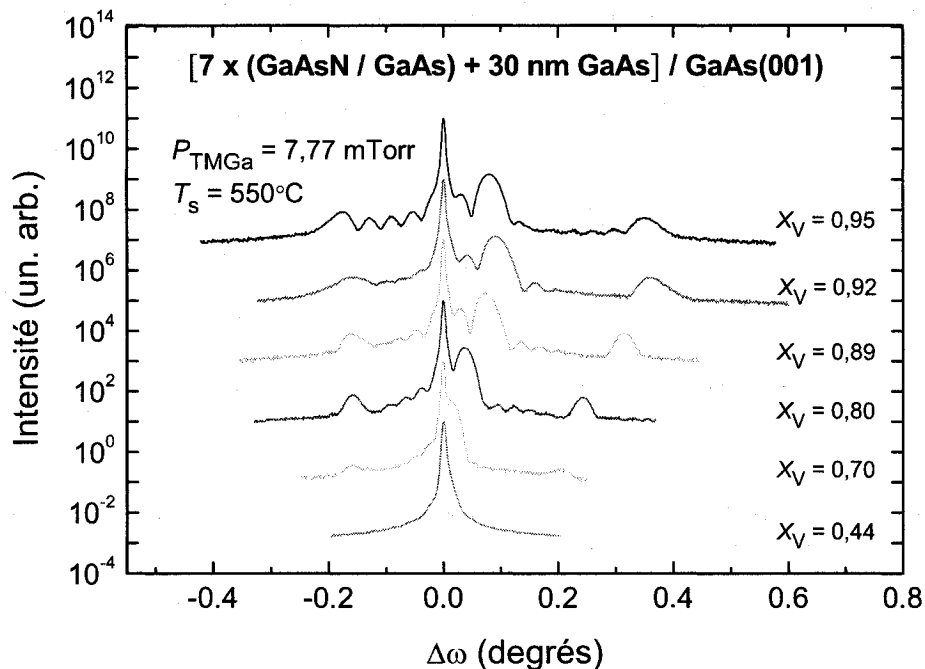


Figure 7-1 : Courbes HR-XRD de structures multicouches  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ .

Afin de déterminer la composition de ces couches à partir des courbes de diffraction des rayons X, il faut dans un premier temps déterminer le rapport d'épaisseur des couches de GaAs et de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Le rapport des temps de croissance à lui seul (ici de 2,85) n'est pas suffisant, car le taux de croissance de chacun des alliages est différent selon le flux de DMHy, même si le flux de TMGa demeure constant. L'imagerie par microscopie électronique en transmission s'impose donc. Dans le cas des croissances où  $X_V = 0,44$  et 0,70, la teneur en azote s'est avérée être trop faible pour obtenir un contraste de diffraction permettant de distinguer le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  du GaAs. Parmi les autres échantillons, seul celui fait à  $X_V = 0,92$  a été préparé en lame mince, et un rapport d'épaisseur de GaAs /  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  de 1,6 a été observé (Figure 7-2). On voit aussi que la

première couche de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  (près du substrat) est plus mince que les autres, et ce manquement à la périodicité est probablement à l'origine de la détérioration de la courbe de diffraction correspondante (Figure 7-1). Ce problème n'est évidemment pas souhaitable et pourrait avoir potentiellement deux origines, dont l'une pourrait sans doute être résolue aisément.

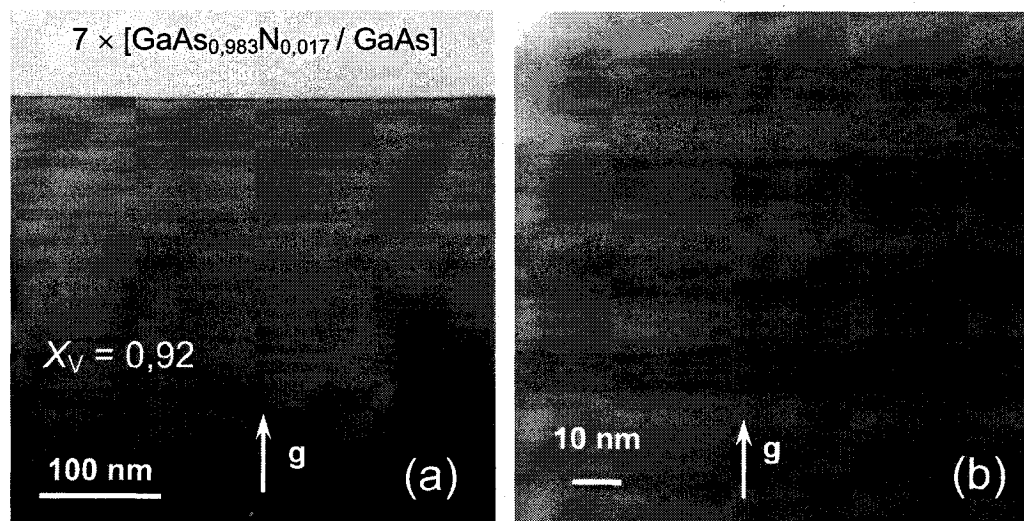


Figure 7-2 : Images XTEM en fond clair d'une structure multicouche  $7 \times [\text{GaAs}_{0,983}\text{N}_{0,017}/\text{GaAs}]$ . Toutes les photos ont été obtenues entre  $[3\bar{2}0]$  et  $[1\bar{1}0]$  sous des conditions  $2f-1g$  pour  $g = [002]$  et  $s_g$  légèrement positif. La photo (a) a été prise près de  $[3\bar{2}0]$  tandis que la photo (b) a été prise près de  $[1\bar{1}0]$ .

Lors de la croissance des échantillons, la première moitié de la couche tampon a été faite à  $650^\circ\text{C}$  (car c'est à cette température que le GaAs est de meilleure qualité), puis la température a été graduellement diminuée à  $550^\circ\text{C}$  durant la seconde moitié du dépôt. La croissance du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  a ensuite été entreprise immédiatement, sans interruption de croissance, et la plus faible épaisseur de la première couche pourrait donc s'expliquer en toute vraisemblance par une instabilité de la température. Pour corriger le problème et vérifier si cette hypothèse est valide, il faudrait prévoir un temps de maintien plus long entre le dépôt des couches de GaAs et de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  afin de permettre à la température de mieux se stabiliser. L'autre raison susceptible d'expliquer que la

première couche soit plus mince est un peu plus complexe. Il pourrait en effet s'agir d'un effet lié à l'introduction initiale du DMHy dans le réacteur, qui modifie alors instantanément la cinétique de croissance à la surface. Le taux de croissance pourrait dans ce cas chuter brusquement, durant quelques instants, avant que ne s'établisse un nouvel équilibre entre l'adsorption et la désorption des molécules à la surface du substrat. Cette théorie sera réexaminée un peu plus bas, avec en main certains résultats capables de l'appuyer.

Dans l'ensemble, les interfaces vues à la Figure 7-2 paraissent très planes et aucune différence apparente n'existe entre les interfaces inférieures et supérieures des puits. Les traits plus foncés que l'on discerne aux interfaces sont dus au contraste de contrainte causé par le vecteur de déplacement du cristal (voir section 3.4.1). Bien que les interfaces soient relativement abruptes, il subsiste tout de même une certaine zone diffuse (de l'ordre d'un ou deux nanomètres) qui correspond environ à la limite de résolution dans ce mode d'imagerie. Dans les structures  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ , la formation d'interfaces abruptes représente toutefois une difficulté intrinsèque. En effet, prenons le cas hypothétique d'un puits quantique d' $(\text{In})\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}$  ayant une épaisseur de 7 nm. Ceci représente en fait à un empilement d'environ 12,5 mailles élémentaires de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , ou 25 monocouches. Chaque maille contenant 4 sites d'élément V, il n'y aura qu'un seul atome d'azote par colonne de mailles élémentaires ! C'est dire qu'une colonne d'élément V sur quatre contient un atome d'azote. Vu autrement, la distance moyenne entre deux atomes d'azotes répondant à une distribution aléatoire sera d'environ 3 mailles élémentaires, ou 1,7 nm. Il ne faut donc pas s'étonner qu'il soit difficile d'obtenir des interfaces abruptes dans ce type de matériaux puisque les couches de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ne sont en quelque sorte qu'une inhomogénéité de composition.

Il serait tout de même envisageable d'améliorer la qualité des interfaces en optimisant la séquence d'introduction des OM durant la croissance. Pour les échantillons dont il est question ci-haut, les flux de TMGa et TBAs sont demeurés ininterrompus, et seul le flux de DMHy était ajouté au mélange pour la croissance des couches de GaAsN.

En utilisant une séquence plus complexe et des temps d'interruption opportuns entre chaque couche, on permet à la phase gazeuse de se régénérer et aux atomes en surface de se réorganiser. Deux différentes combinaisons ont été essayées, soient (3,2,1,1) et (3,4,4,3), dont la séquence est illustrée schématiquement à la Figure 7-3. Cette séquence est appelée (3,4,4,3) en référence aux temps de maintien respectifs (en secondes) sous flux d'éléments V. Les résultats étaient cependant peu probants, car ni les courbes HR-XRD, ni les courbes d'absorption optique n'ont démontré un changement significatif selon les séquences utilisées. Le choix de ces séquences était basé sur des travaux antérieurs fait au laboratoire sur un autre système III-V<sup>A</sup>-V<sup>B</sup>, soit des hétérostructures InAsP/InP.<sup>185</sup> D'autres combinaisons pourraient toutefois s'avérer plus fructueuses et mieux adaptées au système de matériaux considéré ici.

Rappelons-nous que selon l'imagerie TEM, le rapport d'épaisseur des couches de GaAs et de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> dans le GaAsN-72 est de 1,6. En respectant cette proportion, il est possible de simuler la courbe expérimentale pour en extraire la composition des couches de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. Le résultat pour cet échantillon particulier est illustré à la Figure 7-4. Le Tableau 7-1 présente quant à lui la liste complète des résultats pour tous les échantillons en supposant, en première approximation, que le rapport d'épaisseur de 1,6 soit constant. Nous savons toutefois que cela n'est pas strictement vrai car le taux de croissance de GaAsN varie avec le flux de DMHy, mais nous ne disposons pas des résultats exacts pour les autres échantillons.

Dans l'échantillon GaAsN-68, l'absence de franges d'épaisseur et de pics de GaAsN indiquent, comme prévu, une très faible incorporation d'azote. En tenant compte de la légère asymétrie du pic de GaAs et en considérant que les épaisseurs de GaAs et de GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> sont les mêmes que pour GaAsN-69, on peut tout de même estimer que  $x$  est environ égal ou inférieur à 0,0005.

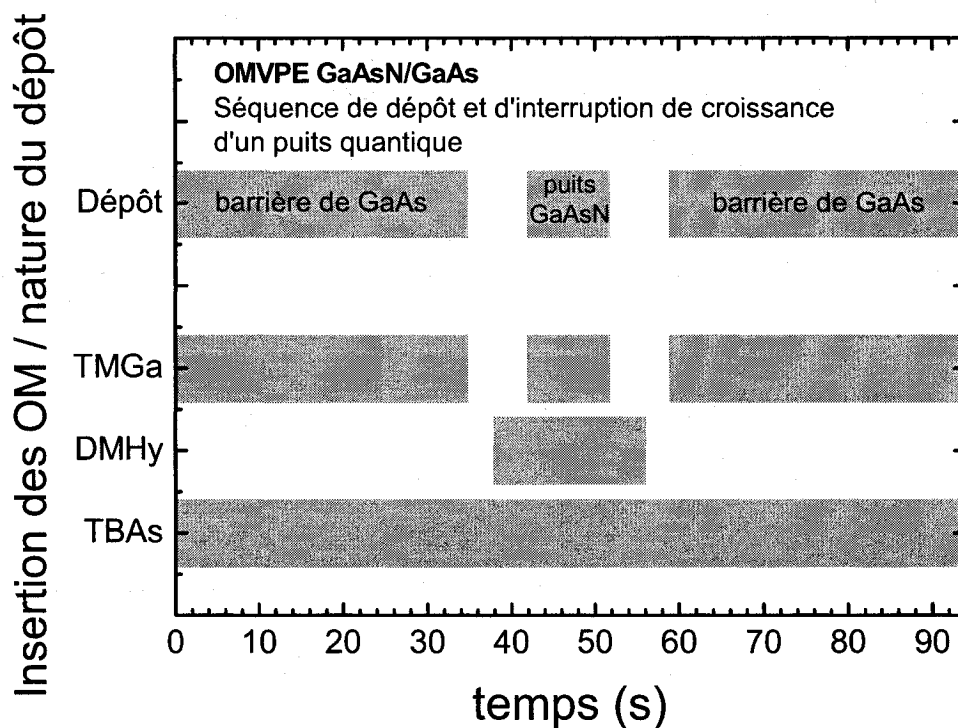


Figure 7-3 : Représentation graphique des temps d'interruption lors de la croissance d'un puits de GaAsN entre deux barrière de GaAs selon la séquence d'interruption (3,4,4,3). C'est l'apport en TMGa qui initie la croissance, alors que les maintiens sous TBAs et DMHy permettent de régénérer la phase vapeur et la surface de croissance (équilibre adsorption/désorption, réorganisation des atomes et des précurseurs en surface).



