

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CROISSANCE ET CARACTÉRISATION DE L'ALLIAGE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ PAR ÉPITAXIE
PAR JETS MOLÉCULAIRES

PATRICK LAVOIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
NOVEMBRE 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

CROISSANCE ET CARACTÉRISATION DE L'ALLIAGE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ PAR ÉPITAXIE
PAR JETS MOLÉCULAIRES

présentée par : LAVOIE Patrick

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

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

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., président

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

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. ROCHEFORT Alain, Doctorat, membre

M. ARÈS Richard, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

À ma famille.

REMERCIEMENTS

L'arrivée à terme de ce projet de doctorat n'aurait pas été possible sans le soutien et la contribution de plusieurs personnes que j'aimerais remercier.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de recherche Patrick Desjardins et Sébastien Francoeur. J'ai beaucoup appris de vous lors de mon passage aux études supérieures et j'ai énormément apprécié nos interactions. Vous avez également été d'un soutien incroyable lors de périodes difficiles et j'aurai toujours un énorme respect et reconnaissance envers vous. Votre soutien m'a permis de me développer en tant que chercheur et en tant qu'être humain. Je vous dis donc un énorme merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

J'aimerais également remercier Guillaume Gélinas. Nos interactions au laboratoire avec le MBE ont été extrêmement plaisantes et j'ai énormément appris lors de nos multiples séances à tenter de le réparer ou de comprendre son fonctionnement.

J'aimerais remercier le professeur François Schiettekatte de l'université de Montréal pour tout le temps que j'ai passé à discuter avec lui de l'analyse de résultats RBS. J'admire votre capacité d'analyse et votre enthousiasme envers la recherche. Je tiens également à remercier le professeur André Vantomme, de KU Leuven en Belgique, dont j'ai pu bénéficier de l'expertise pour l'analyse des courbes angulaires RBS. J'aimerais également remercier par la présente occasion le professeur Remo Masut. Nous n'avons discuté de mon projet qu'à de rares occasions, mais, dans un cadre plus large, j'ai toujours admiré votre énorme bagage de connaissances et votre capacité à bien les transmettre. Les cours que j'ai suivis avec vous ont été parmi ceux que j'ai les plus appréciés lors de ma formation.

Joël Bouchard m'a été d'un grand soutien au laboratoire en s'occupant de l'entretien de l'appareil et en m'aidant à le garder fonctionnel. J'aimerais remercier Martin Chicoine de l'Université de Montréal pour les multiples mesures RBS effectuées dans le cadre de ce projet. J'ai eu le plaisir de travailler avec Patrick Daoust pour les simulations *DFT* et *DFPT* de ce projet. J'ai apprécié en apprendre un peu plus sur le domaine des simulations.

Les étudiants que j'ai côtoyés au bureau m'ont fourni un environnement que j'ai adoré lors de mes études supérieures. J'aimerais en particulier remercier Dany Chagnon, Rémi Lachaine, Paul Blondé et David Rioux. Vous êtes des amis exceptionnels et j'espère que nous garderons contact pendant encore plusieurs années. J'aimerais également remercier Patrick Daoust, Alexandre Py-Renaudie, Julien Brodeur, Alexandre Robitaille, Étienne Boulais, Mathieu Maisonneuve, Stéphane Bedwani, Arnaud Maillard et Louis-Philippe Simoneau.

J'ai eu le plaisir de côtoyer plusieurs autres étudiants du groupe de Sébastien Francoeur lors de mes études supérieures. J'aimerais remercier Gabriel Éthier-Majcher, Philippe St-Jean, Gabriel Monette, Anne-Laurence Phaneuf-l'Heureux, Alaric Bergeron, Jean-François Germain, John Ibrahim et Dominic Boisvert d'avoir rendu le temps passé à vos côtés des plus agréables. Merci à la gang. Alexandre, Carl, Claude, Valérie, Véronique et Yannic, vous m'avez fourni une amitié et un environnement que j'apprécie grandement.

Une énorme reconnaissance va envers ma famille. À ma mère, mon père et ma soeur, vous avez tout fait pour que je puisse me rendre où j'en suis à ce jour. Rien de tout cela n'aurait été possible sans vous, et sachez que je vous en serai toujours extrêmement reconnaissant. Merci également à Armand et Marielle Andrée afin de m'avoir accueillis et de toujours m'avoir fait senti le bienvenu dans votre famille. Vous avez tout un chacun contribué à me fournir un environnement dans lequel je peux être heureux et m'épanouir.

Finalement, je tiens à remercier ma conjointe Pascale Brunet, l'amour de ma vie. Ton amour et ta présence m'ont permis de mener à terme ce projet et je ne peux qu'être heureux en pensant à notre futur.

RÉSUMÉ

Parmi les semiconducteurs à bande interdite directe, l'alliage de bismuth dans le GaAs offre plusieurs propriétés intéressantes. D'abord, une réduction fortement non linéaire de l'énergie de la bande interdite avec la concentration de bismuth (approximée par un taux linéaire de $-0.88 \text{ meV} / \% \text{ Bi}$ pour $x \leq 3.6 \%$) permet d'accéder à une large plage de longueurs d'onde dans la région des proches infrarouges ($0.8 - 2.5 \mu\text{m}$) pour de faibles concentrations de bismuth (0 à 10.5%), limitant ainsi les contraintes à apporter aux systèmes. Le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ possède un fort couplage spin-orbite, faisant miroiter son utilisation au sein de dispositifs optoélectroniques exploitant le spin des porteurs de charge. Un autre avantage de cet alliage est que les niveaux énergétiques induits par l'inclusion de bismuth dans le GaAs sont situés dans la bande de valence, préservant ainsi la bonne mobilité électronique du GaAs.

Ces propriétés font en sorte que l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a été utilisé au sein de dispositifs se basant sur des puits quantiques simples ou multiples. Cependant, la communauté scientifique peine à réaliser la croissance de cet alliage par épitaxie par jets moléculaires (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE) avec une bonne qualité cristalline. Plusieurs phénomènes compliquent la croissance épitaxiale de cet alliage, le plus important étant la forte tendance du bismuth à ségréger vers la surface lors de la croissance comparativement aux alliages semiconducteurs III-V plus communs. Cette ségrégation force une diminution prononcée de la température du substrat lors de la croissance afin de permettre l'incorporation du bismuth dans la couche, mais les valeurs de températures de substrat requises peuvent faciliter l'incorporation d'antisites As_{Ga} dans la couche ainsi que favoriser la création d'autres défauts. Une diminution du flux d'arsenic doit également accompagner la diminution de la température du substrat étant donné que les atomes d'arsenic et de bismuth compétitionnent pour les mêmes sites d'incorporation. De plus, contrairement à la croissance du GaAs, l'excès d'arsenic à la surface ne désorbe pas aux températures de substrat requises et la croissance de couches non stœchiométriques devient possible.

Ainsi, une plage de paramètres de croissance restreinte permet la croissance de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Un compromis doit être fait sur ces paramètres de croissance, et il est difficile d'obtenir des échantillons de bonne qualité cristalline, tel que visible par les résultats de la littérature. Les propriétés tirées ou extrapolées de tels échantillons en sont également forcément affectées, ne reflétant pas celles d'un alliage idéal, mais plutôt celles d'échantillons avec une présence non négligeable de défauts et pour lesquels il n'a pas été confirmé que les sites d'incorporation des atomes de bismuth sont bons et bien substitutionnels.

L'objectif de ce travail est de comprendre et contrôler l'incorporation d'atomes de bismuth sur des sites substitutionnels dans le GaAs. Afin d'atteindre cet objectif, la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ d'une épaisseur de 300 nm pour $0.25 \leq x \leq 5 \%$ a d'abord été effectuée par épitaxie par jets moléculaires. Des échantillons à concentration de bismuth fixe mais pour des températures de substrat de 248, 289 et 330 °C ont été crûs afin d'évaluer l'impact de la température du substrat et de la concentration de bismuth dans la couche sur les sites d'incorporation, la présence de défauts dans la couche et les propriétés des échantillons.

L'excellente qualité cristalline des échantillons a été démontrée par des mesures de microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy - AFM*) montrant des surfaces sans îlots avec des rugosités à l'échelle atomique, par des mesures de cartographie du réseau réciproque (*Reciprocal Space Mapping - RSM*) par diffraction des rayons X (*X-Ray Diffraction - XRD*) montrant des oscillations de Pendellösung et par spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS*) confirmant une incorporation uniforme des atomes de bismuth sur toute l'épaisseur de la couche.

Nos travaux ont débuté en bornant la plage de ratios de pression de flux équivalents (*Beam Equivalent Pressure Ratio - BEPR*) As_4/Ga permettant la croissance d'échantillons de concentration visée respectant les critères de qualité cristalline. Il a été déterminé qu'un ratio de pression de flux équivalents Ga: As_4 :Bi de 1:3.1:0.026 donne des échantillons de $\text{GaAs}_{0.0905}\text{Bi}_{0.0095}$ respectant tous les critères de qualité cristalline et qu'une diminution de ce ratio à une valeur de 2.4 entraîne le non-respect de tous ces critères. Des mesures RBS en canalisation ont permis de déterminer que les îlots créés lors de l'utilisation d'un ratio As_4/Ga de 2.4 sont majoritairement composés de gallium et non de bismuth, que le système se retrouve donc en déficience d'arsenic durant la croissance et que le taux d'incorporation des atomes de bismuth est pratiquement unitaire pour toutes les températures de substrat. Bien qu'une augmentation du BEPR As_4/Ga à 4.7 donne des résultats similaires à l'utilisation d'un ratio de 3.1, ce dernier a été choisi pour la croissance de futurs échantillons afin de limiter la formation d'antisites As_{Ga} dans les couches.

Une fois ces paramètres de croissance bornés, le ratio de pression de flux équivalent de bismuth a été varié entre 0.0065 et 0.146 pour un ratio Ga: As_4 de 1:3.1, ce qui a permis de moduler la concentration de bismuth dans la couche entre 0.25 et 5 %. Un bon contrôle sur l'incorporation des atomes de bismuth dans la couche a été démontré, une relation linéaire entre le ratio de pression de flux équivalent de bismuth et la concentration de bismuth dans la couche étant observée.

L'évolution du paramètre de maille relaxé du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est influencée par les sites d'incorporation des atomes dans la maille ainsi que par la présence de défauts ponctuels. Les

résultats combinés de XRD et de RBS ont permis de déterminer que la relation entre ces deux paramètres est linéaire et d'extrapoler une valeur de a_{GaBi} de 6.28 Å ce qui est inférieur aux valeurs de 6.33 et 6.37 Å de Tixier et Lewis, respectivement. Cet écart est attribué à une plus grande concentration d'antisites As_{Ga} dans les échantillons provenant de la littérature. Il est possible que les BEPR Ga:As₂ qu'ils ont utilisés ou bien que leur utilisation de dimères As₂, contrairement à des tétramères As₄ pour ce projet, facilite l'incorporation d'antisites.

Des simulations en *DFT* (*Density Functional Theory*) avec une fonctionnelle *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*) ont permis d'évaluer les impacts sur le paramètre de maille et sur le déplacement subi par les atomes dans une maille pour les défauts ponctuels Bi_{As} , As_{Ga} , Bi_{oct} et As_v dans le GaAs. Les défauts Bi_{As} ont un impact plus prononcé que les antisites As_{Ga} , rendant ces derniers moins visibles à une étude des sites d'incorporation à l'aide de courbes angulaires RBS. Les résultats de *DFT* ont permis de déterminer à l'aide de courbes angulaires RBS que les atomes de bismuth sur des sites octaédriques ont une concentration inférieure à 0.1 %.

Il est commun d'approximer le ratio de Poisson inconnu du GaAs_{1-x}Bi_x par celui du GaAs lors de la détermination du paramètre de maille relaxé a_R de couches pseudomorphiques. Des simulations *DFPT* (*Density Functional Perturbation Theory*) ont permis d'obtenir un ratio de Poisson de 0.344 pour le GaBi, et ainsi quantifier l'effet sur a_R de cette approximation à une valeur négligeable de -0.4 %, comparativement à l'utilisation d'une interpolation linéaire entre le ratio de Poisson du GaAs et du GaBi.

Les sites d'incorporation et la présence de défauts dans les échantillons ont été sondés. Des courbes angulaires RBS en canalisation ont été effectuées afin de tenter de distinguer la présence de défauts par le déplacement dans les canaux qu'ils induisent à leurs plus proches voisins. De manière générale, l'absence de signatures révélatrices de défauts ponctuels dans l'allure des courbes angulaires ainsi que leurs faibles rendements minimum normalisés (3.5 - 5.7 %) et largeurs à mi-hauteur (0.92 - 1.10°) pointent vers des échantillons de bonne qualité cristalline avec des atomes sur des sites substitutionnels. Ces mesures ont permis d'estimer que les défauts Bi_{oct} , si présents, ont une concentration inférieure à 0.1 %. Cette valeur est toutefois probablement fortement surestimée étant donné les limitations du formalisme de Barrett considéré. La présence des autres défauts n'a pu être quantifiée étant donné que leur présence a un effet négligeable sur les courbes angulaires.

Les sites d'incorporation et la présence de défauts ont également été évalués à partir de spectroscopie Raman. Des modes LO_{GaAs} symétriques, très bien définis et possédant une largeur à mi-hauteur similaire à celle d'un substrat de GaAs indiquent que peu de défauts viennent contribuer à une modification de l'intensité ou de l'allure de ce mode. La variation

$\Delta\omega_{LO}$ de la fréquence du mode LO_{GaAs} en fonction de la concentration de bismuth est de $-0.33 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$. En soustrayant l'effet des contraintes en compression dans la couche, la variation $\Delta\omega_{LO-alliage}$ de la fréquence du mode LO_{GaAs} simplement due à l'ajout de bismuth dans la matrice de GaAs est de $-0.92 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$. L'écart entre les valeurs de ce projet et celles de la littérature pour $\Delta\omega_{LO-alliage}$ (-1.30 et $-1.35 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ pour Steele et Joshya, respectivement) est une fois de plus attribué à une différence des sites d'incorporation et des concentrations de défauts qui affectent l'environnement local des atomes.

Contrairement aux résultats provenant de la littérature, aucun nouveau mode Raman n'a été observé pour les échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ avec $x < 5 \%$. Seuls 3 échantillons, possédant tous une concentration de bismuth supérieure ou égale à 5% , ont vu un signal apparaître à 163 , 180 et entre 205 et 240 cm^{-1} . Ces modes ont été associés à la présence de défauts ponctuels pouvant donner naissance à des modes de vibration ou bien encore contribuer à réduire la symétrie du système et ainsi faire apparaître des modes normalement interdits.

ABSTRACT

Bismuth alloying in gallium arsenide exhibits multiple properties that makes $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ an interesting compound amongst direct band-gap semiconductors. One of its most interesting property is the strong bowing of the band-gap energy (that can be approximated by a linear reduction of - 88 meV / % Bi for $x \leq 3.6$ %), allowing its tuning for a large frequency range in the near-infrared region ($0.8 = 2.5 \mu\text{m}$) while minimizing strain in the layer. This alloy also has a strong spin-orbit coupling, making it an ideal candidate for spin-based devices in optoelectronics. It has also been shown that the energy levels induced by the incorporation of Bi in GaAs are located in the valence band, preserving the high electron mobility of gallium arsenide.

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ has already been integrated in some devices, mainly in the form of single or multiple quantum wells. Despite that, the growth of this alloy by molecular beam epitaxy (MBE) remains problematic and many of the results displayed by the scientific community show samples of suboptimal crystalline and structural quality. The growth challenges mainly arise due to the strong bismuth surface segregation. In order to force its incorporation into the bulk, the substrate temperature during growth has to be significantly reduced to a point where the creation of defects such as As_{Ga} antisites becomes an issue. Another main difference with the growth of GaAs is that given the lower substrate temperatures required, the arsenic to gallium flux ratio also needs to be decreased to prevent the formation of non-stoichiometric layers as excess arsenic at the surface will not be desorbed. A compromise between the growth parameters and the quality of the samples thus has to be made. There is a lack of systematic and detailed analysis of the crystalline quality and the incorporation sites of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ samples present in the literature. Combined with results hinting towards layers containing defects in notable concentrations, doubts have to be raised about the published properties of this ternary compound as they might not represent the behavior of an alloy with low defects and substitutional incorporation sites.

The goal of this work is to better the understanding and control of the incorporation of bismuth atoms on substitutional sites in gallium arsenide. In order to achieve this objective, 300-nm-thick $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers with $0.25 \leq x \leq 5$ % have been grown by molecular beam epitaxy at substrate temperatures of 248, 289 and 330 °C.

The good crystalline quality of the layers were confirmed through atomically flat surfaces without islands by atomic force microscopy (AFM) and uniform atom distribution throughout the layer by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). The excellent structural quality

of the layers were confirmed by the presence of Pendellösung fringes on x-ray diffraction (XRD) reciprocal space mapping (RSM) measurements. The layers were also proven to pseudomorphic by those experiments.

A As_4/Ga beam equivalent pressure ratio (BEPR) of 3.1 allows bismuth incorporation while respecting all of the quality criteria imposed. Lowering this ratio to 2.4 leads to an arsenic deficit as the creation of surface droplets composed mainly of gallium was induced. While an increase of the As_4/Ga ratio to 4.7 results in layers similar to the ones reached with a ratio of 3.1, the latter was chosen for the other growths in order to help prevent the formation of As_{Ga} antisites in the layers.

RBS channeling measurements indicate that the incorporation ratio of the bismuth atoms was close to unity for a BEPR As_4/Ga of 3.1. Bi concentration in the layers were then adjusted between 0.25 and 5 % by controlling the bismuth BEPR from 1:3.1:0.0067 to 1:3.1:0.146. A linear relation between the bismuth BEPR and bismuth concentration in the layers allowed for a good control on the incorporation of the bismuth atoms.

A linear relation between the relaxed lattice constant and the bismuth concentration was observed for the samples of this project and gave an extrapolated value of 6.28 Å for the lattice constant of the GaBi. This value is smaller than the one typically accepted in the literature of 6.33 Å obtained by Tixier, or the one of 6.37 Å from Lewis. The good quality of the samples of this project as well as results showing layers of suboptimal quality from Tixier are taken into consideration to affirm that the value of 6.283 Å should be the one that represents GaBi the best. The larger values of a_{GaBi} in the literature are attributed to larger As_{Ga} antisite concentrations.

DFT-GGA (Density Functional Theory - Generalized Gradient Approximation) simulations were carried out to evaluate the global impact on the lattice constant as well as the local impact on neighbors displacement of Bi_{As} , Bi_{oct} , As_{Ga} and As_{v} configurations in GaAs. Those results were used in conjunction with RBS angular scans to estimate at 0.1 % the maximum Bi_{oct} concentration in the layers, proving the bismuth atoms to mainly be occupying substitutional sites.

It is common to approximate the unknown Poisson ratio ν of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ by the Poisson ratio of GaAs while determining the equivalent relaxed lattice constant a_R of pseudomorphic layers. The Poisson ratio of GaBi of 0.344 obtained by DFPT-LDA (Density Functional Perturbation Theory - Localized Density Approximation) simulations gives a negligible percentage error of - 0.4 % on a_R when using this approximation instead of a linear interpolation between ν_{GaAs} and ν_{GaBi} .

RBS channeling angular scans were carried out to investigate the incorporation sites of the bismuth atoms in the bulk, as well as the presence of point defects. The lack of any point defect signatures in the shape of the curves as well as their low full-width half-maximums (0.92 to 1.10°) and minimum normalized yields (3.5 to 5.7%) suggest layers of high crystalline quality with substitutional Bi atoms as well as low point defect concentrations. The Bi atoms on octahedral sites, if present at all, have a concentration that is inferior to 0.1% in layers containing 0.95 and 1.8% Bi. It is however important to point out that the Barrett formalism used most likely overestimates this concentration. The maximum concentration of other defects could not be established with those measurements, as they have a negligible impact on the angular scans.

The incorporation sites were also investigated by Raman spectroscopy, where LO_{GaAs} modes that are symmetrical, well-defined and with full-width half-maximums comparable to the ones found in pure GaAs were obtained. These results suggest fully substitutional Bi incorporation with low point defect concentrations. A frequency shift of the LO_{GaAs} mode in the $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers of $-0.33 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1} / \%$ Bi was measured. By taking into consideration the effect of the compressive strains in the layers, a $\Delta\omega_{LO\text{-alloy}}$ frequency variation of $-0.92 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1} / \%$ Bi that is only owed to the addition of bismuth in the layer was determined. The difference between this value and the ones reported in the literature (-1.30 and $-1.35 \text{ cm}^{-1} / \%$ Bi for Steele and Joshya, respectively) are attributed to a higher concentration of point defects in their samples that contribute to changes in the local environment of the atoms, and as such affect differently the LO_{GaAs} vibration modes for a given bismuth concentration.

Another difference with the literature results in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ Raman spectroscopy was the lack of new vibration modes for $x < 5\%$. New vibration modes near 163 , 180 and between 205 and 240 cm^{-1} only appeared on three samples, all of which have $x \geq 5\%$. As such, those vibration modes were attributed to the presence of point defects, and not Bi-induced vibration modes.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES FIGURES	xix
LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES	xxxiv
LISTE DES ANNEXES	xxxviii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Objectifs de la thèse	3
1.1.1 Optimisation des paramètres de croissance pour l'obtention d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	4
1.1.2 Analyse théorique et expérimentale des sites d'incorporation des atomes dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	4
1.2 Plan de la thèse	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	7
2.1 Croissance de GaAs	7
2.2 Croissance de GaAs à basse température	10
2.3 Croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	13
2.4 Caractérisation et propriétés du GaAs, LT-GaAs, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et GaBi	16
2.5 Simulations de propriétés structurales de systèmes de défauts ponctuels dans le GaAs	26
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET PARAMÈTRES DES SIMULATIONS THÉORIQUES	34

3.1	Épitaxie par jets moléculaires	34
3.1.1	Préparation des substrats à la croissance	37
3.1.2	Calibration de la température du substrat lors de la croissance	38
3.2	Diffraction des rayons X à haute résolution - HRXRD	39
3.3	Microscopie à force atomique - AFM	40
3.4	Microscopie électronique en transmission - TEM	40
3.5	Rutherford Backscattering Spectroscopy - RBS	41
3.6	Spectroscopie Raman	44
3.7	Simulations <i>DFT</i> et <i>DFPT</i>	48
CHAPITRE 4 RÉSULTATS		50
4.1	Croissance et caractérisation structurale des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	50
4.1.1	Préparation sous vide à la croissance de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	51
4.1.2	Impact du ratio V/III sur la qualité cristalline	55
4.1.3	Estimation de la densité de bismuth à la surface des échantillons	60
4.1.4	Croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de haute qualité pour $0.20\% < x < 5\%$	66
4.1.5	Reproductibilité des croissances de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	74
4.1.6	Relation entre le paramètre de maille relaxé a_R et la concentration x pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	77
4.1.7	Synthèse des paramètres de croissance et des propriétés d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de haute qualité cristalline.	80
4.2	Simulation de l'impact de défauts ponctuels dans le GaAs sur les propriétés structurales et vibrationnelles	82
4.2.1	Variation du paramètre de maille du GaAs avec des défauts ponctuels	82
4.2.2	Déplacements des atomes autour de défauts ponctuels dans le GaAs	85
4.2.3	Déplacement dans le canal des atomes autour de défauts ponctuels dans le GaAs	87
4.2.4	Coefficients du tenseur de rigidité élastique du GaAs avec des défauts ponctuels	93
4.2.5	Fréquences phononiques du GaAs avec des défauts ponctuels	94
4.3	Investigation des sites d'incorporation et effet sur les propriétés	95
4.3.1	Investigation des sites d'incorporation par des courbes angulaires RBS	96
4.3.1.1	Analyse de l'allure générale des courbes angulaires	102
4.3.1.2	Largeurs à mi-hauteur et rendements minimum normalisés des courbes angulaires	103

4.3.1.3	Quantification de la densité de défauts ponctuels à partir des courbes angulaires et du formalisme de Barrett	105
4.3.2	Investigation des sites d'incorporation par spectroscopie Raman	108
CHAPITRE 5	DISCUSSION, CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	120
5.1	Synthèse des principaux résultats	120
5.2	Discussion	123
5.3	Conclusion et recommandations	125
RÉFÉRENCES	127
ANNEXES	138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Paramètres du GaAs et du GaBi.	17
Tableau 2.2	Résumé des résultats de spectroscopie Raman de la littérature pour des échantillons de GaAs _{1-x} Bi _x	24
Tableau 2.3	Sommaire des paramètres de simulations <i>DFT</i> et de la constante de maille obtenue pour le GaAs.	27
Tableau 2.4	Sommaire des paramètres de simulations <i>DFT</i> et de la constante de maille obtenue pour le GaBi.	27
Tableau 2.5	Paramètres de <i>bowing</i> b des différentes simulations théoriques pour l'évolution du paramètre de maille du GaAs _{1-x} Bi _x en fonction de la concentration x de bismuth.	29
Tableau 2.6	Coefficients du tenseur élastique et ratios de Poisson ν obtenus par simulations DFP pour le GaAs et le GaBi.	32
Tableau 3.1	Paramètres des cellules d'effusion de la chambre de croissance	36
Tableau 3.2	Informations sur les substrats utilisés pour la croissance d'échantillons	37
Tableau 4.1	Paramètres de croissance des échantillons de GaAs _{1-x} Bi _x et propriétés découlant de mesures de diffraction des rayons X (XRD), de cartographie de l'espace réciproque (RSM) par diffraction des rayons X, de spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) et de microscopie à force atomique (AFM).	53
Tableau 4.2	Estimation de la densité surfacique de bismuth à la surface des échantillons.	65
Tableau 4.3	Paramètres des simulations en DFT.	83
Tableau 4.4	Paramètres de maille relaxés a_R et perpendiculaires a_{\perp} des systèmes simulés en DFT pour des systèmes non contraints et pseudomorphiques. Le pourcentage d'écart ξ relatif au paramètre de maille du GaAs par pour cent de défaut ponctuel est fourni. Les ratios de Poisson ν obtenus à partir des paramètres de maille relaxés a_R et perpendiculaires a_{\perp} et de l'équation B.2 sont donnés au bas du tableau.	83

Tableau 4.5	Distances moyennes d_{moyen} entre les atomes plus proches voisins de la maille et distances entre les défauts et leurs plus proches voisins $d_{défaut}$ pour les simulations relaxées et pseudomorphiques. Les écarts absolus et relatifs donnés sont entre d_{moyen} et $d_{défaut}$. La section du bas donne les pourcentages d'écart entre les résultats des simulations relaxées et pseudomorphiques pour d_{moyen} et $d_{défaut}$	86
Tableau 4.6	Coefficients du tenseur de rigidité élastique obtenus par simulations <i>DFPT-LDA</i> au cours de ce projet. Les coefficients expérimentaux du GaAs et de la majorité des semiconducteurs III-V sont donnés aux fins de comparaison. Les ratios de Poisson calculés à partir des coefficients du tenseur de rigidité élastique sont donnés à la dernière colonne. . .	94
Tableau 4.7	Fréquences de vibration des modes LO et TO obtenues par les simulations <i>DFPT</i>	96
Tableau 4.8	Paramètres d'acquisition des spectres RBS ayant servi à la création des courbes angulaires.	98
Tableau 4.9	Largeur à mi-hauteur ψ_{FWHM} et rendement minimum normalisé χ_{min} pour les courbes angulaires.	98
Tableau 4.10	Largeur à mi-hauteur et rendement minimum normalisé de systèmes de Bi_{As} normalisés selon la proportion effective d'atomes plus proches voisins déplacés dans le canal.	106
Tableau A.1	Paramètres des éléments pertinents à la croissance de $GaAs_{1-x}Bi_x$. . .	142
Tableau B.1	Longueurs d'onde pour les raies $K\alpha$ du cuivre.	143
Tableau B.2	Angles spécifiques aux plans étudiés pour un substrat orienté selon $[0\ 0\ 1]$	144
Tableau C.1	Paramètres des ions incidents pour la création des courbes angulaires RBS.	160
Tableau C.2	Paramètres du GaAs et des quatre échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ relatifs au calcul théorique de la demi-largeur à mi-hauteur $\psi_{1/2}$ et du rendement minimum normalisé ξ_{min} selon le formalisme de Barrett.	160
Tableau C.3	Largeur à mi-hauteur et rendement minimum normalisé selon le formalisme de Barrett pour un substrat de GaAs et les quatre échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ analysés.	161

Tableau C.4	Paramètres modifiés dans le formalisme de Barrett pour l'analyse de différents défauts ponctuels. Les déplacements dans le canal projetés dans les plans perpendiculaires à la propagation des ions incidents présentés dans ce tableau ne sont pas normalisés par rapport au paramètre de maille de GaAs de 5.65325 Å afin de mieux comprendre quels déplacements sont considérés. Ces distances sont normalisées dans les calculs et les résultats en découlant sont ceux provenant de ces distances projetées normalisées.	163
Tableau C.5	Largeur à mi-hauteur et rendement minimum normalisé pour différents défauts ponctuels selon le formalisme de Barrett. Ces valeurs sont celles correspondant aux systèmes simulés détaillés au tableau 4.3.	163
Tableau D.1	Signification des différents symboles utilisés dans la notation de Porto.	165
Tableau D.2	Visibilité des phonons LO et TO en fonction des paramètres d'acquisition pour des matériaux avec une symétrie T_d . Reproduit de [93].	166
Tableau D.3	Valeurs de constantes pour le GaAs. Tiré de [114]	168

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Relation entre l'énergie de la bande interdite et le paramètre de maille des semiconducteurs III-V. La bande horizontale de couleur représente la région entre 1300 nm et 1550 nm, soit les deux longueurs d'onde les plus couramment utilisées dans les télécommunications afin de minimiser les pertes en dispersion dans les fibres optiques. Tiré de [17].	2
Figure 2.1	Taux de désorption d'une surface de GaAs (0 0 1) des molécules As ₄ (Δ) et As ₂ (\circ) en l'absence d'un flux de Ga selon la température du substrat T_{sub} . Tiré de [30].	9
Figure 2.2	Schématisation de la cinétique de croissance du GaAs à partir de Ga et de a) As ₂ et b) As ₄ respectivement. Reproduit de [31].	9
Figure 2.3	a) Pourcentage d'écart du paramètre de maille perpendiculaire pour des couches de LT-GaAs par rapport au paramètre de maille du GaAs en fonction de T_{sub} . Les différents symboles représentent différentes séries de croissances. Le ratio BEP est de 20. b) Pourcentage d'écart du paramètre de maille perpendiculaire du LT-GaAs par rapport à celui du GaAs en fonction du ratio BEP pour $T_{sub} =$ (*) 195, (\square) 200 et (+) 240 °C. c) Concentration d'antisites As _{Ga} en fonction du ratio BEP. Les symboles pleins et (x) sont les états neutres As _{Ga} ⁰ et les symboles ouverts les états chargés As _{Ga} ⁺ . $T_{sub} =$ (\square , \blacksquare) 200, (\circ , \bullet) 240 et (x) 275 °C. Reproduit de [38].	12
Figure 2.4	a) Variation du paramètre de maille perpendiculaire pour des couches de LT-GaAs en fonction de la concentration d'arsenic en excès dans la couche. b) Superposition des résultats de simulations de Staab et <i>al.</i> et différents résultats expérimentaux pour la variation du paramètre de maille perpendiculaire pour des couches de LT-GaAs en fonction de la concentration d'arsenic en excès dans la couche. Reproduit de [39]. . .	12

- Figure 2.5 a) Concentration de bismuth dans la couche en fonction du BEPR $\text{As}_2:\text{Ga}$. La couverture de surface du bismuth ainsi que le ratio de flux $\text{As}_2:\text{Ga}$ sont également donnés. Les taux de croissance et BEPR $\text{Bi}:\text{Ga}$ sont, respectivement, $0.13 \mu\text{m}/\text{h}$ et $0.47:1$ pour $T_{\text{sub}} = 220\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.13 \mu\text{m}/\text{h}$ et $0.35:1$ pour $T_{\text{sub}} = 265 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1 \mu\text{m}/\text{h}$ et $0.09:1$ pour $T_{\text{sub}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Concentration de bismuth dans la couche en fonction du BEPR $\text{Bi}:\text{Ga}$. Les ratios de flux $\text{Bi}:\text{Ga}$ sont également donnés. Le taux de croissance est de $1 \mu\text{m}/\text{h}$ et la température du substrat est de $330 \text{ }^\circ\text{C}$. Les lignes correspondent à un modèle théorique proposé par les auteurs. Tiré de [43]. 14
- Figure 2.6 a) Concentration de bismuth en fonction du ratio de flux Bi/As . Le ratio de flux $\text{As}:\text{Ga}$ est de $1.4:1$. Les lignes sont des régressions à l'aide d'un modèle théorique proposé par [48]. b) Rugosité de surface des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la concentration de bismuth. Le ratio de flux $\text{As}:\text{Ga}$ est de $1.4:1$ et la concentration de bismuth est contrôlée en modifiant le flux de bismuth durant la croissance. Tiré de [49]. 15
- Figure 2.7 Incorporation maximale possible de bismuth dans les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction du ratio de flux atomique $\text{As}:\text{Ga}$. La température du substrat se situe entre 350 et $380 \text{ }^\circ\text{C}$ pour ces croissances. Tiré de [44]. 16
- Figure 2.8 Paramètres de maille en fonction de la concentration de bismuth d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Les symboles en noirs représentent le paramètre de maille relaxé des couches tandis que les symboles ouverts ou en bleu représentent le paramètre de maille perpendiculaire des couches. Le paramètre de maille a_{GaBi} extrapolé pour une concentration de bismuth de 100% est donné pour chaque graphe. Le graphe a) est tiré de [2] tandis que b) est tiré de [27]. 18
- Figure 2.9 Courbes de diffraction des rayons X des plans $(0\ 0\ 4)$ pour différents échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ obtenus par a) Tixier [2] et b) Lewis [27]. 19
- Figure 2.10 Spectres RBS pour deux échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de Lewis. L'échantillon en a) contient 4.0% de Bi et est épais de 225 nm tandis que l'échantillon en b) contient 16.6% de Bi et a une épaisseur de 53 nm . Tiré de [27]. 19