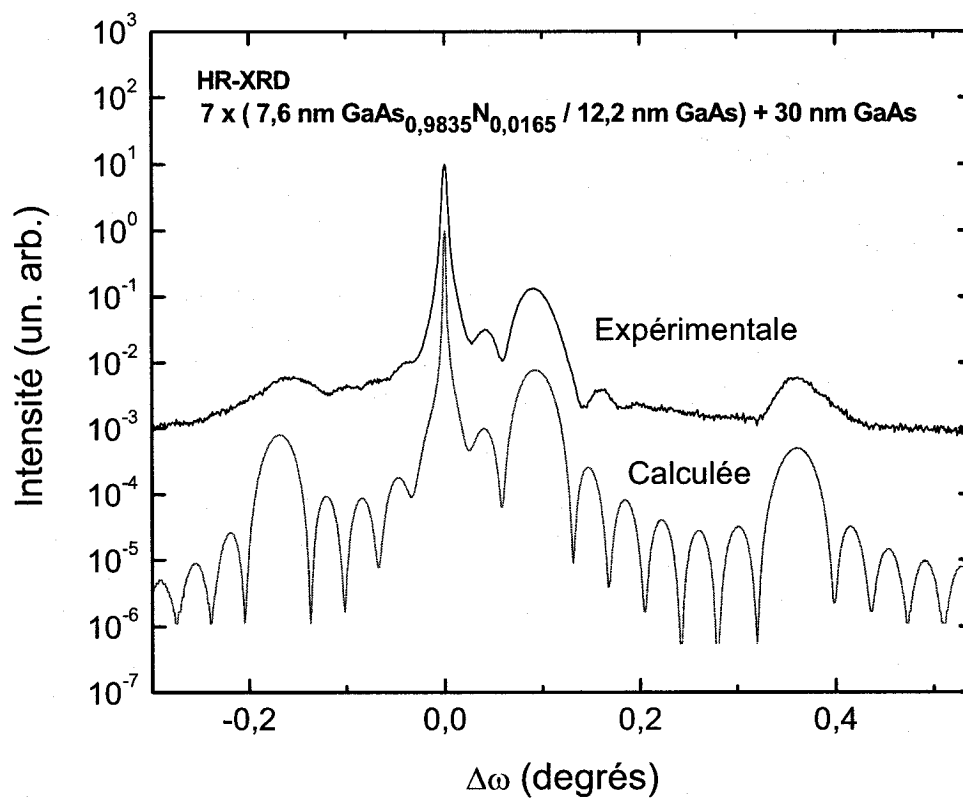


Figure 7-4 : Courbes de diffraction expérimentale et calculée de l'hétérostructure  $7 \times [7,6 \text{ nm GaAs}_{0,983}\text{N}_{0,017} / 12,2 \text{ nm GaAs}] + 30 \text{ nm GaAs}$ . La courbe calculée a été décalée pour plus de clarté.

Tableau 7-1 : Composition et épaisseur du GaAs et GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> dans des échantillons multicouches telles que déterminées par simulation des courbes XRD avec un rapport d'épaisseur GaAs / GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> de 1,6.

#éch	$X_V$	Période (nm) ± 5%	GaAs (nm) ± 5%	GaAs <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> (nm) ± 5%	$X$ ± 5%
GaAsN-73	<b>0,95</b>	19,5	12,0	7,5	0,0150
GaAsN-72	<b>0,92</b>	19,8	12,2	7,6	0,0165
GaAsN-71	<b>0,89</b>	22,0	13,5	8,5	0,0136
GaAsN-70	<b>0,80</b>	26,0	16,0	10,0	0,0074
GaAsN-69	<b>0,70</b>	30,0	18,5	11,5	0,0026
GaAsN-68	<b>0,44</b>	--	--	--	≤ 0,0005

Tableau 7-2 : Comparaison de la composition de la teneur en azote  $x$  et des taux de croissance du GaAs et du GaAsN pour des couches très minces (puits quantiques) et épaisses (~250 nm) faites sous des conditions identiques.

$X_V$	Puits quantiques			Couches épaisses		
	$r_g$ GaAs (nm/s)	$r_g$ GaAsN (nm/s)	$x$	$r_g$ GaAs (nm/s)	$r_g$ GaAsN (nm/s)	$X$
	± 5%	± 5%	± 5%	± 5%	± 5%	± 5%
<b>0,95</b>	0,18	0,31	0,0150	0,31	0,06	0,17
<b>0,92</b>	0,18	0,32	0,0165	0,31	0,24	0,037
<b>0,89</b>	0,20	0,35	0,0136	0,31	0,27	0,025
<b>0,80</b>	0,23	0,42	0,0074	0,31	0,25	0,012
<b>0,70</b>	0,27	0,48	0,0026	0,31	0,27	0,0071
<b>0,44</b>	--	--	≤ 0,0005	0,31	0,31	0,0018

Toujours selon le Tableau 7-1, la valeur de  $x$  est seulement de 0,0150 pour  $X_V = 0,95$  (GaAsN-73). Ce résultat est fort surprenant étant donné que la phase vapeur est plus riche en DMHy que dans tous les autres échantillons. Cette observation s'explique probablement à cause du rapport des épaisseurs que l'on a fixé à 1,6. À  $X_V = 0,95$ , il est fort probable que le taux de croissance du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  diminue à cause de la surabondance de DMHy et que ce rapport ne soit plus respecté. Par exemple, il suffirait que l'épaisseur de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  soit de 6 nm pour que la concentration d'azote corresponde à 0,0185. Cela représenterait une diminution du taux de croissance d'environ 20% par rapport à GaAsN-72, pour lequel  $X_V = 0,92$ , et il y a fort à parier qu'il soit en réalité réduit davantage. Les croissances précédentes de couches épaisses ont en effet révélées que les conditions de croissance du GaAsN-73 (550 °C et  $X_V = 0,95$ ) se trouvaient en régime de forte incorporation et provoquaient une chute rapide du taux de croissance du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  (voir Tableau 7-2, à  $X_V = 0,95$ ). Compte tenu des incertitudes associées à ce type d'incorporation, il serait spéculatif de vouloir tirer davantage d'informations sur cet échantillon sans d'abord en obtenir une vue transversale en TEM.

À ce titre, cet échantillon ne fait malheureusement pas exception. En effet, le Tableau 7-2 présente une comparaison de la composition et des taux de croissance de GaAs et de GaAsN mesurés dans des échantillons élaborés en couches minces (puits quantiques) ou épaisses (nominalement 250 nm) sous des conditions de croissances identiques. On note un désaccord frappant dans à peu près tous les cas ! La première cause apparaît bien sûr être que l'approximation d'un ratio d'épaisseur constant de 1,6 pour toutes les structures multicouches était erronée. Si on acceptait un ratio d'épaisseur plus élevé, alors les compositions et les taux de croissance se rapprocheraient un peu plus des valeurs observées dans les couches épaisses. Mais ces faits n'expliquent pas les résultats pour  $X_V = 0,92$  et cachent une réalité un peu plus subtile, soit que la cinétique de croissance des couches très mince diffère de celle des couches plus épaisses. Plus précisément, cela signifie que le dépôt des toutes premières monocouches d'un matériau (GaAs sur GaAsN, ou GaAsN sur GaAs) se fait selon un taux de croissance différent de

celui observé en régime permanent. C'est pour cette raison particulière que l'effet est seulement visible sur les couches très minces, ne comptant que quelques dizaines de monocouches.

La cause la plus probable (mais peut-être pas nécessairement exclusive) de la modification du taux de croissance initial des premières monocouches est encore une fois la présence du DMHy en très grande quantité. Le mécanisme exact n'est pas connu, mais cela illustre bien l'importance accrue d'utiliser des temps d'interruption de croissance adéquats, pour permettre à la surface de se renouveler (en permettant par exemple au DMHy de se désorber complètement) afin d'atteindre un régime permanent plus rapidement lors de la croissance. En tenant compte de ces observations, il est possible de spéculer quant à la séquence d'interruption qui permettrait d'obtenir des taux de croissance plus stables et de meilleures interfaces. En effet, afin de laisser suffisamment de temps au DMHy pour s'adsorber et se désorber, il serait préférable d'utiliser des temps de maintiens plus long sous flux combinés de TBAs et DMHy. Par exemple, la séquence (3,10,10,3) serait potentiellement plus convenable au système GaAsN/GaAs que les séquences optimisées pour l'InAsP/InP, où les flux d'éléments V n'étaient pas aussi élevés. Seule mise en garde : des temps d'interruption prolongés entraînent aussi une contamination des interfaces plus importante.

Bref, les observations faites sur les hétérostructures multicouches sous-entendent qu'il est possible d'obtenir des interfaces de qualité, mais qu'un examen plus approfondi des interruptions de croissance sera nécessaire. Aussi, une attention particulière devrait simultanément être portée à la dépendance du taux de croissance en fonction du flux de DMHy pour s'assurer de mieux contrôler les épaisseurs des puits de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , sans quoi une vue transversale en TEM devient quasi inévitable afin de bien caractériser la composition des multicouches de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ .

## 7.2 : Croissance de composés quaternaires $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$

D'un point de vue pratique, la croissance d'alliages quaternaires  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  n'apparaît guère plus compliquée que la croissance d'alliage ternaire  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Tout au plus doit-on ajouter un quatrième type de précurseur, le  $\text{TMIn}$ , qui permettra d'incorporer un élément supplémentaire dans la phase solide. L'indium étant un élément III au même titre que le gallium, on devrait s'attendre à ce que son ajout se fasse sans heurt, car l'incorporation des éléments III est plutôt élémentaire en OMVPE. La réalité n'est malheureusement pas toujours aussi simple, et la difficulté principale réside essentiellement dans le contrôle de la composition et des propriétés de cet alliage. Obtenir une couche d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  en accord de maille avec le substrat de GaAs, par exemple, demande de maîtriser simultanément les teneurs en indium et en azote. Ceci est loin d'être trivial et le premier problème que l'on rencontre lors de la caractérisation est donc d'évaluer les fractions incorporées pour chaque élément.

Si la diffraction des rayons X à haute résolution s'avère être une technique simple et très efficace pour caractériser les alliages ternaires, son utilisation se révèle beaucoup plus délicate avec des alliages quaternaires. Le HR-XRD ne permet en fait que de mesurer les paramètres de maille parallèle et perpendiculaire d'une épicoche. Puisque les atomes substitutionnels d'indium et d'azote ont tous deux un effet sur le paramètre de la maille hôte de GaAs, il est impossible de retrouver la composition d'un échantillon quaternaire inconnu. Il faut donc trouver par un autre moyen la teneur en indium (ou en azote) afin de déduire la teneur en azote (ou en indium) à l'aide de simulations de la courbe HR-XRD. Pour ce faire, on peut préalablement procéder au dépôt d'une épicoche dans laquelle on omet le flux de  $\text{DMHy}$  ou de  $\text{TMIn}$  pour former un alliage ternaire d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  ou de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Si tous les autres paramètres de croissance demeurent par ailleurs inchangés, on pourrait en théorie caractériser le système en entier à l'aide du HR-XRD. Cette méthode demande toutefois que toutes les couches soient cohérentes et respectent la règle de Vegard. Aussi cette procédure n'est-elle valide que si les teneurs en In et en N sont indépendantes les unes des autres. Or, il a

été rapporté que la teneur en azote diminuait lorsque le DMHy était mélangé au TMIn.<sup>114,145,186</sup> Par contre, on ne s'attend pas à ce que l'incorporation d'indium varie en fonction du flux de DMHy, car le coefficient d'incorporation des éléments III est réputé comme étant très stable. Même si le taux de croissance peut varier avec le flux de DMHy, le ratio In : Ga devrait rester plutôt stable. À notre connaissance, ceci n'a toutefois jamais été vérifié expérimentalement dans le système  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  en général, et encore moins avec la combinaison de sources OM que nous utilisons. Pour déterminer la composition d'un alliage quaternaire de ce type par HR-XRD, il apparaît donc préférable d'estimer dans un premier temps la teneur en In dans des couches de  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ , plutôt que de travailler avec le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Dans cet ouvrage, nous nous proposons malgré tout d'explorer ces deux avenues, ce qui permettra du même coup de mieux connaître l'interdépendance de l'incorporation d'indium et d'azote.

Afin de tirer des conclusions quant à la validité de la méthode proposée ci-haut, nous avons eu recours à des analyses chimiques indépendantes pour déterminer les concentrations d'In et de N. Pour les concentrations d'indium utilisées ici ( $0,01 < y < 0,088$ ), le RBS représente une technique adéquate pour effectuer une analyse juste et fiable. Par contre, la faible teneur en azote rend sa quantification très difficile, même en NRA, et on peut s'attendre à une plus grande incertitude sur cette mesure. Le SIMS aurait aussi été adéquat pour effectuer ces tâches, mais la disponibilité de l'appareil et de l'expertise rendait difficile son utilisation. Le Tableau 7-3 présente les résultats obtenus pour plusieurs échantillons. On y retrouve les valeurs de  $x$  et de  $y$  estimées pour les alliages ternaires et quaternaires selon les courbes HR-XRD et selon les analyses par faisceaux d'ions (RBS pour l'indium, NRA pour l'azote). On y aperçoit aussi les ratios  $y/x$  déterminés selon chacune des méthodes. Pour des couches cohérentes comme celles-ci, le ratio mesuré par HR-XRD demeure le plus fiable, car cette technique est extrêmement précise à cet égard. Les ratios obtenus selon les différentes méthodologies sont toutefois pratiquement identiques dans ce cas-ci. Le coefficient de relaxation  $R$ , calculé suite aux mesures HR-XRD, est aussi donné. Les courbes ayant été acquises par pas de 0,001 degré, l'incertitude sur la position des pics de diffraction rend

toute valeur de  $R$  inférieure à 0,02 non-significative. Enfin, les compositions des alliages quaternaires déterminées par HR-XRD reposent sur l'hypothèse que la teneur en In est invariante par rapport aux couches similaires d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  qui les précèdent.