Figure 2.11	Morphologie de la surface d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par microscopie à force atomique. La concentration en bismuth des échantillons est de a) 0.8 % et de b) 0.8 %. La concentration en bismuth de l'échantillon c) n'est pas donnée. Les images a) et b) sont tirées de [58] tandis que l'image c) est tirée de [60].	20
Figure 2.12	Courbe angulaire selon $[0\ 1\ 1]$ du signal de Ga + As et de Bi pour un échantillon de $\text{GaAs}_{0.972}\text{N}_{0.015}\text{Bi}_{0.013}$ crû à 380 °C avec un taux de croissance de 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$. Tiré de [61].	22
Figure 2.13	Superposition de spectres Raman à température pièce de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en polarisation directe (traits continus) et croisée (traits pointillés) ainsi que leur grossissement. Les paramètres de croissance ne sont pas explicités, mais réfèrent plutôt aux articles de Tixier [2] et Lewis [43]. Tiré de [64].	23
Figure 2.14	a) Évolution des modes LO, TO et <i>LOPC</i> du GaAs pour quelques échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. b) Déplacement des pics des modes LO, TO et <i>LOPC</i> du GaAs en fonction de la concentration de bismuth dans la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Toutes les mesures ont été faites à température pièce. Les paramètres de croissance ne sont pas explicités, mais on déduit des valeurs de $T_{sub} = 350$ °C. Tiré de [66].	23
Figure 2.15	a) Superposition de spectres Raman de GaAs (haut), LT-GaAs recuit pendant 15 min à 600 °C (milieu) et LT-GaAs sans recuit (bas). Les échantillons de LT-GaAs ont été crus avec une valeur T_{sub} de 250 °C sur un substrat GaAs (0 0 1) et ont une épaisseur de 1.2 μm . Tiré de [70]. b) Superposition de spectres d'un substrat de GaAs et d'un échantillon de LT-GaAs pour différentes configurations de polarisation. Tiré de [71].	26
Figure 2.16	Représentation des résultats des simulations <i>DFT-GGA</i> de Abdiche et <i>al.</i> [6] et de la relation non linéaire qu'ils obtiennent pour la variation du paramètre de maille relaxé du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la fraction x de bismuth. La règle de Vegard pour le paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est tracée aux fins de comparaison.	29

Figure 2.17	Superposition du comportement du paramètre de maille relaxé de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la concentration x de bismuth dans la couche selon différentes simulations théoriques. Les résultats théoriques ont été normalisés de manière à avoir les paramètres de maille $a_{\text{GaAs}} = 5.65325 \text{ \AA}$ et $a_{\text{GaBi}} = 6.33 \text{ \AA}$. Le graphe en encadré est une vue magnifiée de la région entre une concentration de bismuth de 0 % et 5 %. Les résultats des simulations théoriques sont tirés de [50] pour Madouri2008, [6] pour Abdiche2010, [7] pour Reshak2012 et [51] pour Menezla2015 et ont été normalisés par rapport aux paramètres de maille expérimentaux acceptés du GaAs (5.65325 \AA [3]) et du GaBi (6.33 \AA [2]). Les résultats expérimentaux sont tirés de [2] pour Tixier et [27] pour Lewis.	30
Figure 2.18	Vues selon $[1\ 1\ 0]$ des positions atomiques de systèmes entièrement relaxés pour différents défauts dans le GaAs. Les atomes de gallium sont en gris pâle tandis que les atomes d'arsenic sont en gris foncé. Les atomes d'arsenic interstitiels sont en noir tandis que l'antisite d'arsenic à la figure a) est situé derrière l'atome de gallium au centre. a) Antisite As_{Ga} , b) interstitiel partagé selon $[1\ 1\ 0]$, c) interstitiel partagé selon $[\bar{1}\ 1\ 0]$ et d) interstitiel partagé selon $[1\ 0\ 1]$. Tiré de [39].	31
Figure 2.19	Courbe de dispersion des phonons simulée par DFPT. Les losanges représentent des résultats expérimentaux. Tiré de [83].	33
Figure 3.1	Schématisation d'une vue du haut des différentes chambres et équipements présents sur le MBE.	35
Figure 3.2	Schématisation de la position relative de différentes pièces de la chambre de croissance.	35
Figure 3.3	Schématisation de l'emplacement des composantes principales du XRD D8 Discover de la compagnie Bruker ainsi que la signification des principaux angles utilisés. Les fentes des détecteurs sont situées à même les détecteurs et leur ouverture est contrôlée par le logiciel d'utilisation de l'appareil.	40
Figure 3.4	Schématisation des angles utilisés lors de mesures RBS.	41
Figure 3.5	Courbes angulaires obtenues de la matrice et des atomes incorporés en fonction des sites d'incorporation. Tiré de [89].	43

Figure 3.6	Visualisation d'un cristal de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec un atome de Bi substitutionnel à un atome d'arsenic. Les atomes de Ga déplacés correspondent aux plus proches voisins des atomes de Bi substitutionnels. a) Vue selon $[001]$ avec une rotation de 10° selon $[010]$. b) Vue selon $[001]$. c) Vue selon $[101]$. d) Vue selon $[001]$ avec un atome de Bi (atome en rouge) interstitiel sur un site tétraédrique. Images créées avec le logiciel VESTA [90].	45
Figure 3.7	Schéma du montage de spectroscopie Raman utilisé.	47
Figure 4.1	Images AFM de la surface de substrats de GaAs après un chauffage de 30 minutes à a) 567 et b) 605 °C. c) Image AFM de la surface après un chauffage de 30 minutes à 605 °C suivi de la croissance d'une couche tampon de GaAs de 500 nm avec un BEPR de 1:8:0. La taille des images est de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ et la rugosité de surface (RMS) est de a) 0.496, b) 0.593 et c) 0.260 nm.	52
Figure 4.2	a) Image TEM de l'échantillon GaAsBi 025. La température du substrat lors de l'étape de suppression de la couche d'oxyde était de $T_{sub} = 461^\circ\text{C}$ et de 437°C lors de la croissance de la couche tampon de GaAs. Une grande densité de dislocations est présente. b) et c) Image TEM des échantillons GaAsBi 052 et 055 pour lesquels l'étape de suppression d'oxyde est complétée à $T_{sub} = 605^\circ\text{C}$ et la croissance de la couche tampon de GaAs est effectuée à $T_{sub} = 567^\circ\text{C}$. Aucune dislocation n'est visible. Les paramètres de croissance couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ (GaAs) sont de a) 1:3.5:0.026 - $T_{sub} = 248^\circ\text{C}$ (1:7.6:0 - $T_{sub} = 437^\circ\text{C}$), b) 1:3.1:0.026 - $T_{sub} = 289^\circ\text{C}$ (1:8:0 - $T_{sub} = 567^\circ\text{C}$) et c) 1:3.1:0.051 - $T_{sub} = 289^\circ\text{C}$ (1:8:0 - $T_{sub} = 567^\circ\text{C}$).	54
Figure 4.3	Images AFM en mode <i>tapping</i> pour les échantillons ayant un ratio de pression de flux Ga:As ₄ :Bi de 1:3.1:X. Chaque ligne correspond à une valeur BEPR X distincte tandis que chaque colonne correspond à une température de substrat T_{sub} spécifique. La taille des images est de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ et l'échelle de hauteur ainsi que la rugosité de surface RMS sont spécifiées pour chaque image AFM.	57

- Figure 4.4 Images AFM en mode *tapping* pour les échantillons ayant un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:2.4:X. Les images a), b) et c) correspondent à un ratio BEPR X de 0.026 pour une température du substrat de 248 °C, 289 °C et 330 °C respectivement. Les images d), e) et f) correspondent à un ratio BEPR X de 0.051 pour une température du substrat de 248 °C, 289 °C et 330 °C respectivement. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur ainsi que la rugosité de surface RMS sont spécifiées pour chaque image AFM. 58
- Figure 4.5 Superposition des spectres RBS normalisés d'échantillons avec un ratio BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 et 1:2.4:0.026 pour des températures de substrat lors de la croissance de $T_{sub} = 248$ °C, 289 °C et 330 °C. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire. 58
- Figure 4.6 Cartographies de l'espace réciproque (RSM) au voisinage du plan ($\bar{1}\bar{1}5$) des échantillons ayant un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026, 1:2.4:0.026 et 1:2.4:0.051. Des croissances à 248, 289 et 330 °C ont été effectuées pour chaque combinaison de BEPR. Les lignes diagonales ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situerait le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte. 59
- Figure 4.7 Images AFM en mode *tapping* pour un échantillon avec a) un BEPR de 1:4.7:0.026 et $T_{sub} = 248$ °C, b) un BEPR de 1:3.95:0.0067 et $T_{sub} = 248$ °C, c) un BEPR de 1:3.1:0.0121 et $T_{sub} = 330$ °C et d) un BEPR de 1:3.2:0.005 et $T_{sub} = 248$ °C. L'échantillon d) possède une épaisseur nominale de 225 nm. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur ainsi que la rugosité de surface RMS sont spécifiées pour chaque image AFM. 61
- Figure 4.8 Superposition de spectres RBS normalisés. Les échantillons avec les paramètres de croissance 1:3.1:0.0067 - $T_{sub} = 248$ °C et 1:3.1:0.016 - $T_{sub} = 248$ °C sont inclus aux fins de comparaison. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire. 61

- Figure 4.9 Spectres RBS normalisés obtenus en canalisation selon la direction cristalline $[0\ 0\ 1]$ pour les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et 1:3.1:0.051. Une croissance avec un BEPR de 1:4.7:0.026 et une température de substrat de 248 °C est également présentée. Les flèches désignent la position des pics de surface des différents éléments du système. 62
- Figure 4.10 Spectres RBS normalisés obtenus en canalisation selon la direction cristalline $[0\ 0\ 1]$ pour les échantillons avec un BEPR de 1:2.4:0.026. Deux croissances avec un BEPR de 1:3.1:0.026 sont également présentés aux fins de comparaison. La non-superposition du signal de l'échantillon GaAsBi 051 est due à des conditions expérimentales différentes lors de l'acquisition des données. Cette différence n'affecte pas le traitement des données. Les flèches désignent la position des pics de surface des différents éléments du système. 62
- Figure 4.11 Cartographies du réseau réciproque au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Les échantillons 070 et 060 reproduisent les échantillons 051 et 052, respectivement. Les autres échantillons correspondent à des croissances pour un BEPR ayant été combiné à une seule température de substrat. L'échantillon 050 possède une épaisseur nominale de 150 nm. Les lignes diagonales ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situerait le pic de diffraction du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte. 63
- Figure 4.12 Vue globale des spectres RBS d'échantillons avec un BEPR Ga:As₄ de 1:3.1. La normalisation de ces spectres en énergie (axe des x) a été effectuée à l'aide de la montée du signal d'arsenic autour du canal 465 tandis que la normalisation en intensité a été faite avec le plateau du signal de gallium et d'arsenic juste avant cette montée, soit autour des canaux 450 à 460. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire. 68

- Figure 4.13 Superposition des spectres RBS normalisés d'échantillons avec un ratio BEPR Ga:As₄ de 1:3.1. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. 68
- Figure 4.14 Cartographies de l'espace réciproque au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ des échantillons ayant un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026, 1:3.1:0.051 et 1:3.1:0.146. Des croissances à 248, 289 et 330 °C ont été effectuées pour chaque combinaison de BEPR. Les diagonales selon $\omega - 2\theta$ ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situeraient le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte. 69
- Figure 4.15 Superposition des courbes XRD $\omega - 2\theta$ pour un échantillon avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et un échantillon avec un BEPR de 1:3.1:0.146. La température du substrat pour les deux échantillons est de 248 °C. Les ajustements de courbes ont été effectués à l'aide du logiciel LEPTOS de la compagnie Bruker en assumant une relaxation nulle et une concentration de bismuth uniforme dans la couche déterminée en utilisant la règle de Vegard et un paramètre de maille a_{GaBi} de 6.33 Å. 70
- Figure 4.16 Cartographies de l'espace réciproque au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ des échantillons ayant un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.0067, 1:1:0.016 et 1:3.1:0.026. Des croissances à 248, 289 et 330 °C ont été effectuées pour chaque combinaison de BEPR. Les diagonales selon $\omega - 2\theta$ ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situeraient le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte. 72
- Figure 4.17 Images AFM en mode *tapping* pour les échantillons ayant un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.297. Les images a) et b) correspondent à une température du substrat de 248 °C et 289 °C respectivement. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur est spécifiée pour chaque image AFM. 74

- Figure 4.18 Cartographies de l'espace réciproque (RSM) au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ d'échantillons avec un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.297 et une température T_{sub} de 248 et 289 °C. L'échantillon 071 obtenu avec une température de substrat de 248 °C et un BEPR de 1:3.1:0.146 est également présenté aux fins de comparaison. Les diagonales selon $\omega - 2\theta$ ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situeraient le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte. 75
- Figure 4.19 Images AFM en mode *tapping* pour a) un échantillon avec un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 et $T_{sub} = 289$ °C (reproduction de GaAsBi 052) et b) un échantillon avec un ratio de pression de flux de 1:3.1:0.026 et $T_{sub} = 248$ °C (reproduction de GaAsBi 051). Les images AFM des échantillons GaAsBi 051 (d)) et 052 (c)) sont ajoutées pour faciliter la comparaison. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur est spécifiée pour chaque image AFM. 76
- Figure 4.20 Superposition des spectres RBS normalisés d'échantillons avec un ratio BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026. Les lignes avec des losanges correspondent aux échantillons reproduisant les croissances originales. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire. 77
- Figure 4.21 Relation entre le paramètre de maille relaxé des couches de GaAs_{1-x}Bi_x déterminé par les mesures de cartographie du réseau réciproque par diffraction des rayons X en fonction de la concentration de bismuth dans les couches obtenue par les mesures RBS. Les différents symboles correspondent à des valeurs de BEPR durant la croissance alors que la couleur des symboles représente la température du substrat T_{sub} lors de la croissance. La ligne pointillée correspond à une régression linéaire des points expérimentaux. 78

- Figure 4.22 Relation entre le paramètre de maille relaxé des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ déterminé par les mesures de cartographie du réseau réciproque par diffraction des rayons X en fonction de la concentration de bismuth dans les couches obtenue par les mesures RBS. La région entre 0 % et 2 % de bismuth est considérée pour cette figure. Les différents symboles correspondent à des valeurs de BEPR durant la croissance alors que la couleur des symboles représente la température du substrat T_{sub} lors de la croissance. La ligne pointillée correspond à une régression linéaire des points expérimentaux. 79
- Figure 4.23 Concentration de bismuth dans les échantillons déterminée par les mesures RBS en fonction de la pression partielle de Bi fournie lors de la croissance. 81
- Figure 4.24 Représentation des positions atomiques finales des simulations relaxées pour le a) GaAs b) GaAsBi avec un Bi substitutionnel à un atome d'arsenic Bi_{As} et c) GaAs avec un antisite As_{Ga} . L'antisite se situe derrière un atome de gallium. Toutes les images montrent une maille 2x2x2 et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90]. 88
- Figure 4.25 Représentation des positions atomiques finales des simulations relaxées pour le a) GaAs avec une lacune d'arsenic As_v b) GaAsBi avec un Bi interstitiel sur un site octaédrique Bi_{oct} et c) GaBi. Toutes les images montrent une maille 2x2x2 et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90]. 89

- Figure 4.26 Représentation des positions atomiques finales des simulations pseudomorphiques pour le a) GaAs b) GaAsBi avec un Bi substitutionnel à un atome d'arsenic Bi_{As} et c) GaAs avec un antisite As_{Ga} . L'antisite se situe derrière un atome de gallium. Toutes les images montrent une maille $2 \times 2 \times 2$ et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90]. 90
- Figure 4.27 Représentation des positions atomiques finales des simulations contraintes pour le a) GaAs avec une lacune d'arsenic As_v b) GaAsBi avec un Bi interstitiel sur un site octaédrique Bi_{oct} et c) GaBi. Toutes les images montrent une maille $2 \times 2 \times 2$ et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90]. 91
- Figure 4.28 Récapitulation des déplacements induits sur les atomes plus proches voisins et deuxièmes plus proches voisins pour différents défauts ponctuels dans le GaAs selon les simulations *DFT-GGA*. Les résultats pour les simulations relaxées et pseudomorphiques sont présentés. 92

- Figure 4.29 Courbes angulaires selon la direction $[0\ 0\ 1]$ du signal de Ga+As et du signal de Bi provenant d'un substrat de GaAs ainsi que de la couche tampon de GaAs et de la couche épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de l'échantillon de a) GaAsBi 051 ($T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026), b) GaAsBi 052 ($T_{sub} = 289\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026), c) GaAsBi 053 ($T_{sub} = 330\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026) et d) GaAsBi 054 ($T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.051). Les courbes angulaires ont été recentrées autour d'un angle de 0° et ne montrent donc pas l'écart angulaire entre le signal des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et des couches tampons de GaAs provenant de la nature pseudomorphique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 99
- Figure 4.30 Courbes angulaires selon la direction $[0\ 1\ 1]$ du signal de Ga+As et du signal de Bi provenant d'un substrat de GaAs ainsi que de la couche tampon de GaAs et de la couche épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de l'échantillon de a) GaAsBi 051 ($T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026), b) GaAsBi 052 ($T_{sub} = 289\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026) et c) GaAsBi 054 ($T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.051). Les courbes angulaires ont été recentrées autour d'un angle de 0° et ne montrent donc pas l'écart angulaire entre le signal des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et des couches tampons de GaAs provenant de la nature pseudomorphique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 100
- Figure 4.31 Superposition du signal de a) Ga+As selon $[0\ 0\ 1]$, b) Ga+As selon $[0\ 1\ 1]$, c) Bi selon $[0\ 0\ 1]$ et d) Bi selon $[0\ 1\ 1]$ provenant des échantillons GaAsBi 051 ($T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026), GaAsBi 052 ($T_{sub} = 289\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026), GaAsBi 053 ($T_{sub} = 330\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.026) et GaAsBi 054 ($T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$; BEPR = 1:3.1:0.051). Les courbes angulaires ont été recentrées autour d'un angle de 0° et ne montrent donc pas l'écart angulaire entre le signal des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et des couches tampons de GaAs provenant de la nature pseudomorphique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 101
- Figure 4.32 Spectres angulaires RBS d'un substrat de GaAs et de l'échantillon $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour un angle d'incidence des ions $^4\text{He}^+$ de -0.05° 104
- Figure 4.33 Calibration angulaire du montage Raman pour une configuration a) directe et b) croisée. 110

Figure 4.34	Régression de la région contenant les modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} à l'aide de 3 fonctions de Lorentz. Le signal vers les 268 cm^{-1} correspond au mode TO_{GaAs} alors que le signal vers les 291 cm^{-1} correspond au mode LO_{GaAs} . Le pic vers les 280 cm^{-1} n'est associé à aucun mode dans la littérature et son existence est attribuée au montage expérimental. Le spectre a été acquis selon la configuration $z(X, X)\bar{z}$	110
Figure 4.35	Superposition des spectres Raman pour les échantillons ayant une température de substrat T_{sub} durant la croissance de a) $248\text{ }^\circ\text{C}$, b) $289\text{ }^\circ\text{C}$ et c) $330\text{ }^\circ\text{C}$. Les spectres d) à f) montrent les mêmes spectres Raman que a) à c) centrés sur la région entre 240 et 300 cm^{-1} . Tous les spectres ont été acquis selon $z(X, X)\bar{z}$	111
Figure 4.36	Régression de la région contenant les modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} à l'aide de 3 fonctions de Lorentz. Le signal vers les 268 cm^{-1} correspond au mode TO_{GaAs} alors que le signal vers les 291 cm^{-1} correspond au mode LO_{GaAs} . Le pic vers 280 cm^{-1} n'est pas associé à un mode dans la littérature et son existence est attribuée au montage expérimental. . .	112
Figure 4.37	Fréquence de vibration du mode LO_{GaAs} d'un substrat de GaAs et des échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ pseudomorphiques. Les données expérimentales ont été acquises en configuration directe $z(X, X)\bar{z}$	113
Figure 4.38	Décalages $\Delta\omega_{LO}$, $\Delta\omega_{LO-contraintes}$ et $\Delta\omega_{LO-alliage}$ du mode LO_{GaAs} en fonction de la concentration de bismuth dans la couche déterminée par RBS. Les lignes correspondent à des régressions linéaires sur les données de ce projet et des résultats corrigés de la littérature.	114
Figure 4.39	Fréquence des modes TO_{GaAs} en fonction de la concentration de bismuth selon les mesures RBS dans les échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$	117
Figure 4.40	Ratio des aires sous la courbe des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} pour les échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ analysés en configuration directe.	117
Figure 4.41	Spectres Raman de 3 échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ possédant des modes de vibration additionnels par rapport au signal d'un substrat de GaAs. Les lignes verticales correspondent à l'attribution des modes selon la littérature.	118
Figure A.1	Courbes de pression vapeur de différents éléments. Reproduit de [101].	139
Figure A.2	Efficacité de la dissociation du As_4 en As_2 en fonction de la température de l'étage de dissociation pour différents matériaux le composant. (Pt: ■, Re: □, Ta: ▲, Mo: △, C (Graphite): ▼, pBN: ◇, W-Re (26%) + C: ▽, W-Re (26 %) + pBN: ○). Tiré de [104].	140

Figure A.3	Efficacité de la dissociation du Sb_4 en Sb_2 et en Sb en fonction de la température de l'étage de dissociation. Tiré de [105].	141
Figure B.1	Schématisation de la distorsion de la maille pour un système a) en compression (relaxation nulle et $a_{\text{couche}} > a_{\text{substrat}}$), b) en tension (relaxation nulle et $a_{\text{couche}} < a_{\text{substrat}}$) et c) relaxé.	145
Figure C.1	Superposition des données expérimentales et des données simulées selon le logiciel SIMNRA pour l'échantillon GaAsBi 051 analysé en orientation aléatoire. Le <i>pile-up</i> selon la version <i>accurate</i> de SIMNRA et la version <i>fast</i> de SIMNRA implémentée dans MATLAB ayant été utilisées pour le traitement des données des spectres angulaires sont également présentés.	148
Figure C.2	Facteur d'ajustement A pour chaque angle mesuré de l'échantillon GaAsBi 051. Pour un angle donné et pour une plage de canaux sélectionnée, le nombre de comptes dans chaque canal des données expérimentales est divisé par le nombre de comptes dans chaque canal associé au <i>pile-up</i> . La moyenne de ces fractions est ensuite prise et donne le facteur d'ajustement A . La plage de canaux sélectionnée permettant d'obtenir le facteur A correspond à la queue après le signal de bismuth, soit des canaux 505 à 600 dans le cas présent. Les losanges ouverts \diamond correspondent à cette méthode d'obtention du facteur d'ajustement A . Les symboles \blacklozenge sont obtenus en faisant une régression avec un polynôme d'ordre 5 sur les données \diamond . Les cercles ouverts \circ correspondent au facteur d'ajustement A obtenu selon la méthode pour les symboles \diamond avec quelques points choisis manuellement comme valant les symboles \blacklozenge	150
Figure C.3	Spectres RBS et traitement du <i>pile-up</i> en fonction du facteur d'ajustement A pour l'échantillon GaAsBi 051 avec un angle α de -1.2° par rapport à la direction [001].	151
Figure C.4	Spectres RBS et traitement du <i>pile-up</i> en fonction du facteur d'ajustement A pour l'échantillon GaAsBi 051 avec un angle α de 0.05° par rapport à la direction [001].	152
Figure C.5	Spectres angulaires pour le signal de Ga+As en fonction du facteur d'ajustement A du <i>pile-up</i> . L'échantillon analysé est le GaAsBi 051 selon la direction [001].	153

Figure C.6	Spectres angulaires pour le signal de Bi en fonction du facteur d'ajustement A du <i>pile-up</i> . L'échantillon analysé est le GaAsBi 051 selon la direction [001]. Le spectre angulaire du signal de Ga+As ajusté avec la méthode des points spécifiques est ajouté aux fins de comparaison.	154
Figure C.7	Spectres angulaires d'un substrat de GaAs et de l'échantillon GaAsBi 053 selon différentes plages d'intégration pour le signal de gallium et d'arsenic ainsi que pour le bismuth.	155
Figure C.8	Détail des plages d'intégration considérées pour le signal des différents atomes de l'échantillon GaAsBi 053 mesuré avec un angle de 0.1° avec la direction [001]. Les flèches \downarrow montrent la position des pics dus aux atomes en surface tandis que les traits verticaux pointillés montrent les extrémités des plages d'intégration utilisées.	156
Figure C.9	Détail des plages d'intégration considérées pour le signal des différents atomes de l'échantillon GaAsBi 053 mesuré avec un angle de -1.5° avec la direction [001]. Les flèches \downarrow montrent la position des pics dus aux atomes en surface tandis que les traits verticaux pointillés montrent les extrémités des plages d'intégration utilisées.	157
Figure C.10	Détail des plages d'intégration considérées pour le signal des différents atomes de l'échantillon GaAsBi 051 mesuré avec un angle de -1.5° avec la direction [011]. Les flèches \downarrow montrent la position des pics dus aux atomes en surface tandis que les traits verticaux pointillés montrent les extrémités des plages d'intégration utilisées.	158
Figure C.11	Impact de la charge collectée sur les spectres angulaires des atomes dans l'échantillon GaAsBi 051 acquis autour de la direction cristalline [001].	159
Figure C.12	Racine carrée du potentiel de Molière F_{RS} en fonction de $x' = 1.2 u_1/a$.	161
Figure C.13	Fonction de Debye Φ en fonction de $x'' = \Theta_D/T$	162
Figure D.1	Évolution relative de la fréquence des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} du système GaAs/Si par rapport à un système de GaAs/GaAs en fonction de la température. Les flèches indiquent une contrainte en tension à basse température et une contrainte en compression à haute température. Tiré de [116].	171

LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES

Acronymes

AFM	Microscopie à Force Atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
As _{As}	Atome d'arsenic sur un site d'arsenic
As _{Ga}	antisite d'arsenic sur un site de gallium
As _v	Lacune d'arsenic
BEP	Pression de flux équivalents <i>Beam Equivalent Pressure</i>
BEPR	Ratio de pression de flux équivalents (<i>Beam Equivalent Pressure Ratio</i>)
Bi _{As}	Atome de bismuth substitutionnel à un atome d'arsenic
Bi _{oct}	Atome de bismuth interstitiel sur un site octaédrique
DFPT	Théorie de la fonctionnelle de densité avec perturbation (<i>Density Functional Perturbation Theory</i>)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (<i>Density Functional Theory</i>)
EXFAS	<i>Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
DLTS	<i>Deep Level Transient Spectroscopy</i>
Ga _{Ga}	Atome de gallium sur un site de gallium
HR-XRD	Diffraction des rayons X à haute résolution (<i>High-Resolution X-Ray Diffraction</i>)
LDA	<i>Localized Density Approximation</i>
LT-GaAs	GaAs cru à basse température (<i>Low-Temperature GaAs</i>)
MBE	Épitaxie par jets moléculaires (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
MCDA	Magnetic Circular Dichroism of Absorption
MC	Monocouche
MESFET	Transistor à effet de champ métal-semiconducteur (<i>Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor</i>)
MOCVD	Dépôt en phase vapeur chimique des métalorganiques (<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>)
MOVPE	Épitaxie en phase vapeur des métalorganiques (<i>Metalorganic Vapor Phase Epitaxy</i>)
NIRA	Absorption dans le proche infrarouge (<i>Near-Infrared Absorption</i>)
PIXE	<i>Particle-Induced X-Ray Emission</i>

RBS	Spectroscopie par rétro diffusion Rutherford (<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>)
RSM	Cartographie du réseau réciproque (<i>Reciprocal Space Mapping</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
XRD	Diffraction des rayons X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

Symboles et abréviations

a	Distance d'écrantage dans le formalisme de Barrett
a_0	Rayon de Bohr
a, a_R	Paramètre de maille relaxé
a_e	Paramètre de maille d'une couche épitaxiale
$a_{ }$	Paramètre de maille parallèle à la surface
a_{\perp}	Paramètre de maille perpendiculaire à la surface
a_s	Paramètre de maille du substrat
A	Facteur d'ajustement en RBS
As_2	Dimères d'arsenic
As_4	Tétramères d'arsenic
b	Coefficient de non linéarité (<i>bowing parameter</i>)
C_{Bi}	Concentration de bismuth
C_{ij}	Éléments du tenseur de rigidité élasticité
d	Paramètre de maille
d_{hkl}	Espacement entre les plans (h k l)
e	Charge électronique
E	Énergie du faisceau pour les mesures RBS
E_{cut}	Énergie de coupure lors de simulations <i>DFT</i> ou <i>DFPT</i>
E_g	Énergie de la bande interdite
f_M	Fonction d'écrantage de Molière
F_{RS}	Racine carrée de la fonction d'écrantage de Molière
G_k	Nombre de comptes gagnés dans un canal par le phénomène de <i>pile-up</i>
(hkl)	Indices de Miller d'un plan cristallin
[hkl]	Indices de Miller d'une direction cristalline
<hkl>	Indices de Miller d'une rangée cristalline
J	Flux atomique
k	Vecteur d'onde

K_0	Fonction de Bessel réduite
L_k	Nombre de comptes perdus dans un canal par le phénomène de <i>pile-up</i>
M	Masse moléculaire
n	Ordre de diffraction en XRD
N	Nombre total de comptes présents dans une plage de canaux
p, q	Potentiel de déformation des phonons
P	Pression, Pression de flux
R	Relaxation de la couche
S	Coefficient de collage
S_{ij}	Éléments du tenseur de souplesse élastique
T	Température
T_c	Épaisseur critique d'une couche à partir de laquelle il devient favorable énergétiquement de créer des dislocations
T_{sub}	Température du substrat lors de la croissance
u_1	Moyenne quadratique de l'amplitude de vibration
x	Fraction de bismuth dans la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$
Z	Numéro atomique
χ	Rendement normalisé des spectres angulaires RBS
Δ_0	Séparation énergétique entre la bande <i>split-off</i> et la bande des trous lourds et légers
Δa	Variation de paramètre de maille
$\Delta[\text{As}]$	Concentration d'arsenic en excès dans des couches non-stœchiométriques
Δd	Variation de paramètre de maille
$\Delta\omega_{LO}$	Variation de la fréquence du mode raman LO
$\Delta\omega_{LO,alliage}$	Variation de la fréquence du mode raman LO due à l'alliage du composé
$\Delta\omega_{LO,contraintes}$	Variation de la fréquence du mode raman LO due aux contraintes dans la couche
ϵ	Contrainte dans une couche
η	Efficacité d'ionisation d'un composé relativement à l'azote
γ	Paramètre de Grüneisen représentant l'impact sur la vibration en fonction du changement de volume dans un cristal
λ	Longueur d'onde
ω	Angle entre le faisceau incident et le porte échantillon en XRD
ω_0	Fréquence phononique d'un système à $k = 0$
μ_e	Mobilité des électrons

ϕ	Angle entre la normale d'un plan (h k l) et la normale à la surface d'un échantillon
$\Psi_{1/2}$	Demi-largeur à mi-hauteur théorique des courbes angulaires dans le formalisme de Barrett
Ψ_1	Angle caractéristique correspondant à l'angle maximal pour lequel l'approximation des rangées atomiques par un potentiel continu est valide
ρ	Distance entre les ions incidents et la rangée d'atomes dans le formalisme de Barrett
θ	Angle entre le faisceau incident et la normale au plan (h k l) en XRD
Θ	Fonction de Debye
Θ_D	Température de Debye
ν	Ratio de Poisson
ξ	Pourcentage d'écart entre le paramètre de maille d'un système et le paramètre de maille du GaAs normalisé pour une concentration de défaut ponctuel de 1 %

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	CONCEPTS RELATIFS À LA CROISSANCE PAR ÉPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES	138
ANNEXE B	ANALYSE DES COURBES DE DIFFRACTION DES RAYONS X À HAUTE RÉOLUTION	143
ANNEXE C	SPECTROMÉTRIE PAR RÉTRODIFFUSION RUTHERFORD . . .	146
ANNEXE D	SPECTROSCOPIE RAMAN	165

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Parmi les semi-conducteurs binaires, le GaAs est un de ceux ayant l'impact le plus important sur l'industrie et son alliage à l'aide d'éléments isoélectroniques III ou V est donc devenu un domaine d'étude ayant une importance primordiale pour la création de nouveaux dispositifs.