Tableau 7-3 : Comparaison de la composition de certaines épicoches d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  déterminées par HR-XRD et par analyse par faisceaux d'ions. Le ratio  $y/x$  et le coefficient de relaxation  $R$  sont aussi donnés.

#éch.	HR-XRD				Faisceaux d'ions		
	$y$	$x$	$y/x$	$R$	$y$ (RBS)	$x$ (NRA)	$y/x$
	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$			$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	
GINA-012	0,042	0	--	0,16	--	--	--
GINA-013	0	0,030	--	< 0,02	--	--	--
GINA-018	0,042	0,017	2,5	< 0,02	0,05	0,02	2,5
GINA-038	0,010	0	--	< 0,02	0,012	0	--
GINA-036	0	0,008	--	< 0,02	0	0,008	--
GINA-037	0,010	0,010	1,0	< 0,02	0,008	0,009	0,9
GINA-039	0,025	0	--	0,13	0,032	0	--
GINA-041	0	0,017	--	< 0,02	0	0,026	--
GINA-040	0,025	0,0097	2,5	< 0,02	0,033	0,014	2,4

Il ressort de ces analyses des résultats plutôt mitigés qui incitent à la plus grande prudence lors de la caractérisation de la composition. Arrêtons-nous dans un premier temps sur l'interdépendance de l'incorporation d'indium et d'azote. L'analyse RBS des échantillons GINA-039 et GINA-040 laisse supposer que la teneur en indium est indépendante du flux de DMHy, alors que selon les échantillons GINA-038 et GINA-037,  $y$  diminue de 0,012 à 0,008 lorsque le DMHy s'ajoute à la réaction. Dans ces deux derniers échantillons, la valeur moyenne de  $y$  est cependant exactement la valeur de 0,010 estimée par HR-XRD. Qui plus est, il est probable que les faibles différences observées dans chacune de ces situations ( $\Delta y = 0,001$  et  $\Delta y = 0,004$ ) ne fassent

qu'illustrer les limites de la technique RBS pour cette gamme de composition. Il est donc *a priori* difficile d'établir une tendance claire, mais il n'y a aucun indice significatif que l'incorporation d'indium puisse dépendre de la présence du DMHy. Dans le même ordre d'idée, la Figure 7-5 illustre la dépendance de  $y/(1-y)$  en fonction du ratio  $J_{\text{TMIn}}/J_{\text{TMGa}}$  pour différents échantillons d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$  et d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ . À partir de ce graphique, on note que l'incorporation d'indium dans les alliages quaternaires suit de près le coefficient de distribution de 0,55 observé pour  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$ , et ce même si le flux de TMGa (et conséquemment  $P_{\text{TMGa}}$ ) varie. Ces données confirment que l'incorporation d'indium semble peu influencée par la présence du DMHy

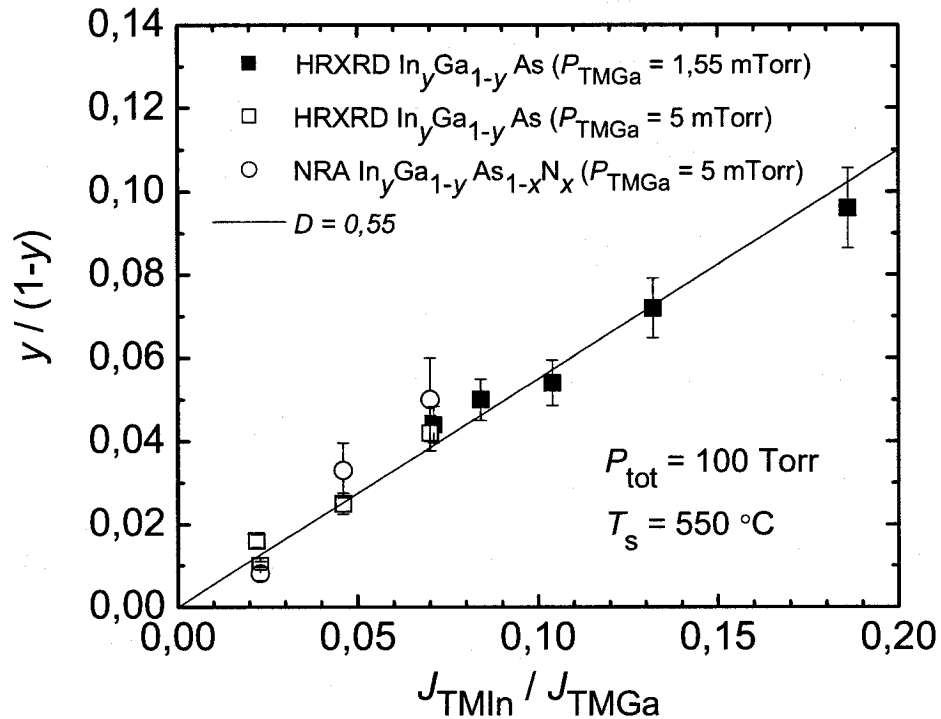


Figure 7-5 : La composition de la phase solide d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As(N)}$  varie de façon linéaire avec le rapport  $J_{\text{TMIn}}/J_{\text{TMGa}}$  dans la phase vapeur, indépendamment de la pression de TMGa. Le coefficient de distribution  $D$  observé est d'environ 0,55.



L'effet de l'indium sur l'incorporation d'azote est, cependant, un peu plus distinct. On a par exemple constaté par NRA une diminution de la teneur en azote d'environ 45% entre les échantillons GINA-041 et GINA-040. Entre GINA-036 et GINA-037, on observe à l'opposé une très légère hausse de  $x$  ( $\Delta x = 0,001$ ) en présence d'indium, mais encore ici, ce résultat apparaît peu significatif compte tenu des limites du NRA pour l'analyse d'une aussi faible fraction d'azote ( $x = 0,008$ ). En outre, le flux de TMIn était en particulier beaucoup moins important dans cette série de croissances, et son effet sur l'incorporation d'azote devrait en conséquence être plus limité. Pour s'assurer de l'effet de l'indium sur  $x$ , on peut se référer aux teneurs en azote mesurées par HR-XRD et NRA dans les échantillons GINA-013 et GINA-018. Pour GINA-013 ( $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ), le HR-XRD donne une évaluation de  $x = 0,03$ , mais cette valeur chute à 0,017 et 0,02 en présence d'indium (GINA-018) selon les mesures HR-XRD et NRA, respectivement. Il s'agit d'une chute de 30 à 40%. Il a été proposé que ce comportement dépende directement de la chimie des précurseurs (interactions TMIn-TMGa-DMHy), car l'effet n'est pas observé quand la source d'azote est le  $\text{NF}_3$ .<sup>187</sup>

Avec les faibles ratios  $J_{\text{TMIn}}/J_{\text{TMGa}}$  utilisés dans ces expériences ( $J_{\text{TMIn}}/J_{\text{TMGa}} < 0,07$ ), il est difficile de s'expliquer intuitivement comment une aussi petite quantité de TMIn, une molécule pourtant très semblable à TMGa et se décomposant de façon similaire, puisse en arriver à inhiber à ce point l'incorporation d'azote. Le large excès de DMHy par rapport à TMIn ( $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{TMIn}} > 1000$ ) laisse quant à lui penser que les réactions concernées prennent bel et bien place à la surface du substrat. En effet, si le rôle du TMIn était d'éliminer le DMHy en phase gazeuse, le résultat serait négligeable. En se décomposant, le TMIn libère des groupes méthyles tout comme le fait le TMGa et, de même, l'apport additionnel de  $\text{CH}_3$  (de 7% tout au plus) ne saurait justifier une telle baisse dans l'incorporation d'azote. L'indium pourrait peut-être jouer un rôle de catalyseur pour une réaction menant à la désorption de molécules riches en azote, mais ceci demeure spéculatif. En fait, on peut comparer ces résultats à un système similaire déjà étudié dans nos laboratoires, soit le  $\text{InP}_{1-x}\text{N}_x/\text{InP}$ , dans lequel l'incorporation d'azote s'est révélée être difficilement réalisable. Ces couches étaient

préparées à partir de TMI<sub>n</sub>, de terbutylphosphine (une molécule ayant la même architecture que le TBAs) et de DMHy. L'incapacité à incorporer de l'azote dans l'InP est peut-être causée par le même phénomène menant à la diminution de la teneur en azote lorsqu'on ajoute de l'indium au GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>.

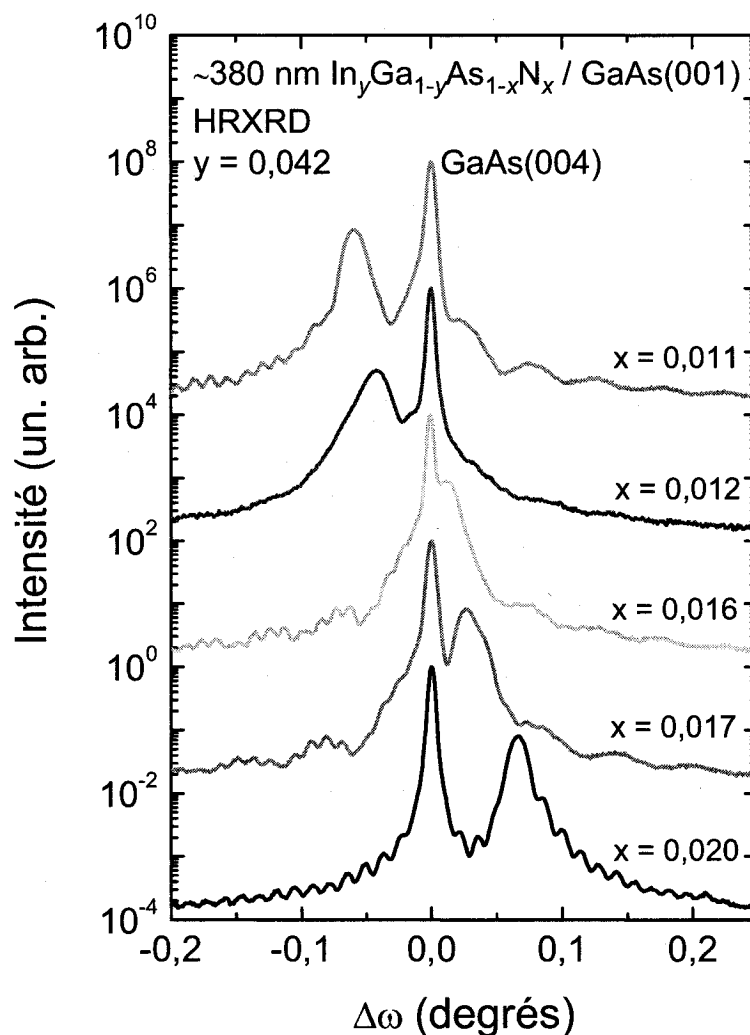


Figure 7-6 : Courbes de diffraction des rayons X à haute résolution sur des couches de In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>As<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> / GaAs(001). La teneur en In a été fixée à y = 0,042 selon une analyse HR-XRD indépendante sur une épiscouche de In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>As / GaAs(001). La teneur en azote (x) est estimée à partir de la simulation des courbes de diffraction.

D'un point de vue structural, les couches d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  semblent toutefois d'extrêmement bonne qualité. La Figure 7-6 montre par exemple les courbes HR-XRD provenant d'une série de croissances d'alliages quaternaires dans laquelle le flux de TMIn a été gardé constant de manière à obtenir une teneur en indium identique dans toutes les épicoches. En variant seulement le flux de DMHy pour incorporer plus ou moins d'azote, on arrive à modifier le paramètre de maille du  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  et on arrive du coup à faire basculer la contrainte en territoire positif ou négatif. Pour fin de simplicité, la teneur en indium déterminée par HR-XRD ( $y = 0,042$ ) a été retenue pour exécuter les simulations permettant d'estimer  $x$ . Et dans ce cas précis, l'échantillon pour lequel  $x = 0,016$  est pratiquement en accord de maille avec le substrat de GaAs.

La présence de franges d'épaisseur démontre notamment la grande qualité et la grande uniformité des dépôts. Certaines des courbes présentées à la Figure 7-6 contiennent même deux périodes d'oscillations distinctes. La plus courte période correspond à l'épaisseur de l'épicoche, tandis que la plus longue est causée par la couche tampon de GaAs, dont l'épaisseur avoisine ici les 100 nm. La couche tampon n'est normalement pas décelée en HR-XRD puisqu'elle est de même nature que le substrat, mais la présence d'impuretés dans la couche ou à l'interface substrat/couche-tampon est susceptible de créer ce genre de phénomène. Ces impuretés *pourraient* par exemple provenir de traces de TMIn, adsorbées sur les parois des conduits lors de croissances antérieures, qui contaminent la phase vapeur durant les croissances subséquentes. Ce phénomène est connu en OMVPE comme un effet de mémoire. Il est cependant improbable que cet effet de mémoire, s'il est bel et bien en cause, soit dû au DMHy, car rien n'indique sa présence lors de la croissance d'alliages ternaires GaAsN.

La Figure 7-7 montre à titre informatif les courbes d'absorption optique réalisées sur certains échantillons d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ . On y voit notamment que le seuil d'absorption d'un échantillon d' $\text{In}_{0,042}\text{Ga}_{0,958}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$  se situe en dessous de 1,1 eV. La présentation et le traitement plus élaboré des ces résultats seront disponibles dans la thèse de Stéphane Turcotte.