Le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ présente plusieurs propriétés intéressantes pour la création de dispositifs électroniques et optoélectroniques. La variation énergétique de sa bande interdite, $-88 \text{ meV} / \% \text{ Bi}$, est très élevée [1, 2] et est fortement plus prononcée qu'une simple régression linéaire entre la valeur de bande interdite du GaAs et du GaBi, phénomène désigné sous le terme de *bowing*. Le paramètre de *bowing* b pour la variation de la bande interdite du GaBi, utilisé dans la relation,

$$E_g^{\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x} = xE_g^{\text{GaBi}} + (1-x)E_g^{\text{GaAs}} - x(1-x)b, \quad (1.1)$$

a été estimé à environ 5.6 eV [1], ce qui est largement supérieur à la majorité des autres semi-conducteurs III-V qui possèdent des paramètres de bowing entre 1 et 2 eV [3]. Ceci permet une modulation de l'énergie de la bande interdite en minimisant la concentration d'atomes de bismuth à introduire dans la matrice de GaAs, limitant ainsi les contraintes induites au système [4].

La rapide diminution de l'énergie de la bande interdite pour les alliages de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ peut être expliquée par le fait que le GaBi se comporte comme un semi-métal (bande interdite presque nulle à Γ [5, 6, 7]). Cette propriété donne accès à des énergies de bande interdite de 0.95 eV et de 0.80 eV pour $x = 0.05$ et 0.07 , respectivement. Ces deux énergies correspondent à des longueurs d'onde de 1300 nm et 1550 nm respectivement, soit les longueurs d'onde minimisant les pertes de transmission dans les fibres optiques utilisées dans les systèmes de télécommunications [8]. La variation de l'énergie de la bande interdite du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la température pour $x \leq 0.026$ ne vaut également que le tiers de celle du GaAs [9, 10], ce qui pourrait permettre d'éliminer l'utilisation de modules Peltiers régulant la température de dispositifs [11].

Le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ possède également une réduction énorme de la bande interdite [12, 13], mais l'alliage d'azote dans le GaAs introduit des niveaux énergétiques dans la bande de conduction [14], ce qui diminue fortement la mobilité des électrons du composé [15]. L'ajout de bismuth dans le GaAs introduit des niveaux énergétiques dans la bande de valence, permettant ainsi de préserver la mobilité des électrons μ_e [16] et de construire des dispositifs optoélectroniques se

basant sur une telle mobilité. La figure 1.1 donne la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour les semi-conducteurs III-V courants, incluant l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Le taux de réduction de l'énergie de la bande interdite du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est élevé lorsque comparé aux alliages semiconducteurs conventionnels. Pour des alliages ternaires à base de GaAs, seuls les atomes isoélectroniques d'azote et de bismuth permettent une modulation de l'énergie de la bande interdite sur une plage allant jusqu'à quelques eV.

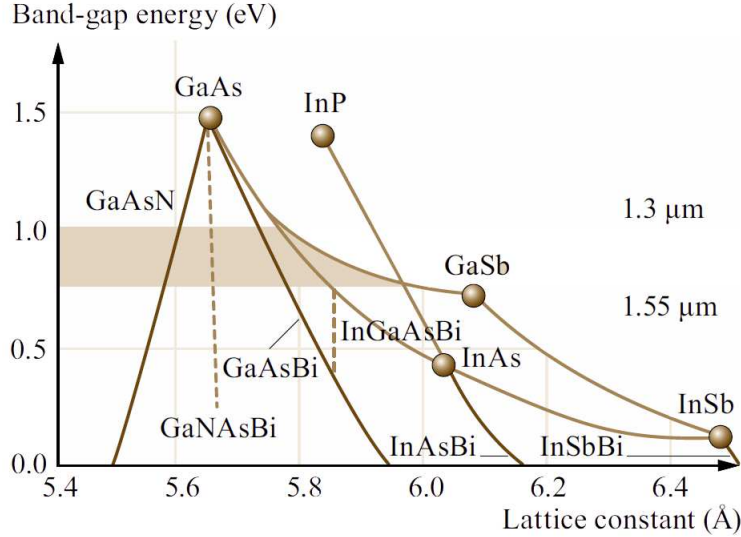


Figure 1.1 Relation entre l'énergie de la bande interdite et le paramètre de maille des semi-conducteurs III-V. La bande horizontale de couleur représente la région entre 1300 nm et 1550 nm, soit les deux longueurs d'onde les plus couramment utilisées dans les télécommunications afin de minimiser les pertes en dispersion dans les fibres optiques. Tiré de [17].

Le bismuth étant le plus gros atome non radioactif de la colonne V du tableau périodique, les corrections relativistes sur la vitesse des électrons près du noyau deviennent importantes étant donné qu'elle s'approche de la vitesse de la lumière. Théoriquement, une valeur Δ_0 de 2.2 eV exprimant la séparation entre la bande *split-off* et la bande des trous lourds et légers a été obtenue [14], ce qui est singulièrement plus élevé que la valeur de 0.34 eV pour le GaAs [18]. Un *bowing* est observé pour la valeur de Δ_0 du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec un paramètre de non-linéarité b de 6.0 eV [19] semblable à ce qui est observé pour E_g . Un fort couplage spin-orbite permet de plus facilement contrôler le spin des électrons d'un composé et serait utile pour des transistors à base de spins, systèmes proposés pour la première fois par Datta et Das [20].

Quelques dispositifs à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ont été conçus et fabriqués, la plupart se basant sur des puits quantiques simples ou multiples de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ [21]. Plusieurs diodes

[22] et diodes laser dans le proche infrarouge [23, 24] ont été fabriquées à l'aide de cet agencement de couches. Des puits quantiques multiples de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont également utilisés au sein de cellules photovoltaïques à jonctions multiples [4, 25]. La possibilité de moduler la bande interdite du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ rapidement avec peu de bismuth incorporé rend ce matériau polyvalent pour combler les régions avec de faibles efficacités quantiques externes, telle que la région d'environ 1100 nm dans les cellules photovoltaïques à triple jonction possédant une efficacité de conversion de 41.1 %, parmi les plus élevées pour des cellules photovoltaïques [26].

Bien que la fabrication de dispositifs à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ se fasse, la croissance de cet alliage présente encore plusieurs défis et n'est pas encore bien contrôlée et comprise. Le GaBi n'ayant jamais été conçu expérimentalement, ses propriétés sont principalement obtenues par le biais de simulations ou bien en extrapolant les propriétés mesurées de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ aux $x \leq 3.1$ % [2] (Lewis a obtenu des échantillons avec $x \leq 0.2$ [27], mais la plupart des propriétés du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ communément acceptées dans la littérature sont tirées des travaux de Tixier [2]). La croissance du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ requiert des paramètres de croissance fortement hors équilibre étant donné la tendance du bismuth à ségréger à la surface et qu'on s'attend à une séparation de phase entre le bismuth et l'arsenic [28]. Une diminution de la température du substrat afin de permettre l'incorporation du bismuth dans le GaAs favorise toutefois la création de défauts ponctuels tels que les antisites As_{Ga} . La plage de paramètres de croissance permettant d'obtenir des échantillons de bonne qualité est très restreinte, et les ratios de pression de flux équivalents BEPR doivent être étroitement contrôlés.

Une analyse des mesures sur les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de la littérature confirme que la qualité cristalline de ces échantillons n'est pas optimale, ce qui impacte les propriétés mesurées et extrapolées de ces échantillons. La croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de bonne qualité cristalline ainsi qu'une étude des sites d'incorporation des atomes permettant de confirmer que les atomes sont sur leurs sites substitutionnels idéaux et que la concentration de défauts est faible feraient grandement avancer la compréhension de cet alliage. La mesure ou l'extrapolation de propriétés à partir d'échantillons de grande qualité cristalline amélioreraient également les connaissances sur ce composé.

1.1 Objectifs de la thèse

La croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a déjà été rapportée dans la littérature, mais plusieurs des mesures à la base des propriétés calculées pour ces échantillons montrent des échantillons d'une faible qualité cristalline. De plus, les sites d'incorporation n'ont jamais été sondés de manière explicite et détaillée et il est en général supposé que seuls des atomes de bismuth

substitutionnels sont présents alors que la présence d'atomes interstitiels ou de défauts en concentration notable ne devrait pas être exclue.

L'objectif principal de ce projet est de comprendre et contrôler l'incorporation d'atomes de bismuth sur des sites substitutionnels dans le GaAs. Afin de pouvoir sonder et distinguer les sites d'incorporation permettant d'attester de la nature substitutionnelle des atomes de bismuth, la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de bonne qualité cristalline est nécessaire. La croissance de plusieurs séries d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour des concentrations de bismuth allant de 0.25 à 5 % et pour différentes températures de substrat T_{sub} et ratios de pression de flux équivalents BEPR d'éléments permettra d'évaluer l'impact des paramètres de croissance sur la qualité cristalline des échantillons, les sites d'incorporation des atomes dans la couche ainsi que leur propriétés.

1.1.1 Optimisation des paramètres de croissance pour l'obtention d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

La croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ d'une grande qualité cristalline est visée afin de pouvoir étudier avec plus de précision les sites d'incorporation des atomes dans la couche. Il est donc primordial de se doter de critères lors de l'évaluation de cette qualité cristalline, ce qui permettra de borner les paramètres de croissance exploitables.

Des échantillons plats, entièrement contraints, d'une grande qualité structurale et avec une répartition uniforme des atomes dans la couche sont recherchés. La spectroscopie à force atomique sera mise à contribution afin de s'assurer que les échantillons ont une faible rugosité de surface et ne présentent pas d'îlots en surface. La diffraction des rayons X sera utilisée afin de s'assurer de la grande qualité cristalline et de l'absence de relaxation dans les échantillons tandis que la répartition des atomes dans la couche sera évaluée à l'aide de mesures RBS. Une boucle de rétroaction entre ces mesures et les paramètres de croissance sera faite afin de borner la plage de paramètres de croissance et ainsi optimiser la qualité des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Une fois que ces échantillons auront été obtenus, une détermination rigoureuse de la relation entre le paramètre de maille des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et la concentration x de bismuth sera effectuée.

1.1.2 Analyse théorique et expérimentale des sites d'incorporation des atomes dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

La compréhension et le contrôle de l'incorporation des atomes de bismuth sur des sites substitutionnels dans la couche restent les objectifs principaux de ce projet de recherche. Une fois

la croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de bonne qualité confirmée, les sites d'incorporations des atomes de bismuth seront analysés à l'aide d'études théoriques et expérimentales. Deux méthodes expérimentales seront principalement mises à contribution afin de sonder les sites d'incorporation des atomes dans la couche, soit la spectroscopie Raman et des spectres angulaires de spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford. Les simulations théoriques consistent en de la *DFT-GGA* (*Density Functional Theory - Generalized Gradient Approximation*) et de la *DFPT-LDA* (*Density Functional Perturbation Theory - Localized Density Approximation*).

Les simulations *DFT-GGA* pallient un manque d'informations dans la littérature par rapport à l'augmentation du paramètre de maille ainsi que le déplacement subi par les atomes voisins de défauts ponctuels dans le GaAs. Les systèmes simulés sont un atome de bismuth substitutionnel à un atome d'arsenic Bi_{As} , un atome de bismuth sur un site octaédrique (au centre de la maille) Bi_{oct} , une lacune d'arsenic As_v et un antisite d'arsenic sur un site de gallium As_{Ga} (défaut fréquent dans le GaAs crû à basse température). Le GaAs et le GaBi seront également simulés étant donné qu'ils sont les deux composés binaires à la base de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Des systèmes relaxés et pseudomorphiques sont simulés afin de connaître les propriétés de ces deux cas sans devoir faire d'approximation pour passer d'un système à l'autre.

Les courbes angulaires RBS sont particulièrement sensibles à la présence d'atomes sur des sites interstitiels. L'analyse de l'allure des courbes angulaires, de leurs largeurs à mi-hauteur et de leurs rendements minimum normalisés permettra d'évaluer les sites d'incorporation des atomes dans la couche et la concentration de défauts dans les échantillons. Les résultats des simulations *DFT-GGA* permettront de quantifier la concentration maximale de ces défauts dans les couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Des simulations *DFPT-LDA* seront faites afin d'obtenir les fréquences de vibration théoriques des modes LO et TO du GaAs et du GaBi. Ces fréquences Raman seront utilisées lors de l'analyse des spectres Raman. Les coefficients du tenseur de rigidité élasticité de ces systèmes seront extraits des simulations *DFPT-LDA*, ce qui permettra de calculer leur ratio de Poisson. Étant commun d'utiliser le ratio de Poisson du GaAs lors de l'analyse du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par diffraction des rayons X, la détermination des coefficients d'élasticité du GaAs et du GaBi permettra de quantifier l'impact de cette approximation.

L'apparition et le déplacement de modes de vibration pour les mesures de spectroscopie Raman des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ va permettre d'évaluer la qualité cristalline et l'environnement local des atomes dans la couche. Une mise en commun de ces mesures avec l'analyse de la qualité cristalline des échantillons et les courbes angulaires RBS et les simulations *DFPT-LDA* permettra d'évaluer les sites d'incorporation des atomes dans la couche

ainsi que leurs impacts sur les modes de vibration.

1.2 Plan de la thèse

Cette thèse compte 5 chapitres. Tout d'abord, au chapitre 2, une revue de la littérature fait un survol de l'état actuel des connaissances sur les croissances de GaAs, de GaAs crû à basse température et de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Une revue des différentes propriétés pertinentes dans le cadre de ce projet est également faite pour ces systèmes. Les résultats de simulations relatives au GaAs et au $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ présentes dans la littérature sont également abordés.

Le chapitre 3 résume la méthodologie expérimentale suivie afin de faire la croissance et l'analyse des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et recense les informations permettant de reproduire les résultats obtenus au cours de cette thèse.

Le chapitre 4, séparé en trois sections, présente les résultats obtenus au cours de ce projet. La première section détaille la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de bonne qualité pour $0.25 \leq x \leq 5\%$. La détermination des paramètres de croissance permettant l'obtention de ces échantillons est également faite. La preuve de l'excellente qualité cristalline des échantillons est démontrée à l'aide de mesures XRD, RBS et AFM. La deuxième section présente les résultats des simulations *DFT* et *DFPT* ainsi que leur analyse, ce qui est utilisé lors de l'analyse des mesures visant à déterminer les sites d'incorporation présentée à la dernière section du chapitre.

La conclusion est présentée au chapitre 5. Une synthèse des principaux résultats obtenus est tout d'abord effectuée et est suivie d'une discussion sur l'atteinte des différents objectifs ainsi que leurs impacts sur le domaine. Des suites potentielles à ce projet sont également proposées et examinées.

Finalement, des concepts théoriques nécessaires à l'analyse des données se trouvent en annexe. Certains résultats y sont également présentés lorsque cela permet d'alléger et de mieux organiser le chapitre des résultats.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue de l'état des connaissances sur la croissance et les propriétés du GaAs, du GaAs crû à basse température et du GaAs_{1-x}Bi_x. La tendance des atomes de bismuth à ségréger vers la surface lors de la croissance impose une forte diminution de la température du substrat afin de permettre l'incorporation des atomes de bismuth dans la couche. Cette diminution de T_{sub} doit s'accompagner d'une réduction du flux relatif d'arsenic durant la croissance étant donné que les atomes d'arsenic excédentaires à la surface ne sont plus désorbés et que les atomes de bismuth et de gallium sont en compétition pour les mêmes sites d'incorporation. La croissance par MBE de GaAs, connue et maîtrisée, est tout d'abord détaillée. Les paramètres de croissance de l'alliage GaAs_{1-x}Bi_x s'approchant de ceux du GaAs crû à basse température pour lesquels des échantillons non stœchiométriques dus à la présence d'antisites sont obtenus, la croissance et les propriétés de ceux-ci sont résumées. Une fois ces paramètres explorés, les paramètres de croissance du GaAs_{1-x}Bi_x ayant été utilisés par différents auteurs de la littérature sont mentionnés.

Une fois les paramètres de croissance de ces systèmes abordés, une revue d'analyses évaluant leurs propriétés structurales et cristallines est effectuée. Ces propriétés serviront de repères afin d'évaluer la qualité cristalline des échantillons crûs dans le cadre de ce projet. À ce point, une première estimation des bornes de paramètres de croissance permettant une incorporation de bismuth dans le GaAs ainsi qu'une compréhension de leur impact sur les propriétés des échantillons et sur la dynamique de croissance auront été établies.

Une revue de littérature des résultats de simulations *ab initio* évaluant l'impact de la présence de défauts ponctuels dans le GaAs sur le paramètre de maille et la déformation locale des liaisons sera par la suite faite afin de guider les simulations qui seront effectuées dans le cadre de ce projet et qui ont pour but de supporter une analyse expérimentale des sites d'incorporation. Les coefficients élastiques et fréquences phononiques Raman obtenus à l'aide de simulations *DFPT* sont donnés. Les résultats de spectroscopie Raman sur des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x seront également abordés étant donné que ceux-ci sont sensibles à l'environnement local des atomes dans la couche.

2.1 Croissance de GaAs

La croissance d'échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x entre 0.25 et 5 % de bismuth étant visée, la dynamique et les paramètres de croissance requis afin de faire la croissance de couches de GaAs

sont tout d'abord résumés. Une bonne compréhension de l'impact des différents paramètres de croissance sur la qualité des échantillons obtenus permet de mieux comprendre les difficultés liées à la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et l'impact de la modification nécessaire des paramètres de croissance afin de permettre l'incorporation de bismuth dans la matrice de GaAs.

Lors de la croissance de GaAs par MBE, le flux de Ga est sous forme monoatomique tandis que le flux de As se retrouve sous une combinaison de dimères As_2 ou de tétramères As_4 , chacun impliquant une cinétique de surface différente. La proportion relative de ces composantes est influencée par la température de l'étape de dissociation des cellules d'effusion, tel que montré à l'annexe A.

J. R. Arthur [29] a été un des pionniers de l'étude de la cinétique de surface lors de la croissance du GaAs avec des dimères As_2 tandis que Foxon et Joyce [30] ont fortement contribué à détailler les différents phénomènes physiques ayant lieu lors de la croissance du GaAs. La relative facilité avec laquelle il est possible d'obtenir des couches de GaAs de bonne qualité structurale est principalement due à deux phénomènes. Premièrement, lorsque T_{sub} est supérieure ou égale à 600 K, les atomes ou molécules d'arsenic incidents sur des atomes d'arsenic à la surface sont désorbés et ne s'accumulent pas. La figure 2.1 donne le taux de désorption des composés As_2 et As_4 de la surface d'un échantillon de GaAs soumis à un flux de As_2 , mais en l'absence d'un flux de Ga. Pour la courbe du As_2 , le taux de désorption augmente avec la température avant de plafonner pour une température de substrat d'environ $T_{sub} = 600$ K, ce qui indique que tous les dimères As_2 incidents sont désorbés. La présence d'un pic de signal pour le As_4 sous 600 K montre une association des atomes ou dimères d'arsenic pour donner des tétramères As_4 .

Le deuxième phénomène facilitant la croissance d'échantillons de GaAs est que pour une température de substrat $T_{sub} \geq 600$ K, le coefficient de collage des dimères de As_2 est limité par la disponibilité de sites de gallium libres à la surface. Foxon et *al.* [30] ont déterminé le coefficient de collage S_{As_2} en fonction du flux de gallium pour une température de substrat T_{sub} de 600 K. Leurs résultats montrent que le coefficient de collage augmente linéairement pour de faibles flux de Ga. Avec l'aide des conclusions tirées à partir de la figure 2.1, ce comportement s'explique par le fait qu'à de faibles flux de Ga, le coefficient de collage S_{As_2} est limité par la disponibilité en surface de sites de Ga et que les dimères d'arsenic n'ayant pas de sites de gallium accessibles désorbent de la surface. Ceci explique également le fait que le taux de croissance soit contrôlé par le flux d'éléments III pour une température de substrat et un flux d'arsenic suffisamment élevés. Lorsque le flux de Ga atteint un certain seuil par rapport à celui de As_2 , les dimères incidents sont statistiquement presque toujours

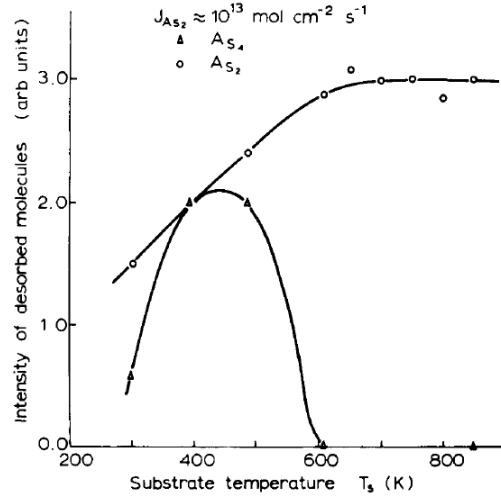


Figure 2.1 Taux de désorption d'une surface de GaAs (0 0 1) des molécules As_4 (Δ) et As_2 (\circ) en l'absence d'un flux de Ga selon la température du substrat T_{sub} . Tiré de [30].

incidents sur un site de Ga et le coefficient de collage S_{As_2} tend vers l'unité. À de forts flux de Ga, l'excès de Ga en surface s'accumule.

Les conditions de croissance typiques pour du GaAs stœchiométrique avec des précurseurs de Ga et de As_2 consistent donc à utiliser un flux de Ga correspondant à un taux de croissance d'environ $1 \mu\text{m/h}$ et un ratio de flux équivalent de As_2 entre 5 et 20 fois plus élevé que celui de gallium. La température de substrat est typiquement entre 550 et 600°C , ce qui est suffisant pour que les dimères As_2 incidents sur des sites occupés par des atomes de Ga se dissocient en deux atomes de As tandis que les dimères As_2 incidents sur des sites occupés par des atomes d'arsenic sont désorbés, tel que schématisé à la figure 2.2 a). Il s'agit d'un processus de premier ordre.

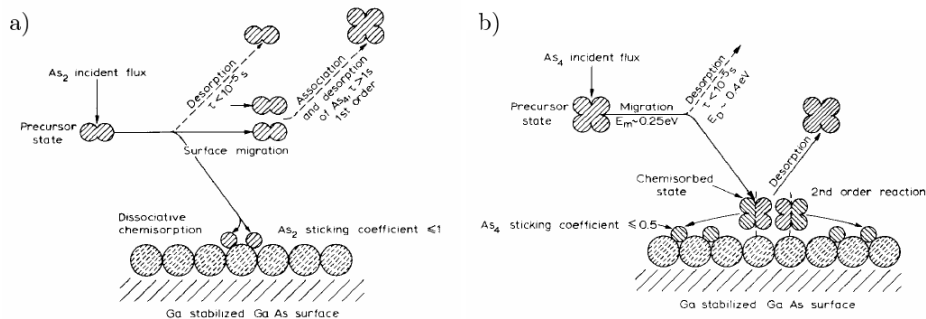


Figure 2.2 Schématisation de la cinétique de croissance du GaAs à partir de Ga et de a) As_2 et b) As_4 respectivement. Reproduit de [31].

Lorsque les précurseurs sont des atomes de Ga et des tétramères As_4 , la cinétique de surface consiste plutôt en un processus de deuxième ordre, tel que schématisé à la figure 2.2 b). Foxon et Joyce [32] ont montré que pour un flux de As_4 donné, le coefficient de collage S_{As_4} augmente linéairement avec le flux de Ga pour atteindre une limite de 0.5, valeur s'expliquant par le mécanisme de croissance de deuxième ordre. Tout comme pour les croissances avec des dimères As_2 , l'excès de Ga s'accumule en surface pour des flux de Ga élevés. Ils ont également trouvé que le coefficient de collage S_{As_4} augmente avec la température du substrat en absence d'un flux de Ga pour atteindre une valeur maximale de 0.5 [32]. Ce comportement s'explique par la désorption d'arsenic de la surface lorsque la température augmente, ce qui expose des sites de Ga à de nouveaux atomes d'arsenic. Il a été vérifié que les nouveaux sites disponibles pour l'arsenic ne proviennent pas de la ségrégation de gallium vers la surface.

Ces résultats font en sorte que les paramètres de croissance typiques pour la croissance de GaAs à l'aide de précurseurs de Ga et de As_4 consistent en une température de substrat T_{sub} entre 550 et 600 °C, soit une plage de température où tout excès d'arsenic à la surface est désorbé. Le ratio de flux équivalent $\frac{J_{As_4}}{J_{Ga}}$ est sélectionné entre 5 et 20 en contrôlant le flux de Ga pour avoir un taux de croissance d'environ 1 $\mu\text{m/h}$. La relation entre le ratio de flux équivalent et la ratio de pression de flux est détaillée à l'annexe A.

2.2 Croissance de GaAs à basse température

Les paramètres de croissance rendant possible l'incorporation de bismuth dans le GaAs se rapprochent de ceux pour lesquels la croissance d'échantillons de GaAs non stœchiométrique est prévue. Une revue de l'impact des paramètres de croissance requis pour l'obtention de telles couches de GaAs non stœchiométriques est donc nécessaire afin de situer les limites de la plage de paramètres de croissance exploitable pour la croissance de couches de $GaAs_{1-x}Bi_x$ de bonne qualité cristalline.

Une température de substrat T_{sub} supérieure à 600 K (≈ 327 °C) lors de la croissance de GaAs permet l'utilisation d'une large plage de ratio de flux $\frac{J_{As_x}}{J_{Ga}}$ tout en gardant la stœchiométrie de la couche en exploitant la désorption de l'arsenic excédentaire en surface. Ce phénomène n'étant plus valide à plus basse température, l'incorporation d'un excès d'arsenic dans la couche est possible si le flux d'arsenic est trop élevé par rapport à celui du gallium. La croissance de GaAs avec un excès d'arsenic au sein d'un dispositif a été réalisée pour la première fois par Smith et *al.* [33] afin de créer une couche tampon ayant une plus grande résistance dans des dispositifs *MESFET*.

La température du substrat T_{sub} durant la croissance de GaAs à basse température se situe

entre 150 et 300 °C. De nombreux groupes de recherche ont analysé l'impact des paramètres de croissance sur les propriétés du LT-GaAs. Bien que l'excès d'arsenic dans de telles couches soit accepté, la concentration relative des défauts spécifiques inclus dans ces couches reste débattue. Une concentration $\Delta [As]$ d'arsenic en excès pouvant atteindre quelques pour cent atomiques est possible en fonction des paramètres de croissance [34, 35]. Man Yu et *al.* [36] ont obtenu une valeur de $[As]$ allant de $< 0.1 \%$ (limite de détection de leurs mesures *PIXE - Particle-Induced X-ray Emission*) à 1.4% en diminuant la température du substrat de 300 à 190 °C. Les couches de GaAs non stœchiométriques ayant un paramètre de maille plus élevé que les couches stœchiométriques, un second pic peut être visible en diffraction des rayons X. L'augmentation du paramètre de maille $\Delta a = \frac{a_{GaAs} - a_{LT-GaAs}}{a_{LT-GaAs}}$ atteint une valeur de 0.13% pour $T_{sub} = 190$ °C, mais il n'est pas précisé s'il s'agit du paramètre de maille relaxé ou perpendiculaire de la couche.

Missous et *al.* [37] ont testé l'impact des paramètres de croissance de manière plus systématique. Un BEPR As_4/Ga de 3 n'induit pas de pic de LT-GaAs en XRD pour une température de substrat de 250 °C. Par contre, à cette température, un BEPR As_4/Ga de 4 commence à donner des couches non stœchiométriques de GaAs.

Luysberg et *al.* [38] ont également étudié l'impact des paramètres de croissance sur l'incorporation en excès d'arsenic dans la couche. L'utilisation de tétramères As_4 n'est jamais mentionnée directement, mais est déduite par la lecture de leur article. La figure 2.3a) donne la variation du paramètre de maille perpendiculaire en fonction de la température du substrat lors de croissances avec un BEPR As_3/Ga de 20 et montre que l'augmentation du paramètre de maille devient très faible vers 270 °C. La figure 2.3b) montre l'évolution du seuil BEPR critique donnant lieu à une incorporation en excès d'arsenic pour différentes valeurs de T_{sub} . Une augmentation de la température du substrat de 200 à 240 °C fait passer le seuil critique de BEPR requis pour l'obtention d'une couche non stœchiométrique de 7 à 9. Une concentration de défauts ponctuels qu'ils attribuent à des antisites As_{Ga} entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} est tirée de la figure 2.3c).

Des simulations de modèles de liaisons fortes basées sur la fonctionnelle de densité (*Density-Functional based Tight-Binding method*) sur les antisites As_{Ga} dans le GaAs effectuées par Staab et *al.* [39] concluent que ce type de défaut est responsable de l'augmentation du paramètre de maille de la couche observé par diffraction des rayons X. La figure 2.4a) montre une variation linéaire du paramètre de maille perpendiculaire des couches de LT-GaAs en fonction de la concentration d'antisites tandis que la figure 2.4b) indique une bonne superposition entre des résultats expérimentaux et leurs simulations. La déformation de la maille pour des atomes d'arsenic sur des sites interstitiels partagés (*split-interstitials*) selon $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$, soit les

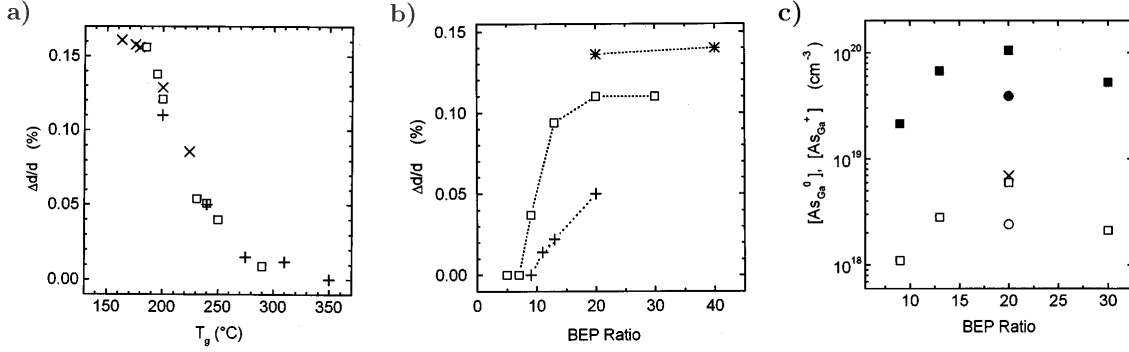


Figure 2.3 a) Pourcentage d'écart du paramètre de maille perpendiculaire pour des couches de LT-GaAs par rapport au paramètre de maille du GaAs en fonction de T_{sub} . Les différents symboles représentent différentes séries de croissances. Le ratio BEP est de 20. b) Pourcentage d'écart du paramètre de maille perpendiculaire du LT-GaAs par rapport à celui du GaAs en fonction du ratio BEP pour $T_{sub} = (*)$ 195, (\square) 200 et ($+$) 240 °C. c) Concentration d'antisites As_{Ga} en fonction du ratio BEP. Les symboles pleins et (x) sont les états neutres As_{Ga}^0 et les symboles ouverts les états chargés As_{Ga}^+ . $T_{sub} = (\square, \blacksquare)$ 200, (\circ, \bullet) 240 et (x) 275 °C. Reproduit de [38].

sites les moins coûteux énergétiquement après les As_{Ga} , est deux fois plus élevée que pour les antisites As_{Ga} et ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux. La variation théorique du paramètre de maille perpendiculaire par rapport au paramètre de maille du GaAs pur est de 0.312 % pour 1 % atomique d'arsenic en excès.

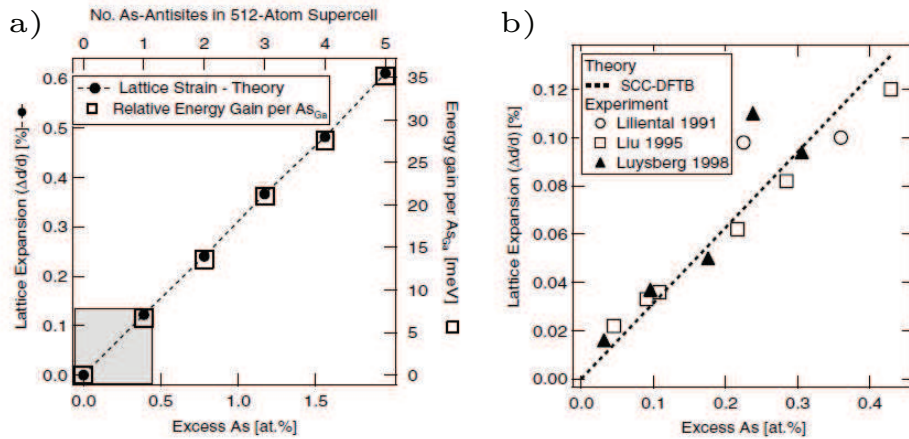


Figure 2.4 a) Variation du paramètre de maille perpendiculaire pour des couches de LT-GaAs en fonction de la concentration d'arsenic en excès dans la couche. b) Superposition des résultats de simulations de Staab et *al.* et différents résultats expérimentaux pour la variation du paramètre de maille perpendiculaire pour des couches de LT-GaAs en fonction de la concentration d'arsenic en excès dans la couche. Reproduit de [39].