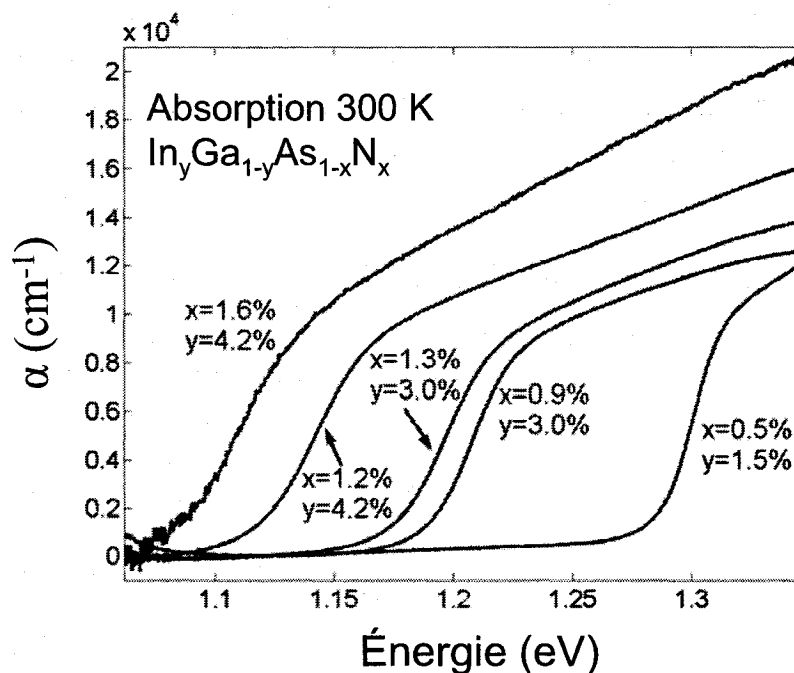


Figure 7-7 : Courbes d'absorption optique réalisées à 300 K sur des échantillons d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .

En résumé, les études préliminaires ont permis de constater qu'il était possible de faire croître du  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  d'excellente qualité structurale, et les résultats d'analyses chimiques indépendantes ont démontré que l'incorporation d'indium était indépendante du flux de DMHy, ce qui a permis de valider une méthodologie entièrement basée sur le HR-XRD pour déterminer la composition de ces alliages quaternaires.

## CHAPITRE 8 : Discussion générale

### 8.1 : Synthèse des résultats

Nous avons mentionné en introduction comment les propriétés propres à l'azote influençaient de façon inhabituelle la structure des bandes électroniques des nitrures dilués III-V-N. À travers les résultats présentés dans les chapitres 4 à 7, nous avons été à même de constater que cette caractéristique n'est pas la seule à faire de l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  un matériau non-conventionnel. Il se démarque aussi à d'autres points de vue, dont la relaxation des contraintes, l'écart à la règle de Vegard et, surtout, quant aux conditions de croissance tout à fait particulières requises pour palier au faible coefficient de distribution de l'azote entre la phase gazeuse et la phase solide. Car même si la solubilité de l'azote dans le GaAs est très faible, cela n'empêche pas que son incorporation soit peu efficace et que l'on doive utiliser des flux de DMHy extrêmement élevés pour ne substituer que quelques pourcents d'azote aux atomes occupant le sous-réseau d'arsenic dans le cristal.

D'un point de vue cinétique, cette surabondance de DMHy à la surface du substrat de GaAs ( $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{TBAs}} \lesssim 20$ , et  $J_{\text{DMHy}}/J_{\text{TMGa}} \lesssim 500$ ) provoque un chambardement dans les processus de réaction par rapport à la croissance de GaAs pur. Lors du dépôt de puits quantiques multiples de GaAsN / GaAs, cet effet s'exprime notamment par l'incapacité à atteindre rapidement un régime permanent, ce qui se manifeste en soit par une altération du taux de croissance des premières couches atomiques. Dans les couches plus épaisses, où la croissance se fait en régime permanent, le DMHy occupe tout de même une grande partie des sites d'adsorption et cause deux phénomènes : une variation complexe du taux de croissance en fonction du flux de DMHy et de la température, et l'expansion vers des températures plus élevées du régime de croissance limité par la cinétique, comme si le DMHy ralentissait les réactions impliquant le TMGa.

Quant à l'incorporation d'azote proprement dite, elle est en général peu sensible à la température entre 500 et 550 °C, mais diminue rapidement au-delà de cette limite, tel qu'en témoignent les énergies d'activation de 3 et 30 kcal/mol mesurées respectivement pour chacune de ces régions. Seule exception : lorsque le flux de DMHy est très élevé ( $J_{DMHy}/J_{TMGa} \geq 200$ ), l'énergie d'activation demeure faible jusqu'à 575 °C ou plus, car la probabilité d'incorporation croît à un taux plus rapide à haute température. Il est donc préférable de ne pas descendre à des températures aussi basses que 500 °C, car l'incorporation n'y est guère améliorée et l'épiscouche est alors susceptible de contenir plus de défauts. L'incorporation peut par contre être significativement augmentée si le taux de croissance est diminué ou si le rapport V/III est minimisé. Cependant, un taux de croissance plus faible entraîne en général une concentration d'impuretés plus importante, et le ratio  $J_{TBAs}/J_{TMGa}$  doit demeurer supérieur à 5, sans quoi le dépôt est risqué de présenter une déficience en élément V.

La chimie particulière des sources OM utilisées a aussi des répercussions sur la pureté et la qualité du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Dans les échantillons à haute teneur en azote ( $x \rightarrow 0,037$ ), différents défauts ont été observés, dont l'incorporation d'azote non-substitutionnel et la formation de lacunes d'As, vraisemblablement stabilisées par l'hydrogène. Lorsque ces défauts sont en concentration suffisante, ils influencent significativement le paramètre de maille du cristal. La variation du paramètre de maille en fonction de la composition d'un alliage III-V est une donnée très importante en ingénierie des bandes interdites, car elle influence directement le design des dispositifs. En effet, c'est le paramètre de maille qui détermine les contraintes dans les hétérostructures, qui elles-mêmes modifient les structures de bandes et fixent l'épaisseur critique de relaxation. Nous avons observé que le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  fait selon notre procédé respectait la règle de Vegard jusqu'à  $x = 0,03$  environ. Au-delà, la création de lacunes d'As mène à une décroissance plus rapide du paramètre de maille. Selon les données que nous avons recensées dans la littérature, l'azote non-substitutionnel est observé pour toutes les techniques d'épitaxie, mais la non-stoechiométrie pourrait particulièrement

affecter les techniques de croissance impliquant de l'hydrogène. Si cet hydrogène provient surtout du DMHy, une optimisation plus fine du procédé, permettant idéalement de désengorger la surface en diminuant le flux de DMHy, pourrait peut-être limiter sa teneur.

Les croissances de structure multicouches  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  / GaAs et d'alliages quaternaire d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$  ont quant à elles soulevé des défis du côté du procédé et de la caractérisation chimique. Dans le cas des multicouches, les taux de croissance et la composition des épilayers ne sont pas équivalentes à ce qui est observé dans les couches plus épaisses, car l'excès de DMHy modifie les étapes initiales du dépôt. Ceci complique donc les démarches pour obtenir une structure désirée, et l'incertitude sur les ratios d'épaisseur demande pratiquement une vue transversale en TEM à chaque fois que les conditions de croissance sont modifiées substantiellement. Quant aux alliages quaternaires, c'est l'incorporation d'azote qui chute en présence du TMIn, ce qui ne nous permet pas de transposer la teneur en azote du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  dans l' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ . La croissance d'un échantillon de composition désiré demande donc plusieurs essais, et sa caractérisation chimique par HR-XRD nécessite d'abord la fabrication d'un échantillon d' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}$  de référence. En effet, nous avons aussi démontré que l'incorporation d'In ne variait pas en présence de DMHy. Cette assertion est répendue dans la littérature, mais elle n'avait jamais été vérifiée à ce jour.

L'une des seules propriétés physiques pour laquelle le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  semble suivre une tendance normale est son élasticité. La simulation de mesures expérimentales de la vitesse des ondes acoustiques de surface par spectroscopie de dispersion de Brillouin a en effet révélé que ses constantes élastiques varient de façon linéaire entre celles de GaAs et de GaN cubique. Bien que simple, cette expérience est la première mesure expérimentale de cette propriété sur ce type d'alliage, et elle permet de valider la procédure de détermination de la contrainte par HR-XRD.

## 8.2 : Liens avec les propriétés optiques

L'intérêt technologique du  $(\text{In})\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  et des autres nitrures dilués reposant sur leurs caractéristiques optiques, il est normal de chercher à optimiser les propriétés structurales qui amélioreront la qualité optique et électronique des matériaux. Pour cette raison, il incombe d'obtenir le cristal le plus pur et le plus parfait qui soit. Le contrôle des défauts et des impuretés prend donc toute son importance. En ce qui concerne la formation de défauts par relaxation des contraintes, il ne semble toutefois pas y avoir d'inquiétude. L'épaisseur critique pour la formation de dislocation dépasse en effet largement la valeur théorique, et l'apparition de craques ne se produit que dans les échantillons à très haute teneur en azote. De plus, ces deux phénomènes ne se produiront pas si le matériau est élaboré sous forme de puits quantique, car l'épaisseur est suffisamment petite pour prévenir la relaxation des contraintes.

Des analyses de photoluminescence faites sur nos échantillons par Ghaoui Bentoumi (publication à venir) ont par contre révélé que l'incorporation d'azote au GaAs était accompagnée par la création de défauts profonds radiatifs à environ 250 meV sous l'énergie de la bande interdite du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Ceux-ci n'étaient pas observés quand la pression du réacteur était diminuée à 40 Torr ou si la température du substrat grimpait à 600 °C. De plus, un recuit de deux minutes à 700 °C élimine le pic qu'ils génèrent. L'origine de ces défauts est toujours sous investigation, mais ceux-ci s'avèrent être directement reliés à la diminution de l'intensité du pic de PL correspondant au  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . La croissance à 40 Torr diminue légèrement le taux de croissance et l'incorporation d'azote, mais si ce simple changement suffit à améliorer les propriétés optiques, alors il serait recommandable de l'adopter. Une courte série de croissances à cette pression est toutefois nécessaire afin de confirmer la reproductibilité de ce résultat. La croissance à 600 °C risque par contre de poser un problème quant à l'uniformité des dépôts. S'il est possible de couvrir toute la plage de composition de  $0 < x < 0,03$  à cette température en utilisant des flux de DMHy suffisamment élevés, la sensibilité de  $x$  à la composition de la phase vapeur est par contre beaucoup plus grande. Quant au recuit, il



serait assez simple d'ajouter à la procédure de dépôt un court traitement thermique *in situ*. Encore une fois, quelques échantillons supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer l'efficacité de ce traitement.

Des mesures d'absorption optique, réalisées par Ghaouti Bentoumi et Stéphane Turcotte,<sup>167</sup> ont aussi permis de révéler quelques faits intéressants sur la structure des épilayers de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Au-delà de  $x = 0,002$ , et au moins jusqu'à  $x = 0,012$ , la diminution de l'énergie de bande interdite par rapport à la composition est de  $dE_g/dx = -16$  eV. Dans la série de croissances où uniquement le ratio V/III était varié, une pente similaire de -15 eV a été observée pour  $0,0048 < x < 0,0132$ . Ceci suggère que l'incorporation d'azote se fait sur le même type de sites, peu importe le ratio V/III. Cette conclusion est importante car elle valide l'utilisation de faibles ratios V/III. De plus, des pics excitoniques qui s'élargissent progressivement avec l'addition d'azote ont été observés à faible température sur les couches épaisses jusqu'à  $x = 0,007$ . L'observation de ces pics est un signe de très bonne qualité cristalline et a permis une étude fort intéressante, basée sur les propriétés optiques, donnant un aperçu de la nature anisotrope de l'interaction N-N dans  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ .<sup>167</sup> Par ailleurs, les pics excitoniques sont aussi visibles dans les structures multicouches jusqu'à  $x = 0,0074$ , mais pour une raison encore indéterminée, ils ne le sont pas dans l' $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ .

Finalement, la bonne qualité des échantillons a aussi été mise en valeur dans de méticuleuses mesures d'ellipsométrie spectroscopique menées par Stéphane Turcotte.<sup>184</sup> Le but de ces analyses était d'observer l'effet du niveau d'énergie  $E_+$  sur la constante diélectrique du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . L'ajout d'azote entraîne en effet un dédoublement de la bande de conduction du GaAs qui forme alors deux niveaux nommés  $E_-$  et  $E_+$ . Le niveau  $E_-$  abaisse le minimum de la bande de conduction, tandis que le niveau  $E_+$  se situe à une énergie supérieure. En PL ou en absorption, les transitions impliquant ce dernier niveau sont donc facilement masquées par les transitions se faisant à partir du niveau  $E_-$ . L'observation du niveau  $E_+$  par ellipsométrie n'est pas une tâche facile et n'avait jamais été réalisé auparavant. Son influence sur la constante diélectrique étant somme toute

faible, le succès de l'entreprise démontre que les échantillons ont atteint un seuil de qualité fort respectable.

## **CHAPITRE 9 : Conclusions, perspectives et recommandation**

### **9.1 : Conclusions**

Après un peu plus d'une décennie de recherche et de développement sur les alliages à base de GaAsN, la communauté scientifique et l'industrie n'ont toujours pas trouvé la manière d'incorporer l'azote dans le réseau cristallin sans créer des défauts cristallins qui détériorent les propriétés optiques et électroniques à l'origine de l'engouement pour cette classe d'alliage. Dans cette thèse, nous nous proposons d'apporter une contribution à ce domaine en étudiant différents aspects de la croissance épitaxiale à partir de la phase vapeur et des propriétés du (In)GaAsN sur un substrat de GaAs(001).