2.3 Croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

Les paramètres de croissance requis afin de permettre l'incorporation de bismuth pour l'obtention de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont fortement différents de ceux du GaAs. Le bismuth, évaporé en proportion similaires de monomères Bi et de dimères Bi_2 lors de la croissance [40, 41], est un très gros atome comparativement à l'arsenic et a une forte tendance à vouloir ségréger à la surface. On s'attend également à ce qu'une séparation de phase entre le GaAs et le GaBi ait lieu dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [28], ce qui complique l'obtention d'une distribution uniforme de bismuth dans la couche. La présente section détaille les paramètres de croissance restreints permettant l'incorporation d'atomes de bismuth dans le GaAs et l'impact de ces paramètres sur la qualité et les propriétés des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

La figure 2.5a) montre que, pour une source de dimères d'arsenic, un BEPR As_2/Ga entre 5 et 20 ne donne pas une incorporation significative de bismuth. L'incorporation de bismuth devient notable lorsque le ratio de flux $\text{As}_2:\text{Ga}$ est inférieur à 1 et plafonne lorsque ce ratio atteint 0.5, ce qui est équivalent à un ratio de flux atomique relatif As/Ga unitaire à la surface pour leur système (voir la section A pour la conversion entre ratio de pression et ratio de flux). L'incorporation de bismuth est fortement limitée lorsque le flux d'arsenic devient trop important relativement à celui de bismuth étant donné que ces deux atomes compétitionnent pour les mêmes sites d'incorporation. La température du substrat entre 200 et 350 °C est également inférieure à celle d'environ 560 °C pour la croissance du GaAs étant donné qu'une augmentation de T_{sub} pour un BEPR $\text{Ga}:\text{As}_i:\text{Bi}$ fixe limite l'incorporation de Bi dans la couche à cause de la tendance du bismuth à ségréger à la surface et de son faible taux d'incorporation, deux phénomènes amplifiés avec la température [42, 43, 44]. Cet impact est également visible à la figure 2.6a) pour laquelle des croissances ont été effectuées à l'aide de dimères As_2 et d'un ratio de flux $\text{As}:\text{Ga}$ de 1.4:1. La plage de températures de substrat requise afin de réaliser la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ se rapproche des températures pour lesquelles la croissance de GaAs non stœchiométrique est prévue et la présence potentielle d'antisites As_{Ga} ne peut être exclue.

La figure 2.5b) montre bien l'impact du flux de Bi et du flux relatif $\text{Bi}:\text{Ga}$ sur la concentration de bismuth dans la couche pour une température de substrat et un taux de croissance constants. La concentration de bismuth augmente avec le BEPR $\text{Bi}:\text{Ga}$ et la concentration maximale de bismuth qu'il est possible d'incorporer dans la couche diminue lorsque la proportion d'arsenic augmente dans le BEPR $\text{As}_2:\text{Ga}$, montrant une fois de plus la compétition entre l'arsenic et le bismuth pour les sites d'incorporation.

La formation d'îlots à la surface des échantillons peut se produire pour certains paramètres

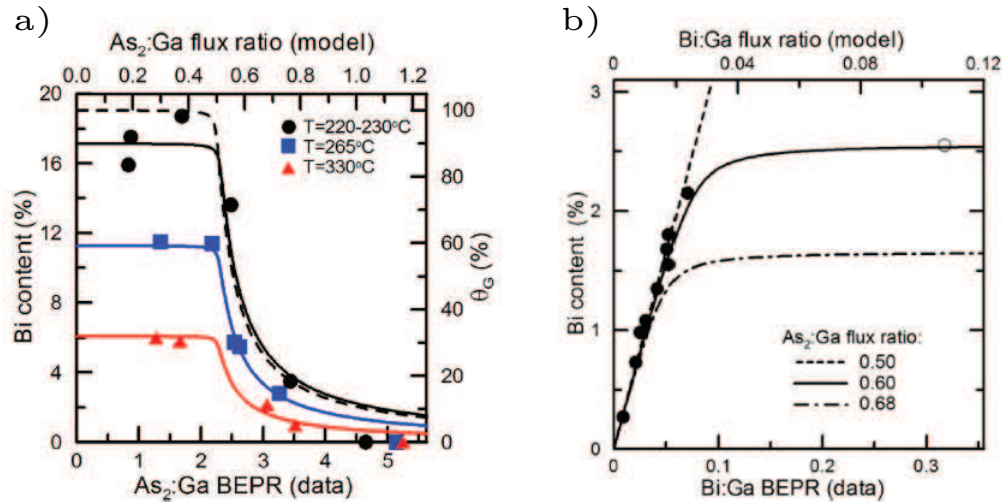


Figure 2.5 a) Concentration de bismuth dans la couche en fonction du BEPR As₂:Ga. La couverture de surface du bismuth ainsi que le ratio de flux As₂:Ga sont également donnés. Les taux de croissance et BEPR Bi:Ga sont, respectivement, 0.13 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 0.47:1 pour $T_{sub} = 220\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$, 0.13 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 0.35:1 pour $T_{sub} = 265\text{ }^\circ\text{C}$ et 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 0.09:1 pour $T_{sub} = 330\text{ }^\circ\text{C}$. b) Concentration de bismuth dans la couche en fonction du BEPR Bi:Ga. Les ratios de flux Bi:Ga sont également donnés. Le taux de croissance est de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ et la température du substrat est de 330 $^\circ\text{C}$. Les lignes correspondent à un modèle théorique proposé par les auteurs. Tiré de [43].

de croissance lorsque cela permet de minimiser l'énergie de surface. La composition des îlots dépend des paramètres de croissance. La figure 2.6b) montre l'évolution de la rugosité de surface d'échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x en fonction de la concentration de bismuth pour certains taux de croissance ayant tous un ratio de flux As:Ga de 1.4:1. Une augmentation du flux de bismuth incident à l'échantillon durant la croissance finit par induire des îlots composés principalement de bismuth étant donné que cela permet à la surface de réduire son énergie. Augmenter le taux de croissance aide à prévenir la formation d'îlots pour les concentrations de bismuth plus élevées en enfouissant les atomes de bismuth dans la couche et prévenant leur accumulation à la surface. Une augmentation du taux de croissance implique toutefois une réduction de la durée pendant laquelle les atomes peuvent diffuser à la surface et ainsi atteindre leurs sites idéaux.

La rugosité augmente également pour de faibles concentrations de bismuth dans la couche étant donné que le bismuth n'est plus présent en quantité suffisante pour agir comme surfactant. Pour de faibles concentrations de bismuth, il faut plutôt diminuer le taux de croissance afin de prévenir l'augmentation la rugosité de surface, ce qui permet au bismuth d'avoir plus de temps pour diffuser ou ségréger à la surface et amplifie ainsi son effet de surfactant. L'uti-

lisation d'un surfactant peut avoir plusieurs conséquences sur la dynamique de croissance, comme la réduction de la ségrégation d'atomes vers la surface [45], une modification de la reconstruction de surface [46] ou bien une augmentation de la barrière de potentiel à franchir pour que des atomes s'attachent ou montent une marche atomique ou bien se joignent à des îlots [47], aidant donc au maintien d'une plus faible rugosité de surface.

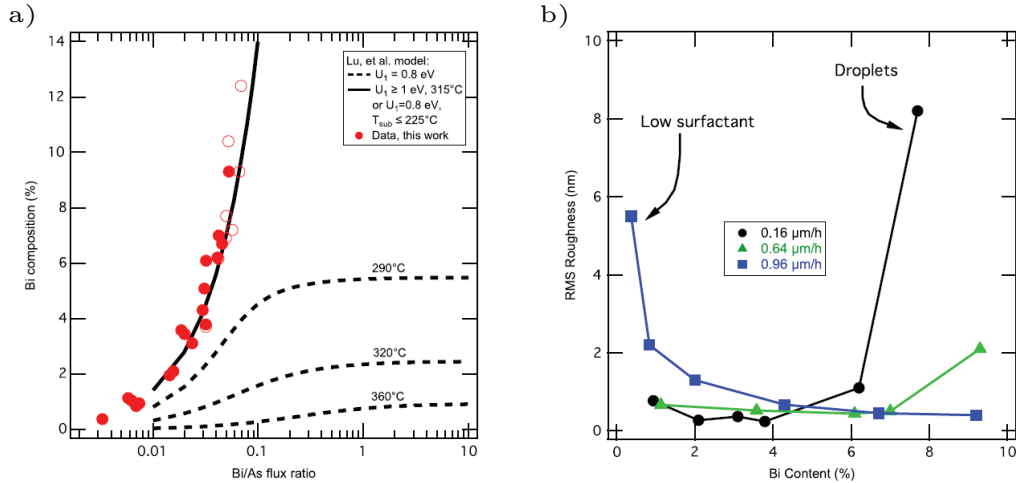


Figure 2.6 a) Concentration de bismuth en fonction du ratio de flux Bi/As. Le ratio de flux As:Ga est de 1.4:1. Les lignes sont des régressions à l'aide d'un modèle théorique proposé par [48]. b) Rugosité de surface des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la concentration de bismuth. Le ratio de flux As:Ga est de 1.4:1 et la concentration de bismuth est contrôlée en modifiant le flux de bismuth durant la croissance. Tiré de [49].

La plupart des croissances de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ont été effectuées à l'aide de précurseurs As_2 , mais une étude effectuée par Richards et *al.* [44] montre que fournir l'arsenic sous forme de tétramères As_4 modifie légèrement les paramètres de croissance nécessaires pour favoriser l'incorporation du bismuth. Tandis que la concentration maximale de bismuth dans une couche est atteinte pour un ratio atomique de flux As:Ga s'approchant de 1:1 lors de croissances avec des dimères As_2 , le maximum de concentration est atteint pour un flux relatif d'arsenic plus élevé pour des croissances avec du As_4 (fig. 2.7). De manière générale, le flux relatif d'arsenic à fournir par rapport à celui de gallium pour obtenir une concentration de bismuth donnée est plus élevé lorsque des tétramères As_4 sont utilisés, comparativement à des dimères As_2 . La présence d'arsenic permettant d'enfouir les atomes de bismuth dans la couche et ainsi les incorporer, un ratio de flux plus élevé permet plus facilement à deux molécules de As_4 de respecter les contraintes liées à la cinétique de surface de deuxième ordre et ainsi permettre la chimisorption d'arsenic à la surface. De plus, bien que les atomes d'arsenic et de bismuth compétitionnent pour les mêmes sites d'incorporation, l'incorporation maximale de bismuth

est maintenue pour une plus grande plage de ratios de flux atomiques As:Ga lorsque des précurseurs As_4 sont impliqués.

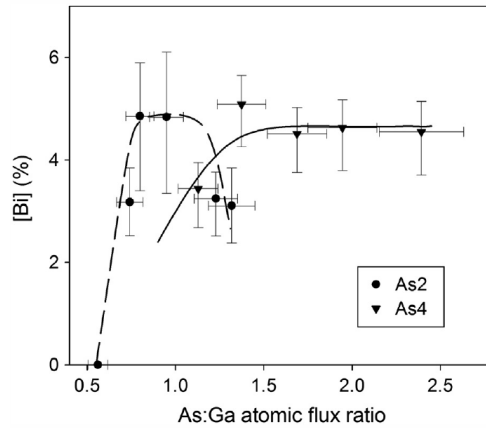


Figure 2.7 Incorporation maximale possible de bismuth dans les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction du ratio de flux atomique As:Ga. La température du substrat se situe entre 350 et 380 °C pour ces croissances. Tiré de [44].

Pour résumer, la croissance de GaAs stœchiométrique à l'aide de précurseurs As_2 ou As_4 se fait habituellement à un taux de croissance de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$, une température de 560 °C et un ratio de flux As_i/Ga allant de 5 à 20 étant donné que le coefficient de collage des dimères As_2 sur le gallium est unitaire (celui-ci est de 0.5 pour les tétramères As_4 étant donné qu'il s'agit d'un processus de deuxième ordre) et que les molécules de As_i incidentes sur des atomes d'arsenic sont désorbées à cette température. Pour la croissance de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, il devient nécessaire de diminuer la température du substrat entre 200 et 380 °C et de grandement diminuer le ratio de flux As_i/Ga afin de permettre l'incorporation d'atomes de bismuth dans la couche étant donné que le bismuth a tendance à ségréger à la surface et que les atomes de bismuth et d'arsenic sont en compétition pour les sites d'incorporation. Ce faisant, on se rapproche des paramètres de croissance donnant des couches de GaAs non stœchiométriques par le biais d'inclusion d'antisites As_{Ga} .

2.4 Caractérisation et propriétés du GaAs, LT-GaAs, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et GaBi

Des propriétés du GaAs et du GaBi, les deux composés binaires à la base des alliages de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, sont données au tableau 2.1. Les propriétés du GaBi sont simulées ou bien extrapolées de croissances de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ étant donné qu'il n'a jamais été crû expérimentalement.

Le paramètre de maille du GaBi de 6.33 Å correspond à la valeur communément utilisée dans la littérature et provient d'une extrapolation faite par Tixier et *al.* [2] à partir d'échantillons

Tableau 2.1 Paramètres du GaAs et du GaBi.

Paramètre	GaAs	GaBi
Structure	Zincblende [†] [3] [3]	Zincblende ^{††} [50, 51, 52]
Type de matériau	semi-conducteur [†] [3] [3] [3]	semi-métal ^{††} [5, 6]
Transition	Directe [†] [3]	Directe ^{††} [5, 6]
$a_0(300K)$ [Å]	5.65325 [†] [3]	6.33 ^{††} [2]
$E_g^I(0K)$ [eV]	1.519 [†] [53]	< 0 [5]; 0.23 [6]
$E_g^I(300K)$ [eV]	1.4225 [†] [53]	N/D
μ_e [cm ² /V·s]	8500 [†] [54]	N/D
μ_h [cm ² /V·s]	400 [†] [54]	N/D
Δ_{SO} [eV]	0.341 [†] [55]	2.15 ^{††} [19]; 2.2 ^{††} [14]

† : Résultats expérimentaux

†† : Résultats tirés de simulations théoriques

††† : Résultats extrapolés à partir d'échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x

de GaAs_{1-x}Bi_x avec des valeurs de $x \leq 3.1$ %. La concentration de bismuth dans les échantillons a été déterminée par des mesures RBS tandis que le paramètre de maille a été obtenu à l'aide de mesures de diffraction des rayons X. La figure 2.8a) montre la relation entre le paramètre de maille et la concentration de bismuth obtenue par Tixier tandis que la figure 2.8b) présente les résultats obtenus par Lewis [27], qui obtient plutôt une valeur de $a_{GaBi} = 6.37$ Å. Les deux graphes montrent une dispersion des données expérimentales de part et d'autre de la régression qu'ils obtiennent pouvant indiquer la présence de défauts dans certaines couches qui affectent le paramètre de maille pour une concentration donnée de bismuth. En suivant la même méthode d'analyse, Takehara et Yoshimoto [56] ont de leur côté obtenu une valeur de a_{GaBi} de 6.23 Å. Une valeur de $a_{GaBi} = 6.192$ Å a été proposée par Oe, mais celle-ci est extrapolée à partir d'un seul échantillon d'une concentration de 2.6 % et la croissance est effectuée par MOVPE [57]. Il est plus difficile de comparer des croissances par MBE avec des croissances par MOCVD étant donné que les précurseurs utilisés ne sont pas les mêmes. Il y a également possibilité que des atomes présents dans les précurseurs tels que le carbone ou de l'hydrogène s'incorporent dans la couche et affecte ses propriétés. La relation entre le paramètre de maille du GaAs_{1-x}Bi_x et la concentration x de bismuth dans la couche étant bien représentée par une régression linéaire sur la plage de concentrations accessibles, la règle de Vegard avec un paramètre de maille $a_{GaBi} = 6.33$ Å est généralement utilisée dans la littérature afin de déterminer la concentration de bismuth dans la couche à partir de mesures de diffraction des rayons X.

Les figures 2.9a) et 2.9b) montrent les courbes XRD que Tixier et Lewis ont obtenues, respectivement. Des mesures XRD sur des plans asymétriques confirment que leurs échantillons

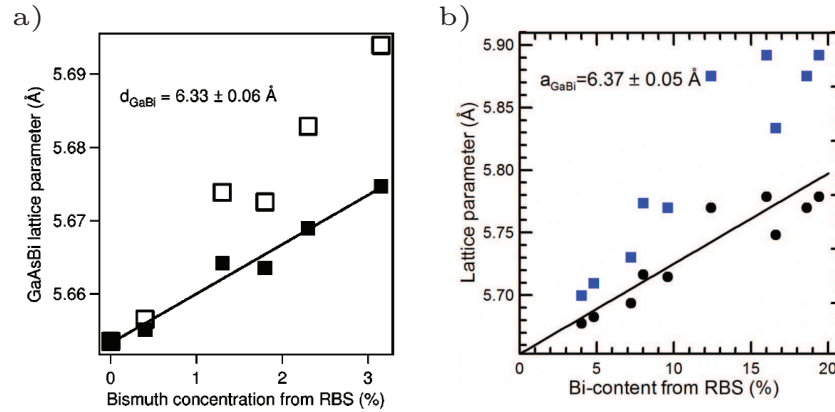


Figure 2.8 Paramètres de maille en fonction de la concentration de bismuth d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Les symboles en noirs représentent le paramètre de maille relaxé des couches tandis que les symboles ouverts ou en bleu représentent le paramètre de maille perpendiculaire des couches. Le paramètre de maille a_{GaBi} extrapolé pour une concentration de bismuth de 100 % est donné pour chaque graphe. Le graphe a) est tiré de [2] tandis que b) est tiré de [27].

sont pseudomorphiques. Le pic de diffraction dû à la couche épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ se situe à un angle de diffraction plus faible que celui de la couche de GaAs étant donné que le paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est supérieur à celui du GaAs. Des oscillations de Pendellösung sont présentes pour l'échantillon avec 1.3 % de Bi et légèrement visibles pour l'échantillon à 0.4 % de Bi dans l'étude de Tixier de la figure 2.9a). La perte de ces oscillations pour une concentration de bismuth de 3.1 % est attribuée à un désordre structural dans la couche.