Les objectifs visés étaient ainsi d'étudier la cinétique de croissance du GaAsN lors de l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et de caractériser les propriétés structurales des hétérostructures GaAsN/GaAs afin de mieux connaître les sites d'incorporation de l'azote dans le cristal de GaAs. De plus, il nous a été possible de vérifier la dépendance des constantes élastiques du GaAsN en fonction de sa composition et d'explorer la croissance de structures multicouches GaAsN/GaAs et d'alliages quaternaires InGaAsN.

La cinétique de croissance du GaAsN s'avère être fort complexe. L'OMVPE est en soit un procédé délicat où le design du réacteur détermine l'écoulement gazeux et le transport de chaleur, deux phénomènes ayant une influence indéniable sur le processus de croissance. De plus, les précurseurs organométalliques sont en général constitués de molécules complexes qui rendent extrêmement difficile l'étude exhaustive de la chimie de surface. En fait, la combinaison TMGa-TBAs-DMHy représente un cas particulièrement complexe, car la difficulté à incorporer l'azote au GaAs dicte l'utilisation de flux de DMHy si élevés que toute la cinétique de croissance s'en trouve

bouleversée. Cette constatation résume bien la source de tous les problèmes ! Par exemple, le taux de croissance varie de façon non intuitive avec la température et le flux de DMHy, et la sensibilité de l'incorporation d'azote par rapport à la composition de la phase vapeur rend le procédé extrêmement vulnérable aux inhomogénéités de composition et d'épaisseur. Pour chaque température de croissance, il existe aussi un flux critique de DMHy au-delà duquel la passivation des sites d'adsorption par le DMHy provoque une chute brutale du taux de croissance et une incorporation très forte d'azote. Le matériau ainsi formé démontre une séparation de phase et une non-stœchiométrie prononcée. De plus, la pyrolyse du DMHy est apparemment elle-même déterminante dans le processus d'incorporation d'azote, et elle repousse vers des températures plus élevées (au-delà de 550 °C) l'apparition du régime de croissance limité par le transport de masse. La température de croissance est par conséquent un compromis. Elle doit être suffisamment basse pour permettre une incorporation de N convenable, mais doit être assez élevée pour se rapprocher du régime de transport de masse et ainsi minimiser l'incorporation d'impuretés et la formation de défauts cristallins et morphologiques. Une température seuil devrait idéalement être atteinte pour permettre un procédé limité par le transport de masse plutôt que par les processus cinétiques. Ceci engendre généralement un procédé plus stable, offrant une meilleure uniformité sur un même substrat et d'une croissance à l'autre.

Dans les échantillons à haute teneur en azote ( $0,015 < x < 0,037$ ), les principaux défauts et impuretés décelés ont été l'incorporation d'azote non-substitutionnel et la présence significative d'hydrogène et de lacunes d'arsenic. Selon divers calculs théoriques et certaines observations expérimentales disponibles dans la littérature, il y a raison de croire que la stabilisation des lacunes d'arsenic par l'hydrogène explique la diminution du paramètre de maille plus rapide qu'escompté par l'interpolation linéaire entre les paramètres de maille du GaAs et du GaN cubique.

Aussi une contribution plus fondamentale a-t-elle été apportée en permettant d'établir avec certitude que les constantes élastiques des ces alliages suivait bel et bien

une relation linéaire avec la composition, ce qui n'avait jamais été directement vérifié auparavant. Ce résultat a des implications directes importantes car il valide la procédure de détermination de la contrainte dans les épicoches à parti des mesures de diffraction des rayons X à haute résolution. De plus, l'étude de la croissance de structures multicouches aura permis de démontrer que le large excès de DMHy influence les étapes initiales du dépôt, et que des temps d'interruption beaucoup plus long que ceux requis dans d'autres systèmes III-V<sup>A</sup>-V<sup>B</sup> entre le dépôt de chaque couche seraient susceptibles d'améliorer la qualité des interfaces.

Quant aux alliages quaternaires d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ , nous avons validé l'hypothèse selon laquelle la teneur en In est peu ou pas influencée par la teneur en azote. Mais nous affirmons aussi que l'inverse n'est pas vrai, à savoir que l'incorporation d'azote est moins efficace en présence de TMIIn. Cette confirmation permet de caractériser la composition d'un alliage quaternaire uniquement par HR-XRD, pour autant que la teneur en In soit déterminée par une mesure indépendante sur une épicoche semblable d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ .

Dans l'ensemble, les travaux de cette thèse n'apportent par toutes les réponses aux problèmes rencontrés lors de la croissance de nitrures dilués  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  par OMVPE, mais ils auront tout de même permis de comprendre un peu mieux les subtilités de ce procédé et de mieux cerner les paramètres clés à surveiller.

## **9.2 : Perspectives et recommandations**

Afin de guider toute personne intéressée par la recherche sur l'incorporation d'azote dans le GaAs et les autres alliages III-V, cette section présente quelques idées d'avenues prometteuses à explorer. Ces recommandations ne représentent que des lignes directrices reliées au projet dans sa forme actuelle, et ne prétendent d'aucune façon couvrir l'ensemble des sujets d'intérêt pour les nitrures dilués à base de GaAs.

Dans un premier temps, les résultats obtenus dans cette thèse nous indiquent qu'il serait encore possible d'optimiser davantage les paramètres de croissance. Ainsi, les croissances futures pourraient tirer avantage de l'incorporation accrue d'azote sous un faible ratio V/III, et ainsi réduire la consommation de DMHy et minimiser les complications dues à une surdose de DMHy. Le ratio  $J_{TBAs}/J_{TMGa}$  le plus souvent utilisé dans le cadre des travaux courants (24,4) a d'abord été choisi car il permettait une croissance de GaAs de bonne qualité à 650 °C. Cependant, la désorption d'As en deçà de 550 °C est beaucoup moins importante, ce qui permettrait de diminuer considérablement ce rapport. Une courte étude de la croissance de GaAs entre 500 et 550 °C en fonction du rapport  $J_{TBAs}/J_{TMGa}$  serait susceptible de confirmer cette idée. Et si l'efficacité d'incorporation est suffisamment améliorée, on pourrait considérer d'augmenter la température de croissance à 575 °C, voire même plus, afin d'éliminer les défauts profonds révélés en photoluminescence (voir section 8,2).

Aussi, il pourrait s'avérer avantageux de remplacer le TMGa par le TEGa en tant que source de gallium. Car si le TMGa est tout à fait convenable pour la croissance traditionnelle de GaAs à 650 °C, nos résultats auront démontré que l'utilisation de ce précurseur limite l'accès à certaines températures d'intérêt pour le dépôt de GaAsN (500 - 575 °C). En effet, la faible température du substrat et l'ajout de DMHy à la phase gazeuse entraîne une croissance limitée par la cinétique plutôt que par le transport de masse. La croissance en régime cinétique étant plus sensible aux paramètres de croissance, elle offre une moins bonne uniformité et une moins bonne reproductibilité. De plus, l'utilisation de TEGa permet généralement d'obtenir une teneur en C plus faible et permet une croissance limitée par le transport de masse même à une température aussi faible que 450 °C.<sup>91</sup> Certaines études, dont les références sont fournies dans la thèse, ont toutefois déjà explorées la croissance de GaAsN avec du TEGa. Une étude exhaustive comparant le TMGa et le TEGa permettrait tout de même d'apporter une bonne contribution au domaine.

La difficulté à incorporer de l'azote étant entre autre liée à la chimie du DMHy, il serait aussi intéressant de considérer l'utilisation d'une source alternative comme l'hydrazine ou le  $\text{NF}_3$ . En plus d'améliorer l'incorporation, ces sources de nature différente modifieraient la cinétique de surface (notamment car elles nécessiteraient des flux moins importants) et cela permettrait *peut-être* de diminuer la concentration d'hydrogène et de certains défauts cristallins. Cependant, je ne recommande pas cette approche, car les sources d'azote disponibles à ce jour qui offrent une meilleure incorporation et une faible température de décomposition sont très toxiques et souvent explosives. La vocation académique du laboratoire et le fort roulement du personnel étudiant ne justifie probablement pas de tels risques.

Un autre problème auquel nous devons faire face est l'incorporation d'hydrogène durant la croissance. L'origine de ce problème n'est pas bien cernée, mais il existe peut-être certaines conditions de croissance qui permettraient de diminuer sa portée. Si l'hydrogène qui s'incorpore est le résultat d'une réaction avec le gaz porteur, alors on pourrait considérer la croissance sous  $\text{N}_2$ . Et bien que le  $\text{N}_2$  soit trop stable chimiquement pour agir comme précurseur, cela provoquerait sans doute une augmentation de la teneur en azote dans le cristal tel que rapporté dans la littérature.<sup>87</sup> Si l'hydrogène incorporé dans le cristal provient du DMHy (ou du sous-produit de réaction  $\text{NH}_2$ ), alors il sera difficile de s'en débarrasser complètement. Aussi conviendrait-il de vérifier l'effet d'un recuit (*in situ* ou RTA) sur la teneur en hydrogène dans nos échantillons et de considérer la possibilité de faire des recuits *in situ* systématiquement si les résultats sont probants.

Dans l'étude de la cinétique de croissance présentée au chapitre 4, l'interprétation est souvent conceptuelle car limitée par notre connaissance des espèces chimiques en présence lors du procédé. La nature et la quantité relative de ces espèces dépendent de plusieurs facteurs propres à chaque système de croissance (nature et température des parois, temps de résidence, nature du substrat, etc). Avec un peu d'effort, un financement adéquat et un échancier généreux, il serait intéressant

d'intégrer au réacteur OMVPE un outil permettant ce genre d'analyse. On pourrait se pencher, par exemple, sur la faisabilité d'y installer un spectromètre de masse ou encore un système de spectroscopie infrarouge.

Au sujet des structures multicouches, l'optimisation de la séquence de croissance est bien entendu la prochaine étape à suivre. Tel que mentionné précédemment, l'utilisation de temps d'interruption prolongés est recommandée. Il existe toutefois une limite intrinsèque à la qualité des interfaces due à la faible densité d'azote dans les nitrures dilués. Et dans la suite logique des choses, nous disposons maintenant de suffisamment d'information sur les possibilités du réacteur OMVPE de notre laboratoire pour exploiter ce savoir-faire et l'appliquer à la croissance de puits quantiques d'InGaAsN/GaAs.

Dans un plus large horizon, certaines variantes qui pourraient être réalisées avec notre système OMVPE s'avèrent intéressantes. Mentionnons notamment la croissance de points quantiques InGaAsN / GaAs et l'incorporation de Sb au (In)GaAsN. Les points quantiques imposent un confinement électronique tridimensionnel et leur intégration dans un dispositif pourrait, par conséquent, offrir une stabilité en température encore meilleure que dans le cas des puits bidimensionnels. Le Sb, quant à lui, joue un double rôle dans ces alliages. D'une part, il provoque une diminution de l'énergie de bande interdite, comme le font l'azote et l'indium, mais sa grande taille crée des contraintes en compression dans la matrice de GaAs. In et Sb ont donc des comportements similaires, mais appartiennent respectivement aux colonnes III et V du tableau périodique. L'utilisation de Sb offre donc encore plus de latitude pour l'ingénierie des bandes interdites. Il permet par exemple la croissance d'épiscouches de GaAsNSb en accord de maille avec GaAs. Cet alliage regroupant trois types d'éléments V, il réserve cependant une tâche colossale au niveau des analyses chimiques par faisceaux d'ions, car il sera difficile (voire impossible) de déterminer sa composition par diffraction des rayons X à haute résolution.



## RÉFÉRENCES

1. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W.I. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman *et al.* "Effect of nitrogen on the band structure of GaInNAs alloys". *Journal of Applied Physics* **86**: 2349-51 (1999).
2. J. C. Phillips. "Bonds and Bands in Semiconductors". New York : Academic. page 54 (1973).
3. I.A. Buyanova, W.M. Chen et C.W. Tu. "Magneto-optical and light-emission properties of III-As-N semiconductors". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 815-22 (2002).
4. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M.C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa *et al.* "GaInNAs: a novel material for long-wavelength semiconductor lasers". *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3**: 719-30 (1997).
5. J.S. Harris Jr. "GaInNAs long-wavelength lasers: progress and challenges". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 880-91 (2002).
6. Reproduit de *Journal of Crystal Growth*, vol. **227-228**. S.G. Spruytte, M.C. Larson, W. Wampler, C.W. Coldren, H.E. Petersen et J.S. Harris . "Nitrogen incorporation in group III-nitride-arsenide materials grown by elemental source molecular beam epitaxy". 506-15, Copyright 2001. Avec la permission d'Elsevier.
7. Reproduit de *Journal of Crystal Growth*, vol. **195**. D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz et J.M. Olson . "1-eV solar cells with GaInNAs active layer". 409-15, Copyright 1998. Avec la permission d'Elsevier.
8. M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki et Y. Yazawa. "GaInNAs: a novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers & Short Notes)* **35**: 1273-5 (1996).
9. G. Steinle, F. Mederer, M. Kicherer, R. Michalzik, G. Kristen, A.Y. Egorov *et al.* "Data transmission up to 10 Gbit/s with 1.3  $\mu\text{m}$  wavelength InGaAsN VCSELs". *Electronics Letters* **37**: 632-4 (2001).
10. A.W. Jackson, R.L. Naone, M.J. Dalberth, J.M. Smith, K.J. Malone, D.W. Kisker *et al.* "OC-48 capable InGaAsN vertical cavity lasers". *Electronics Letters* **37**: 355-6 (2001).

11. P. Navaretti, H.Y. Liu, M. Hopkinson, M. Gutierrez, J.P.R. David, G. Hill *et al.* "Improvement in the optical quality of GaInNAs/GaInAs quantum well structures by interfacial strain reduction". *IEE Proceedings-Optoelectronics* **151**: 301-4 (2004).
12. K. Uesugi, N. Morooka et I. Suemune. "Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution X-ray diffraction mapping measurements". *Applied Physics Letters* **74**: 1254-6 (1999).
13. H.P. Xin et C.W. Tu. "GaInNAs/GaAs multiple quantum wells grown by gas-source molecular beam epitaxy". *Applied Physics Letters* **72**: 2442-4 (1998).
14. J.A. Gupta, W.R. McKinnon, J. Noad, D. Coulas, R.L. Williams, R. Driad *et al.* "Thermodynamics of GaN<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub> growth by metalorganic vapor phase epitaxy". *Journal of Crystal Growth* **231**: 48-56 (2001).
15. D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Pan, F. Koyama et K. Iga. "Miscibility gap calculation for Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub> including strain effects". *Journal of Crystal Growth* **196**: 67-70 (1999).
16. I.A. Buyanova, W.M. Chen et B. Monemar. "Electronic properties of Ga(In)NAs alloys". *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* **7S1** (2002).
17. D.G. Thomas, J.J. Hopfield et C.J. Frosch. "Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide". *Physical Review Letters* **15**: 857-860 (1965).
18. B. Gil, J.P. Albert, J. Camassel, H. Mathieu et C. Benoit a la Guillaume. "Model calculation of nitrogen properties in III-V compounds". *Physical Review B (Condensed Matter)* **33**: 2701-12 (1986).
19. Xiao Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick et W. Seifert. "Nitrogen pair luminescence in GaAs". *Applied Physics Letters* **56**: 1451-3 (1990).
20. M. Weyers et M. Sato. "Growth of GaAsN alloys by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition using plasma-cracked NH<sub>3</sub>". *Applied Physics Letters* **62**: 1396-8 (1993).
21. M. Sato et M. Weyers "GaAsN alloys: growth and optical properties". *Gallium Arsenide and Related Compounds 1992. Proceedings of the Nineteenth International Symposium, 28 Sept.-2 Oct. 1992. Karuizawa, Japan* : IOP. 555-60, (1993).

22. S. Sato, Y. Osawa, T. Saitoh et I. Fujimura "Long-wavelength GaInNAs epitaxial growth and its application for 1.3  $\mu\text{m}$  laser diodes". *Conference Proceedings. LEOS '97. 10th Annual Meeting IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1997 Annual Meeting, 10-13 Nov. 1997. San Francisco, CA, USA : IEEE. vol.2 : 321-2, (1996).*
23. H. Riechert, A. Ramakrishnan et G. Steinle. "Development of InGaAsN-based 1.3  $\mu\text{m}$  VCSELs". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 892-7 (2002).
24. S.-H. Wei et A. Zunger. "Giant and composition-dependent optical bowing coefficient in GaAsN alloys". *Physical Review Letters* **76**: 664-7 (1996).
25. A. Khan, N. Nelson, J.A. Griffin, D.J. Smith, T. Steiner et S. Noor Mohammad. "Nitrogen activated bowing parameter of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x < 1\%$ ) obtained from photoreflectance spectra". *Solid-State Electronics* **48**: 291-6 (2004 ).
26. U. Tisch, E. Finkman et J. Salzman. "The anomalous composition dependence of the bandgap of GaAsN". *Physica Status Solidi A* **195**: 528-31 (2003).
27. J. Wu, W. Shan et W. Walukiewicz. "Band anticrossing in highly mismatched III-V semiconductor alloys". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 860-9 (2002).
28. J. Piprek, P. Abraham et J.E. Bowers "Self-consistent analysis of high-temperature effects on InGaAsP/InP lasers". *Compound Semiconductors 1999. Proceedings of the Twenty-Sixth International Symposium on Compound Semiconductors, 22-26 Aug. 1999. Berlin, Germany : IOP Publishing. 379-82, (2000).*
29. T. Higashi, S.J. Sweeney, A.F. Phillips, A.R. Adams, E.P. O'Reilly, T. Uchida *et al.* "Experimental analysis of temperature dependence in 1.3- $\mu\text{m}$  AlGaInAs-InP strained MQW lasers". *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **5**: 413-419 (1999).
30. M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa *et al.* "GaNAs grown by gas source molecular beam epitaxy". *Solid-State Electronics* **41**: 209-12 (1997).
31. E.V.K. Rao, A. Ougazzaden, Y. Le Bellego et M. Juhel. "Optical properties of low band gap GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers: influence of post-growth treatments". *Applied Physics Letters* **72**: 1409-11 (1998).
32. H. Saito, T. Makimoto et N. Kobayashi. "MOVPE growth of strained InGaAsN/GaAs quantum wells". *Journal of Crystal Growth* **195**: 416-20 (1998).

33. S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog *et al.* "Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal". *Journal of Applied Physics* **89**: 4401-6 (2001).
34. Wei Li, M. Pessa, T. Ahlgren et J. Decker. "Origin of improved luminescence efficiency after annealing of Ga(In)NAs materials grown by molecular-beam epitaxy". *Applied Physics Letters* **79**: 1094-6 (2001).
35. H.P. Xin, K.L. Kavanagh, M. Kondow et C.W. Tu. "Effects of rapid thermal annealing on GaInNAs/GaAs multiple quantum wells". *Journal of Crystal Growth* **201-202**: 419-422 (1999).
36. C.S. Peng, E.-M. Pavelescu, T. Jouhti, J. Konttinen, I.M. Fodchuk, Y. Kyslovsky *et al.* "Suppression of interfacial atomic diffusion in InGaNAs/GaAs heterostructures grown by molecular-beam epitaxy". *Applied Physics Letters* **80**: 4720-2 (2002).
37. T. Kitatani, K. Nakahara, M. Kondow, K. Uomi et T. Tanaka. "Mechanism analysis of improved GaInNAs optical properties through thermal annealing". *Journal of Crystal Growth* **209**: 345-9 (2000).
38. V. Gambin, V. Lordi, W. Ha, M. Wistey, T. Takizawa, K. Uno *et al.* "Structural changes on annealing of MBE grown (Ga,In)(N,As) as measured by X-ray absorption fine structure". *Journal of Crystal Growth* **251**: 408-11 (2003).
39. S.G. Spruytte, M.C. Larson, W. Wampler, C.W. Coldren, H.E. Petersen et J.S. Harris. "Nitrogen incorporation in group III-nitride-arsenide materials grown by elemental source molecular beam epitaxy". *Journal of Crystal Growth* **227-228**: 506-15 (2001).
40. G.M. Peake, K.E. Waldrip, T.W. Hargett, N.A. Modine et D.K. Serkland. "OMVPE of GaAsSbN for long wavelength emission on GaAs". *Journal of Crystal Growth* **261**: 398-403 (2004).
41. X. Yang, M.J. Jurkovic, J.B. Heroux et W.I. Wang. "Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers". *Applied Physics Letters* **75**: 178-180 (1999).
42. F. Bousbih, S.B. Bouzid, R. Chtourou, F. Charfi, J.C. Harmand et G. Ungaro. "Effect of nitrogen in the electronic structure of GaAsN and GaAsSb(N) compounds". *Materials Science & Engineering C: Biomimetic and Supramolecular Systems* **C21**: 251-4 (2002).

43. J.C. Harmand, G. Ungaro, J. Ramos, E.V.K. Rao, G. Saint-Girons, R. Teissier *et al.* "Investigations on GaAsSbN/GaAs quantum wells for 1.3-1.55  $\mu\text{m}$  emission". *Journal of Crystal Growth* **227-228**: 553-7 (2001).
44. S. Tixier, M. Adamcyk, E.C. Young, J.H. Schmid et T. Tiedje. "Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth". *Journal of Crystal Growth* **251**: 449-54 (2003).
45. R.R. Wixom, L.W. Rieth et G.B. Stringfellow. "Sb and Bi surfactant effects on homo-epitaxy of GaAs on (001) patterned substrates". *Journal of Crystal Growth* **265**: 367-74 (2004).
46. V. Gambin, Wonill Ha, M. Wistey, Homan Yuen, S.R. Bank, S.M. Kim *et al.* "GaInNAsSb for 1.3-1.6- $\mu\text{m}$ -long wavelength lasers grown by molecular beam epitaxy". *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **8**: 795-800 (2002).
47. P. Wei, S. Tixier, M. Chicoine, S. Francoeur, A. Mascarenhas, T. Tiedje *et al.* "Ion beam characterization of GaAs<sub>1-x-y</sub>N<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub> epitaxial layers". *Proceedings of the Sixteenth International Conference on Ion, Jun 29-Jul 4 2003*. Albuquerque, NM., United States : Elsevier. **219-220** : 671-675, (2004).
48. A. Janotti, Su-Huai Wei et S.B. Zhang. "Theoretical study of the effects of isovalent coalloing of Bi and N in GaAs". *Physical Review B* **65**: 115203-1 (2002).
49. S. Bouchoule, S. Ougazzaden, A. Mereuta, B. Sermage, B. Pierre et P. Boulet "InGaAsN laser structures and LEDs at 1.3  $\mu\text{m}$  grown on GaAs substrate by AP-MOVPE". *Conference Digest. ISLC 1998 NARA. 1998 IEEE 16th International Semiconductor Laser Conference, 4-8 Oct. 1998*. Nara, Japan : IEEE. 193-4, (1998).
50. W. Ha, V. Gambin, M. Wistey, S. Bank, Seongsin Kim et J.S.Jr. Harris. "Multiple-quantum-well GaInNAs-GaNAs ridge-waveguide laser diodes operating out to 1.4  $\mu\text{m}$ ". *IEEE Photonics Technology Letters* **14**: 591-3 (2002).
51. D. Gollub, M. Fischer et A. Forchel . "Towards high performance GaInAsN/GaAsN laser diodes in 1.5  $\mu\text{m}$  range". *Electronics Letters* **38**: 1183-4 (2002).
52. D. Gollub, S. Moses et A. Forchel. "Comparison of GaInNAs laser diodes based on two to five quantum wells". *IEEE Journal of Quantum Electronics* **40**: 337-42 (2004).

53. G. B. Stringfellow. "Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice". New York : Academic Press. 398 pages (1989).
54. N.I. Buchan, C.A. Larsen et G.B. Stringfellow. "Mass spectrometric studies of trimethylindium pyrolysis". *Journal of Crystal Growth* **92**: 591-604 (1988).
55. C.A. Larsen, S.H. Li, N.I. Buchan et G.B. Stringfellow. "Mechanisms of GaAs growth using tertiarybutylarsine and trimethylgallium". *Journal of Crystal Growth* **94**: 673-82 (1989).
56. H. Ito et K. Kurishima. "Influence of gallium sources on carbon incorporation efficiency into InGaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition". *Journal of Crystal Growth* **165**: 215-21 (1996).
57. A. Saxler, A.D. Walker, P. Kung, X. Zhang, M. Razeghi, J. Solomon *et al.* "Comparison of trimethylgallium and triethylgallium for the growth of GaN". *Applied Physics Letters* **71**: 3272-4 (1997).
58. C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li et G.B. Stringfellow. "Decomposition mechanisms of tertiarybutylarsine". *Journal of Crystal Growth* **94**: 663-72 (1989).
59. R.T. Lee et G.B. Stringfellow. "Pyrolysis of 1,1 dimethylhydrazine for OMVPE growth". *Journal of Electronic Materials* **28**: 963-969 (1999).
60. D.J. Friedman, A.G. Norman, J.F. Geisz et S.R. Kurtz. "Comparison of hydrazine, dimethylhydrazine, and t-butylamine nitrogen sources for MOVPE growth of GaInNAs for solar cells". *Journal of Crystal Growth* **208**: 11-17 (2000).
61. R.T. Lee et G.B. Stringfellow. "Pyrolysis of monomethylhydrazine for organometallic vapor-phase epitaxy (OMVPE) growth". *Journal of Crystal Growth* **204**: 247-255 (1999).
62. S. Kurtz, R. Reedy, B. Keyes, G.D. Barber, J.F. Geisz, D.J. Friedman *et al.* "Evaluation of NF<sub>3</sub> versus dimethylhydrazine as N sources for GaAsN". *Journal of Crystal Growth* **234**: 323-326 (2002).
63. M.L. Yu. "Mechanisms of atomic layer epitaxy of GaAs". *Journal of Applied Physics* **73**: 716-25 (1993).
64. J.A. McCaulley, R.J. Shul et V.M. Donnelly. "Kinetics of thermal decomposition of triethylgallium, trimethylgallium, and trimethylindium adsorbed on GaAs (100)". *Journal of Vacuum Science & Technology A* **9**: 2872-886 (1991).

65. C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li et G.B. Stringfellow. "GaAs growth using tertiarybutylarsine and trimethylgallium". *Journal of Crystal Growth* **93**: 15-19 (1988).
66. C.A. Larsen, N.I. Buchan et G.B. Stringfellow. "Reaction mechanisms in the organometallic vapor phase epitaxial growth of GaAs". *Applied Physics Letters* **52**: 480-2 (1988).
67. C.R. Abernathy. "Carbon incorporation in GaAs and AlGaAs grown by MOMBE using trimethylgallium". *Journal of Crystal Growth* **107**: 982-8 (1991).
68. E. Bourret-Courchesne, Q. Ye, D.W. Peters, J. Arnold, M. Ahmed, S.J.C. Irvine et al. "Pyrolysis of dimethylhydrazine and its co-pyrolysis with triethylgallium". *Journal of Crystal Growth* **217**: 47-54 (2000).
69. Y.-M. Sun, D.W. Sloan, M. McEllistrem, A.L. Schwaner et J.M. White. "Surface chemistry of 1,1-dimethylhydrazine on GaAs(100)". *Journal of Vacuum Science & Technology A* **13**: 1455-60 (1995).
70. S.P. DenBaars, B.Y. Maa, P.D. Dapkus, A.D. Danner et H.C. Lee. "Homogeneous and heterogeneous thermal decomposition rates of trimethylgallium and arsine and their relevance to the growth of GaAs by MOCVD". *Journal of Crystal Growth* **77**: 188-193 (1986).
71. V.M. Donnelly, J.A. McCaulley et R.J. Shul "Kinetics of thermal decomposition of group-III metal alkyls on GaAs(100)". *Chemical Perspectives of Microelectronic Materials II Symposium*, 26-28 Nov. 1990. Boston, MA, USA : Mater. Res. Soc. 15-23, (1991).
72. M.J. Kappers, M.L. Warddrip et R.F. Hicks. "Ligand exchange reactions in InGaAs metallorganic vapor-phase epitaxy". *Journal of Crystal Growth* **191**: 332-340 (1998).
73. M. Masi, H. Simka, K.F. Jensen, T.F. Kuech et R. Potemski. "Simulation of carbon doping of GaAs during MOVPE". *Journal of Crystal Growth* **124**: 483-92 (1992).
74. J. Nishizawa et T. Kurabayashi. "ON THE REACTION MECHANISM OF GaAs MOCVD.". *Journal of the Electrochemical Society* **130**: 413-417 (1982).
75. D.S. Buhaenko, S.M. Francis, P.A. Goulding et M.E. Pemble. "Surface science studies of semiconductor growth processes". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **6**: 1688-93 (1988).

76. D.W. Kisker, P.H. Fuoss, K.L. Tokuda, G. Renaud, S. Brennan et J.L. Kahn. "X-ray analysis of GaAs surface reconstructions in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmospheres". *Applied Physics Letters* **56**: 2025-7 (1990).
77. G. Arens, H. Heinecke, N. Putz, H. Luth et P. Balk. "On the role of Hydrogen in the MOCVD of GaAs". *Journal of Crystal Growth* **76**: 305-310 (1986).
78. H. Hardtdegen, M. Hollfelder, R. Meyer, R. Carius, H. Munder, S. Frohnhoff et al. "MOVPE growth of GaAs using a N<sub>2</sub> carrier". *Journal of Crystal Growth* **124**: 420-426 (1992).
79. M. Hollfelder, S. Hon, B. Setzer, K. Schimpf, M. Horstmann, T. Schaepers et al. "Demonstration of the N<sub>2</sub> carrier process for LP-MOVPE of III/V's". *Journal of Crystal Growth* **170**: 103-8 (1997).
80. H. Hardtdegen, M. Pristovsek, H. Menhal, J.-T. Zettler, W. Richter et D. Schmitz. "In situ characterization of GaAs growth in nitrogen atmosphere during MOVPE: a comparison to hydrogen atmosphere". *Journal of Crystal Growth* **195**: 211-16 (1998).
81. M. Kondow, T. Kitatani, K. Nakahara et T. Tanaka. "A 1.3- $\mu$ m GaInNAs laser diode with a lifetime of over 1000 hours". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2* **38**: 1355-6 (1999).
82. A.J. Fischer, J.F. Klem, K.D. Choquette, O. Blum, A.A. Allerman, I.J. Fritz et al. "Continuous wave operation of 1.3  $\mu$ m vertical cavity InGaAsN quantum well lasers". *Conference Digest. 2000 IEEE 17th International Semiconductor Laser Conference, 25-28 Sept. 2000*. Monterey, CA, USA : IEEE. 7-8, (2000).
83. A.Yu. Egorov, D. Bernklau, D. Livshits, V. Ustinov, Zh.I. Alferov et H. Riechert. "High power CW operation of InGaAsN lasers at 1.3  $\mu$ m". *Electronics Letters* **35**: 1643-4 (1999).
84. C. Jin, Y. Qiu, S.A. Nikishin et H. Temkin. "Nitrogen incorporation kinetics in metalorganic molecular beam epitaxy of GaAsN". *Applied Physics Letters* **74** : 3516-18 (1999).
85. C. Jin, S.A. Nikishin, V.I. Kuchinskii, H. Temkin et M. Holtz. "Metalorganic molecular beam epitaxy of (In)GaAsN with dimethylhydrazine". *Journal of Applied Physics* **91**: 56-64 (2002).
86. H. Dumont, L. Auvray, Y. Monteil et J. Bouix. "Analysis of nitrogen incorporation mechanisms in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs epilayers grown by MOVPE". *Materials Science & Engineering B* **B84**: 258-64 (2001).



87. B.F. Moody, P.T. Barletta, N.A. El-Masry, J.C. Roberts, M.E. Aumer, S.F. LeBoeuf *et al.* "Effect of H<sub>2</sub> on nitrogen incorporation in the metalorganic chemical vapor deposition of GaAs<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub> (0 < y < 0.08)". *Applied Physics Letters* **80**: 2475-7 (2002).
88. J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen et H. Lipsanen. "High nitrogen composition GaAsN by atmospheric pressure metalorganic vapor-phase epitaxy". *Journal of Crystal Growth* **221**: 456-60 (2000).
89. A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E.V.K. Rao, J.L. Leprince et G. Patriarche. "Metal organic vapor phase epitaxy growth of GaAsN on GaAs using dimethylhydrazine and tertiarybutylarsine". *Applied Physics Letters* **70**: 2861-3 (1997).
90. A. Moto, S. Tanaka, N. Ikoma, T. Tanabe, S. Takagishi, M. Takahashi *et al.* "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of GaNAs using tertiarybutylarsine (TBA) and dimethylhydrazine (DMHy)". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* **38**: 1015-18 (1999).
91. F. Hohnsdorf, J. Koch, C. Agert et W. Stolz. "Investigations of (GaIn)(NAs) bulk layers and (GaIn)(NAs)/GaAs multiple quantum well structures grown using tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (UDMHy)". *Journal of Crystal Growth* **195**: 391-6 (1998).
92. Sun Zhongzhe, Yoon Soon Fatt, Yew Kuok Chuin, Loke Wan Khai, Fan Weijun, Wang Shanzhong *et al.* "Incorporation of N into GaAsN under N overpressure and underpressure conditions". *Journal of Applied Physics* **94**: 1069-73 (2003).
93. Z. Pan, L.H. Li, W. Zhang, Y.W. Lin et R.H. Wu. "Kinetic modeling of N incorporation in GaInNAs growth by plasma-assisted molecular-beam epitaxy". *Applied Physics Letters* **77**: 214-16 (2000).
94. J. Miguel-Sanchez, A. Guzman, J.M. Ulloa, A. Hierro et E. Munoz. "Effect of nitrogen ions on the properties of InGaAsN quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy". *IEE Proceedings-Optoelectronics* **151**: 305-8 (2004).
95. I.-H. Ho et G.B. Stringfellow. "Solubility of nitrogen in binary III-V systems". *Journal of Crystal Growth* **178**: 1-7 (1997).
96. I. Suemune, K. Uesugi et Tae-Yeon Seong. "Growth and structural characterization of III-N-V semiconductor alloys". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 755-61 (2002).

97. K. Uesugi, N. Morooka et I. Suemune. "Strain effect on the N composition dependence of GaNAs bandgap energy grown on (001) GaAs by metalorganic molecular beam epitaxy". *Journal of Crystal Growth* **201-202**: 355-8 (1999).
98. J.W. Matthews et A.E. Blakeslee. "Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations". *Journal of Crystal Growth* **27**: 118-25 (1974).
99. J. Toivonen, T. Tuomi, J. Riikonen, L. Knuuttila, T. Hakkarainen, M. Sopanen *et al.* "Misfit dislocations in GaAsN/GaAs interface". *MFMC 2002 4th International Conference on Materials for Microelectronics and Nanoengineering, 10-12 June 2002: Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Espoo, Finland : Kluwer Academic Publishers. **14** : 267-70, (2003).
100. R. People et J.C. Bean. "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  strained-layer heterostructures". *Applied Physics Letters* **47**: 322-4 (1985).
101. D. Schlenker, T. Miyamoto, Z.B. Chen, M. Kawaguchi, T. Kondo, E. Gouardes *et al.* "Critical layer thickness of 1.2- $\mu\text{m}$  highly strained GaInAs/GaAs quantum wells". *Journal of Crystal Growth* **221**: 503-8 (2000).
102. I.J. Fritz. "Role of experimental resolution in measurements of critical layer thickness for strained-layer epitaxy". *Applied Physics Letters* **51**: 1080-2 (1987).
103. M. Adamczyk, S. Tixier, B.J. Ruck, J.H. Schmid, T. Tiedje, V. Fink *et al.* "Faceting transition in epitaxial growth of dilute GaNAs films on GaAs". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **19**: 1417-21 (2001).
104. K. Momose, H. Yonezu, Y. Fujimoto, K. Ojima, Y. Furukawa, A. Utsumi *et al.* "Hardening effect of  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  and  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys by adding nitrogen atoms". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* **41**: 7301-6 (2002).
105. M. Reason, X. Weng, W. Ye, D. Dettling, S. Hanson, G. Obeidi *et al.* "Stress evolution in GaAsN alloy films". *Journal of Applied Physics* **97**: 103523-1 (2005).
106. S.B. Zhang, A. Janotti, S.-H. Wei et C.G. Van de Walle. "Physics of defects and hydrogen in dilute nitrides". *IEE Proceedings-Optoelectronics* **151**: 369-77 (2004).
107. N. Shtinkov, P. Desjardins, R.A. Masut et M. Cote. "Nitrogen incorporation and lattice constant of strained dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  layers on GaAs (001): an ab initio study". *Physical Review B* **74**: 35211-1 (2006).

108. A.J. Ptak, S.W. Johnston, S. Kurtz, D.J. Friedman et W.K. Metzger. "A comparison of MBE- and MOCVD-grown GaInNAs". *Journal of Crystal Growth* **251**: 392-8 (2003).
109. A.J. Ptak, S. Kurtz, M.H. Weber et K.G. Lynn. "Positron annihilation study of vacancies in GaInNAs". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **22**: 1584-7 (2004).
110. A. Janotti, Su-Huai Wei, S.B. Zhang, S. Kurtz et C.G. Van de Walle. "Interactions between nitrogen, hydrogen, and gallium vacancies in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys". *Physical Review B* **67**: 161201-1 (2003).
111. Mao-Hua Du, S. Limpijumnong et S.B. Zhang. "Hydrogen-mediated nitrogen clustering in dilute III-V nitrides". *Physical Review Letters* **97**: 075503-1 (2006).
112. H.A. McKay, R.M. Feenstra, T. Schmidtling et U.W. Pohl. "Arrangement of nitrogen atoms in GaAsN alloys determined by scanning tunneling microscopy". *Applied Physics Letters* **78**: 82-4 (2001).
113. H.A. McKay, R.M. Feenstra, T. Schmidtling, U.W. Pohl et J.F. Geisz. "Distribution of nitrogen atoms in dilute GaAsN and InGaAsN alloys studied by scanning tunneling microscopy". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **19**: 1644-9 (2001).
114. A. Moto, M. Takahashi et S. Takagishi. "Hydrogen and carbon incorporation in GaInNAs". *Journal of Crystal Growth* **221**: 485-90 (2000).
115. H.P. Xin, C.W. Tu et M. Geva. "Annealing behavior of p-type Ga<sub>0.892</sub>In<sub>0.108</sub>N<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> (0 < x < 0.024) grown by gas-source molecular beam epitaxy". *Applied Physics Letters* **75**: 1416-1418 (1999).
116. H.P. Xin, C.W. Tu et M. Geva. "Effects of hydrogen on doping of GaInNAs grown by gas-source molecular beam epitaxy". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **18**: 1476-9 (2000).
117. H.C. Alt, A.Y. Egorov, H. Riechert, B. Wiedemann, J.D. Meyer, R.W. Michelmann *et al.* "Infrared absorption study of nitrogen in N-implanted GaAs and epitaxially grown GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers". *Applied Physics Letters* **77**: 3331-3 (2000).
118. W.J. Fan, S.F. Yoon, T.K. Ng, S.Z. Wang, W.K. Loke, R. Liu *et al.* "Comparison of nitrogen compositions in the as-grown GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> on GaAs measured by high-resolution X-ray diffraction and secondary-ion mass spectroscopy". *Applied Physics Letters* **80**: 4136-8 (2002).

119. W.J. Fan, S.F. Yoon, W.K. Cheah, W.K. Loke, T.K. Ng, S.Z. Wang *et al.* "Determination of nitrogen composition in  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  epilayer on GaAs". *Journal of Crystal Growth* **268**: 470-4 (2004).
120. S.Z. Wang, S.F. Yoon, W.J. Fan, W.K. Loke, T.K. Ng et S.Z. Wang. "The role of nitrogen-nitrogen pairs in the deviation of the GaAsN lattice parameter from Vegard's law". *Journal of Applied Physics* **96**: 2010-14 (2004).
121. W. Li, M. Pessa et J. Likonen. "Lattice parameter in GaNAs epilayers on GaAs: Deviation from Vegard's law". *Applied Physics Letters* **78**: 2864-2866 (2001).
122. J.-N. Beaudry, R.A. Masut, P. Desjardins, P. Wei, M. Chicoine, G. Bentoumi *et al.* "Organometallic vapor phase epitaxy of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloy layers on GaAs(001): nitrogen incorporation and lattice parameter variation". *Journal of Vacuum Science & Technology A* **22**: 771-5 (2004).
123. NuoFu Chen, Yutian Wang, Hongjia He et Lanying Lin. "Effects of point defects on lattice parameters of semiconductors". *Physical Review B* **54**: 8516-21 (1996).
124. J. Neugebauer et C.G. Van de Walle. "Electronic structure and phase stability of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys". *Physical Review B* **51**: 10568-71 (1995).
125. N. Bouarissa. "Compositional dependence of the elastic constants and the Poisson ratio of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ ". *Materials Science & Engineering B* **B100**: 280-5 (2003).
126. A.E. Merad, H. Aourag, B. Khelifa, C. Mathieu et G. Merad. "Predictions of the bonding properties in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ". *Superlattices and Microstructures* **30**: 241-51 (2001).
127. P. Desjardins. *Caractérisation et modélisation de la croissance épitaxiale et de la relaxation des contraintes dans les hétérostructures semi-conductrices*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal (Canada), 273 pages, (1996).
128. S. Takagi. "Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion". *Acta Crystallographica* **15**: 1311-1312 (1962).
129. D. Taupin. "The dynamic theory of the diffraction of X-rays by deformed crystals". *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie* **88**: 469-511 (1964).
130. P.F. Fewster. "X-ray diffraction from low-dimensional structures". *Semiconductor Science and Technology* **8**: 1915-34 (1993).

131. P.F. Fewster. "X-ray analysis of thin films and multilayers". *Reports on Progress in Physics* **59**: 1339-407 (1996).
132. P.F. Fewster. "Absolute lattice parameter measurement". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **10**: 175-83 (1999).
133. D. B. Williams et C. B. Carter. "Transmission Electron Microscopy, Textbook for Materials Science". New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers. (1996).
134. M. H. Loretto et R. E. Smallman. "Defect Analysis in Electron Microscopy". New York : John Wiley & Sons . (1975).
135. J. W. Edington. "Practical Electron Microscopy in Materials Science". Philips Technical Library Monographs. (1975).
136. P.M. Petroff "Transmission electron microscopy of interfaces in III-V compound semiconductors". *Proceedings of the 4th Annual Conference on the Physics of Compound Semiconductor Interfaces, 8-10 Feb. 1977: Journal of Vacuum Science and Technology*. Princeton, NJ, USA :**14** : 973-8, (1977).
137. A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer et W. Werner. "Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends". New York : Wiley. 1227 pages (1987).
138. M.G. Beghi, A.G. Every et P.V. Zinin . "Brillouin Scattering Measurement of SAW Velocities for Determining Near-Surface Elastic Properties". Dans T. Kundu éd. *Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization*. CRC Press. pages 581-651 (2003).
139. Sie S.H. "Rutherford Backscattering Spectrometry and Nuclear Reaction Analysis". Dans D.J. O'Connor, B.A. Sexton et R.C. Smart éd. *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Berlin : Springer. 586 p. (2003).
140. Dans J. Tesmer et Nastasi M. éd. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Pittsburgh, PA : Materials Research Society. (1995).
141. Y.S. Kim, J.K. Kim, H.W. Choi, G.D. Kim et H.J. Woo. "ERD-TOF and HIRBS with 1.7 MV tandem accelerator: Ion Beam Analysis". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **136-138**: 724-728 (1998).
142. G.D. Kim, J.K. Kim, Y.S. Kim, H.W. Choi, S.Y. Cho, H.J. Woo *et al.* "Elastic recoil detection by time of flight system for analysis of light elements in thin films". *Journal of the Korean Physical Society* **32**: 739-43 (1998).

143. B. Terreault, J.G. Martel, R.G. St. Jacques et J. L'Ecuyer. "Depth profiling of light elements in materials with high-energy ion beams". *Journal of Vacuum Science and Technology* **14**: 492-500 (1976).
144. J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chubbal, L. Deschenes, B. Terreault *et al.* "An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials". *Journal of Applied Physics* **47**: 381-2 (1976).
145. R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi et C. Tu. "Growth of GaAsN/GaAs, GaInAsN/GaAs and GaInAsN/GaAs quantum wells by low-pressure organometallic chemical vapor deposition". *Journal of Crystal Growth* **195**: 427-37 (1998).
146. M. Kondow, T. Kitatani, M.C. Larson, K. Nakahara, K. Uomi et H. Inoue. "Gas-source MBE of GaInNAs for long-wavelength laser diodes". *Journal of Crystal Growth* **188**: 255-9 (1998).
147. K. Uesugi et I. Suemune. "Metalorganic molecular beam epitaxy of GaNAs alloys on (001)GaAs". *Journal of Crystal Growth* **189-190**: 490-5 (1998).
148. Y. Qiu, C. Jin, S. Francoeur, S.A. Nikishin et H. Temkin. "Metalorganic molecular beam epitaxy of GaAsN with dimethylhydrazine". *Applied Physics Letters* **72**: 1999-2001 (1998).
149. A. Ramakrishnan, G. Steinle, D. Supper, W. Stolz et G. Ebbinghaus. "Nitrogen incorporation in (GaIn)(NAs) for 1.3  $\mu$ m VCSEL grown with MOVPE". *Journal of Crystal Growth* **248**: 457-62 (2003).
150. Y. Fedorenko, T. Jouhti, E.-M. Pavelescu, S. Karirinne, J. Kontinnen et M. Pessa. "Optimisation of growth temperature and post-growth annealing for GaInNAs/GaNAs/GaAs quantum-well structures emitting at 1.3  $\mu$ m". *Thin Solid Films* **440**: 195-7 (2003).
151. C.A. Tran, R.A. Masut, J.L. Brebner et M. Jouanne. "Atomic layer epitaxy and structural characterization of InP and InAs/InP heterostructures". *Journal of Applied Physics* **75**: 2398-405 (1994).
152. R. Ares, S.P. Watkins, P. Yeo, G.A. Horley, P. Obrien et A.C. Jones. "Growth mechanisms in atomic layer epitaxy of GaAs". *Journal of Applied Physics* **83**: 3390-7 (1998).
153. S. Kurtz, R. Reedy, G.D. Barber, J.F. Geisz, D.J. Friedman, W.E. McMahon *et al.* "Incorporation of nitrogen into GaAsN grown by MOCVD using different precursors". *Journal of Crystal Growth* **234**: 318-322 (2002).

154. G.B. Stringfellow et M.J. Cherng. "OMVPE growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ : solid composition". *Journal of Crystal Growth* **64**: 413-15 (1983).
155. Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, B.Q. Sun, M. Gal, L. Ouyang *et al.* "Metalorganic chemical vapor deposition of GaAsN epilayers: microstructures and optical properties". *Journal of Crystal Growth* **264**: 92-7 (2004).
156. J.O. Maclean, D.S. Wallis, T. Martin, M.R. Houlton et A.J. Simon. "Nitrogen incorporation into GaAs(N),  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As(N)}$  and  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As(N)}$  by chemical beam epitaxy (CBE) using 1,1-dimethylhydrazine". *Journal of Crystal Growth* **231**: 31-40 (2001).
157. Y. Sun, M. Yamamori, T. Egawa et H. Ishikawa. "Three growth-temperature-dependent regions for nitrogen incorporation in GaNAs grown by chemical beam epitaxy". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* **43**: 2409-13 (2004).
158. J.W.I. Ager et W. Walukiewicz. "Current status of research and development of III-N-V semiconductor alloys". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 741-5 (2002).
159. L. Bellaiche et A. Zunger. "Effects of atomic short-range order on the electronic and optical properties of GaAsN, GaInN, and GaInAs alloys". *Physical Review B* **57**: 4425-31 (1998).
160. P.R.C. Kent et A. Zunger. "Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys". *Physical Review B* **64**: 115208-1 (2001).
161. M. Reason, W. Ye, X. Weng, G. Obeidi, R.S. Goldman et V. Rotberg "Stress evolution and nitrogen incorporation in GaAsN films". *IEEE International Symposium on Compound Semiconductors, 25-27 Aug. 2003*. San Diego, CA, USA : IEEE. 67, (2003).
162. P. Wei, M. Chicoine, S. Gujrathi, F. Schiettekatte, J.-N. Beaudry, R.A. Masut *et al.* "Characterization of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  epitaxial layers by ion beam analysis". *Journal of Vacuum Science & Technology A* **22**: 908-11 (2004).
163. P. Cova, R.A. Masut, J.F. Currie, A. Bensaada, R. Leonelli et C. Anh Tran "Parameter effects on the epitaxial growth of InP for low pressure, MOCVD (metal-organic chemical vapour deposition)". *Fifth Canadian Semiconductor Technology Conference, Aug. 1990: Canadian Journal of Physics*. Ottawa, Ont., Canada :**69** : 412-21, (1991).
164. P.F. Fewster. "A high-resolution multiple-crystal multiple-reflection diffractometer". *Journal of Applied Crystallography* **22**: 64-9 (1989).

165. Commentaire inséré dans l'article . Elastic constants for  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  were linearly interpolated between that of cubic GaN ( $c_{11} = 2.82 \cdot 10^{11}$  Pa,  $c_{12} = 1.59 \cdot 10^{11}$  Pa) [K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16310 (1996)] and GaAs ( $c_{11} = 1.19 \cdot 10^{11}$  Pa,  $c_{12} = 0.538 \cdot 10^{11}$  Pa) [O. Madelung Editor, *Semiconductors Basic Data*, 2<sup>nd</sup> edition (Springer-Verlag, Berlin, 1996)].
166. J. D'Arcy-Gall, D. Gall, I. Petrov, P. Desjardins et J.E. Greene. "Quantitative C lattice site distributions in epitaxial  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y/\text{Ge}(001)$  layers". *Journal of Applied Physics* **90**: 3910-18 (2001).
167. G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Cote, R. Leonelli, J.-N. Beaudry *et al.* "Evidence for large configuration-induced band-gap fluctuations in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys". *Physical Review B* **70**: 35315-1 (2004).
168. J.F. Geisz et D.J. Friedman. "III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications". *Semiconductor Science and Technology* **17**: 769-77 (2002).
169. Yong Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin et C.W. Tu. "Valence-band splitting and shear deformation potential of dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  alloys". *Physical Review B* **61**: 4433-6 (2000).
170. M.H. Ya, Y.F. Chen et Y.S. Huang. "Nonlinear behaviors of valence-band splitting and deformation potential in dilute  $\text{GaN}_x\text{Al}_{1-x}$  alloys". *Journal of Applied Physics* **92**: 1446-9 (2002).
171. R.J.J. Rioboo, E. Rodriguez-Canas, M. Vila, C. Prieto, F. Calle, T. Palacios *et al.* "Hypersonic characterization of sound propagation velocity in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  thin films". *Journal of Applied Physics* **92**: 6868-74 (2002).
172. C. Prieto, A. de Bernabe, R. Castaner, A. Munoz-Martin, R.J. Jimenez-Rioboo, M. Garcia-Hernandez *et al.* "Influence of the short-range structural properties on the elastic constants of Si/Ge superlattices". *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**: 2931-43 (2000).
173. R.J. Jimenez-Rioboo, M. Garcia-Hernandez, C. Prieto, J.J. Fuentes-Gallego, E. Bianco et M. Ramirez-del-Solar. "Influence of the microstructure on the macroscopic elastic and optical properties of dried sonogels: a Brillouin spectroscopic study". *Journal of Applied Physics* **81**: 7739-45 (1997).
174. J.R. Sandercock .Dans M. Cardona et G. Guntherdot éd. *Light Scattering in Solids III*. Berlin : Springer. p. 173 (1982).



175. X. Zhang, J.D. Comins, A.G. Every, P.R. Stoddart, W. Pang et T.E. Derry. "Surface Brillouin scattering study of the surface excitations in amorphous silicon layers produced by ion bombardment". *Physical Review B* **58**: 13677-85 (1998).
176. Dans O. Madelung éd. *Semiconductors Basic Data*. Berlin : Springer. p. 105 (1996).
177. V.R. Velasco et F. Garcia-Moliner. "Brillouin scattering from surface waves". *Solid State Communications* **33**: 1-5 (1980).
178. A. De Bernabe, C. Prieto, L. Gonzalez, Y. Gonzalez et A.G. Every. "Elastic constants of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  determined using surface acoustic waves". *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**: 323-7 (1999).
179. A.F. Wright. "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN". *Journal of Applied Physics* **82**: 2833-9 (1997).
180. K. Kim, R.L. Lambrecht et B. Segall. "Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN". *Physical Review B* **53**: 16310-26 (1996).
181. K. Kim, R.L. Lambrecht et B. Segall. *Erratum in Phys. Rev. B.* **56**: 7019 (1997).
182. M. van Schilfgaarde, A. Sher et A.-B. Chen. "Theory of AlN, GaN, InN and their alloys". *Journal of Crystal Growth* **178**: 8-31 (1997).
183. F. Grosse et J. Neugebauer. "Limits and accuracy of valence force field models for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys". *Physical Review B* **63**: 085207-1 (2001).
184. V. Timoshevskii, M. Côté, G. Gilbert, R. Leonelli, S. Turcotte, J.-N. Beaudry *et al.* "Experimental and theoretical studies of the  $E_+$  optical transition in GaAsN alloys". *Physical Review B* **74**: 165120-6 (2006).
185. C.A. Tran, J.T. Graham, R.A. Masut et J.L. Brebner "The effect of growth interruption on structural and optical properties of InAsP/InP multiple quantum wells". *Growth, Processing, and Characterization of Semiconductor Heterostructures. Symposium, 29 Nov.-2 Dec. 1993*. Boston, MA, USA : Mater. Res. Soc. 115-20, (1994).
186. D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson et R. Reedy. "Nonlinear dependence of N incorporation on In content in GaInNAs". *Journal of Crystal Growth* **195**: 438-43 (1998).

187. A.J. Ptak, S. Kurtz, C. Curtis, R. Reedy et J.M. Olson. "Incorporation effects in MOCVD-grown (In)GaAsN using different nitrogen precursors". *Journal of Crystal Growth* **243**: 231-237 (2002).