Les échantillons de Lewis à la figure 2.9b), conçus après plusieurs années de connaissances supplémentaires comparativement à ceux de Tixier, sont de meilleure qualité. Des oscillations nommées oscillations de Pendellösung sont très bien définies sur deux de ses échantillons, confirmant des interfaces parallèles et une faible densité de dislocations. Les oscillations de Pendellösung sont à peine visibles sur l'échantillon avec une concentration de 21.8 %, mais cette concentration très élevée a été possible en diminuant la température du substrat à 200 °C, en diminuant le BEPR As_2/Ga à 0.85, en utilisant un fort flux de bismuth et en limitant la croissance à une épaisseur de 17 nm. Les courbes XRD obtenues par Lewis offrent les oscillations de Pendellösung les mieux formées dans la littérature et des largeurs à mi-hauteur faibles malgré la faible épaisseur de leurs couches. Leurs échantillons sont obtenus avec des précurseurs As_2 et il sera pertinent de les utiliser comme comparatifs pour des échantillons obtenus avec des tétramères As_4 .

La figure 2.10 montre les spectres RBS des échantillons de Lewis. L'épaisseur respective des échantillons est de 255 et 53 nm pour les échantillons de la figure 2.10a) et 2.10b). La

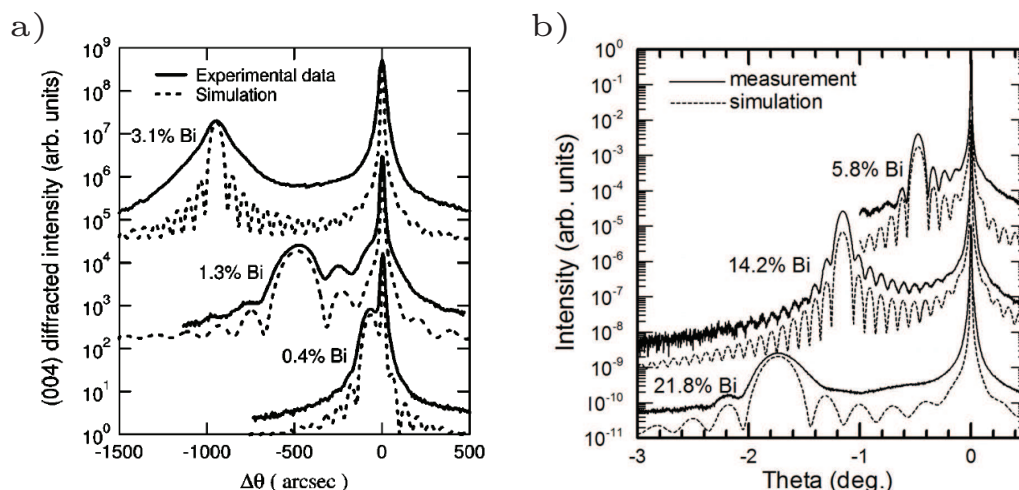


Figure 2.9 Courbes de diffraction des rayons X des plans (0 0 4) pour différents échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ obtenus par a) Tixier [2] et b) Lewis [27].

présence d'un signal dû au bismuth qui est relativement constant entre les canaux 480 à 520 pour l'échantillon de la figure 2.10a) indique une incorporation uniforme des atomes en fonction de la profondeur. L'absence d'un plateau à la figure 2.10b), due à la plus faible épaisseur de l'échantillon, ne permet pas d'avoir une idée de la répartition en profondeur des atomes de bismuth ou d'avoir une bonne estimation de l'épaisseur de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

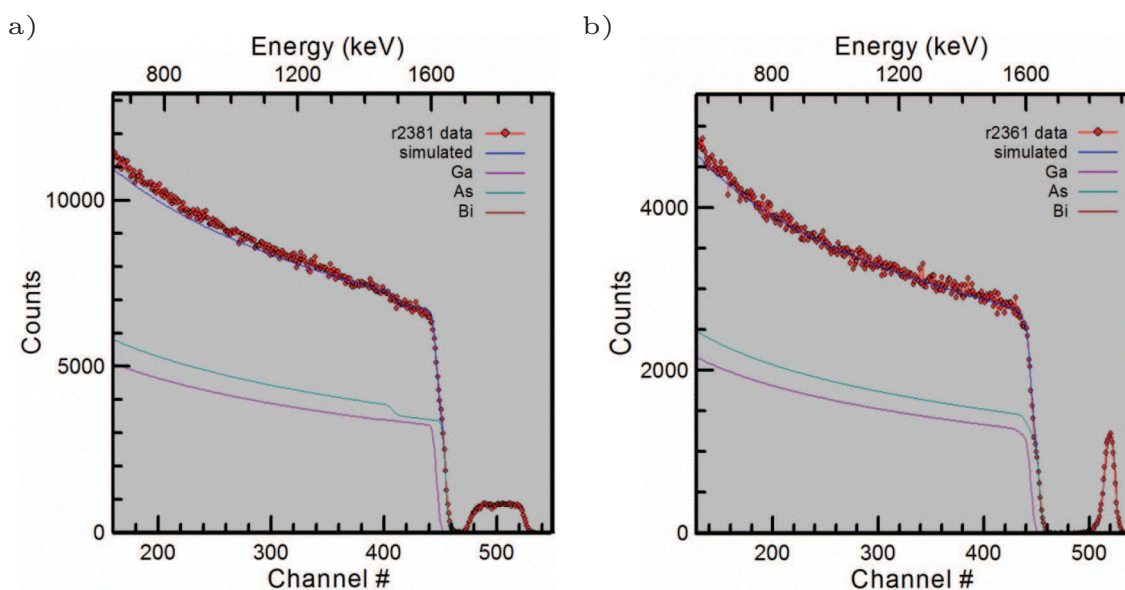


Figure 2.10 Spectres RBS pour deux échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de Lewis. L'échantillon en a) contient 4.0 % de Bi et est épais de 225 nm tandis que l'échantillon en b) contient 16.6 % de Bi et a une épaisseur de 53 nm. Tiré de [27].

Il est possible d'obtenir des surfaces uniformes avec de faibles rugosités comme ce qui est montré à la figure 2.11a). Cette rugosité peut toutefois augmenter en fonction des paramètres de croissance. Young et *al.* [58] ont observé des ondulations à la surface de leurs échantillons et les ont attribuées à un manque d'arsenic durant la croissance bien qu'ils ne mentionnent par leur ratio As_2/Ga . L'image AFM de Roy et *al.* à la figure 2.11c) présente des îlots. Bien qu'ils n'avancent pas d'hypothèses pour la présence de ces îlots et qu'ils ne mentionnent pas les ratios de flux As/Ga qu'ils utilisent, la température du substrat de $340\text{ }^\circ\text{C}$ durant la croissance de cet échantillon permettrait à des atomes de bismuth ou de gallium de diffuser à la surface pour former des îlots de grandes tailles. Vardar et *al.* [59] ont également étudié le mécanisme de formation des îlots lors de la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et ont trouvé que des îlots composés de gallium pur ou d'un mélange de gallium et de bismuth peuvent survenir en gardant le ratio de pression équivalente des flux V/III sous une valeur seuil de BEPR As_2/Ga d'approximativement 5 mais ne font pas la conversion entre leur BEPR et leur ratio de flux atomique. Bien que cette valeur seuil de BEPR change d'un système à l'autre en fonction de la sensibilité de la jauge et de la géométrie de la chambre de croissance, il est problématique qu'il faille augmenter le flux des éléments V afin de prévenir la formation d'îlots. Le bismuth étant en concurrence avec les atomes d'arsenic pour les sites d'incorporation, une augmentation du flux d'éléments V a ultimement pour effet de limiter l'incorporation de bismuth ou bien de favoriser la concentration d'antisites As_{Ga} si la température du substrat est suffisamment faible. La plage de ratio de pression équivalente de flux est une fois de plus limitée par un facteur supplémentaire.

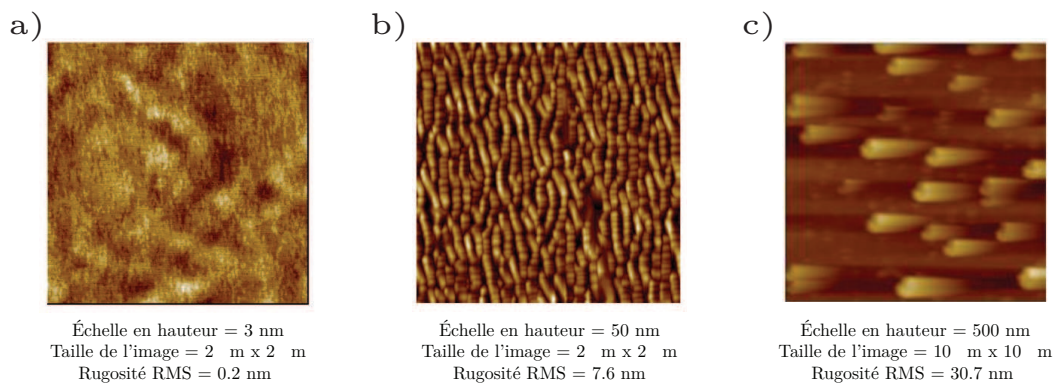


Figure 2.11 Morphologie de la surface d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par microscopie à force atomique. La concentration en bismuth des échantillons est de a) 0.8 % et de b) 0.8 %. La concentration en bismuth de l'échantillon c) n'est pas donnée. Les images a) et b) sont tirées de [58] tandis que l'image c) est tirée de [60].

Aucune étude de courbes angulaires RBS n'a été effectuée dans la littérature pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$,

mais Wei et *al.* [61] ont fait une étude de courbes angulaires en RBS selon $[0\ 0\ 1]$ et $[0\ 1\ 1]$ pour les ions de Ga + As et de Bi dans des couches de $\text{GaAs}_{0.972}\text{N}_{0.015}\text{Bi}_{0.013}$ entièrement relaxées de 237 nm et leurs résultats sont présentés à la figure 2.12. Les conclusions tirées sont que les atomes de Bi sont substitutionnels étant donné l'absence de signatures caractéristiques à des atomes interstitiels et que cet échantillon est de bonne qualité si on se fie au rendement minimum normalisé se situant entre 5 et 6 %. Le signal de Ga+As semble se superposer au signal de Bi et les rendement minimum normalisé et largeur à mi-hauteur sont similaires, ce qui peut s'expliquer par des atomes de Bi substitutionnels. Des études supplémentaires seraient toutefois nécessaires afin d'évaluer la présence d'autres types de défauts tels que des antisites.

Des mesures Raman permettent d'extraire la fréquence de vibration des liaisons atomiques dans le cristal. Il est donc possible d'obtenir des indices sur les plus proches voisins dans un cristal ou sur la présence de défauts qui pourraient venir influencer ces fréquences. Les résultats de spectroscopie Raman de la littérature pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont résumés au tableau 2.2. À l'exception d'une étude ayant utilisé des précurseurs TBAs par MOVPE, tous les échantillons analysés par spectroscopie Raman semblent avoir été crus par MBE à l'aide de précurseurs As_2 . Il faut cependant noter que certains auteurs n'ont pas précisé les précurseurs utilisés pour leurs croissances. Il est possible que la dynamique de croissance différente lorsque des précurseurs As_4 sont utilisés change la proportion de défauts présents dans la couche ou bien favorise certains sites d'incorporation pour les atomes et affecte ainsi la fréquence des transitions Raman.

Un spectre Raman de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en polarisation directe et croisée obtenu par Steele est présenté à la figure 2.13. La notation de Porto utilisée pour désigner la géométrie d'acquisition est expliquée à l'annexe D. Le mode TO du GaAs, normalement interdit pour ces configurations expérimentales, apparaît étant donné que l'inclusion de bismuth dans la matrice de GaAs réduit la symétrie du cristal et les conditions interdisant la transition ne sont plus respectées. L'intensité relative du mode TO par rapport au mode LO peut devenir très importante même pour de faibles concentrations de bismuth, comme dans les études de Qiu [62] et Wang [63], laissant penser que des défauts ponctuels contribuant à réduire encore plus la symétrie pourraient être présents.

Parmi les transitions induites par la présence de bismuth dans les échantillons, les plus fréquentes selon la littérature se situent à 186 et 214 cm^{-1} , la transition à 214 cm^{-1} se situant au sein d'une bande moins bien définie de transitions entre 210 et 240 cm^{-1} où les modes LA(X) à $\approx 225\ \text{cm}^{-1}$ et LO(L) à $\approx 238\ \text{cm}^{-1}$ du GaAs sont également présents [64]. Un léger pic à 140 cm^{-1} , initialement observé par Verma et *al.* [65], est visible, mais n'est pas très bien

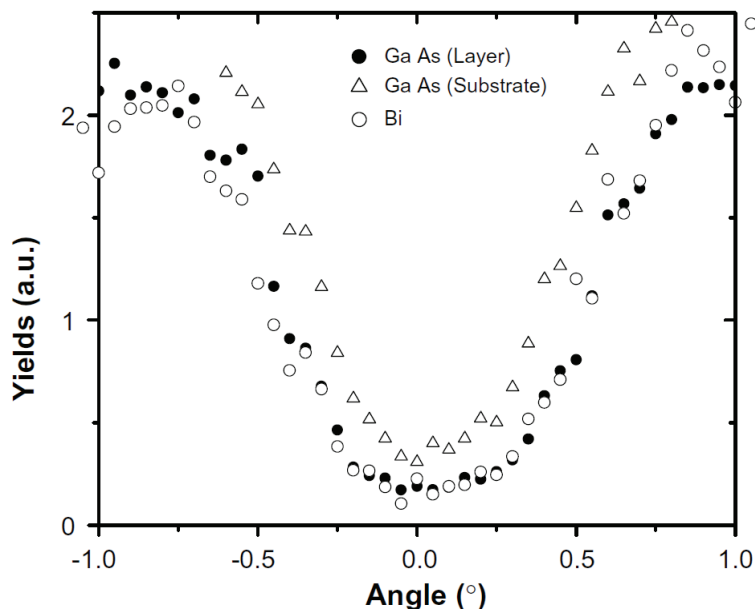


Figure 2.12 Courbe angulaire selon $[0\ 1\ 1]$ du signal de Ga + As et de Bi pour un échantillon de $\text{GaAs}_{0.972}\text{N}_{0.015}\text{Bi}_{0.013}$ crû à 380 °C avec un taux de croissance de $0.8\ \mu\text{m/h}$. Tiré de [61].

défini. L'absence d'une comparaison avec un spectre de GaAs rend toutefois plus difficile d'affirmer hors de tout doute que le signal est réellement dû à la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et non pas au montage expérimental.

L'inclusion de bismuth dans le GaAs a également pour effet de modifier l'environnement local des atomes dans la couche et ainsi faire varier la fréquence des modes du GaAs. La figure 2.14a) montre l'évolution des modes LO et TO ainsi que du mode *LOPC* (*longitudinal-optical-plasmon-coupled*) du GaAs tandis que la figure 2.14b) donne le déplacement de ces modes en fonction de la concentration de bismuth dans la couche selon une étude effectuée par Steele [66]. Tel que détaillé à l'annexe D, il est bien accepté selon la littérature qu'une couche en compression voit ses fréquences de vibration augmenter par rapport à une couche identique en l'absence de contraintes. Cependant, les trois études Raman ayant traité des contraintes dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ semblent avoir fait une erreur de signe en mentionnant que les contraintes dans leurs couches avaient pour effet de diminuer la fréquence de vibration des modes LO et TO du GaAs alors que ces contraintes devraient en réalité les faire augmenter. Il s'en suit que les taux de variation de fréquences $\Delta\omega_{\text{alliage}}$ de -0.17 et $-0.12\ \text{cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ devraient plutôt être de -1.35 et $-1.30\ \text{cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$. Ces taux de variation des fréquences sont indépendants de la présence de contraintes et correspondent à la variation de la fréquence de vibration des modes simplement due à l'alliage de bismuth dans le GaAs.

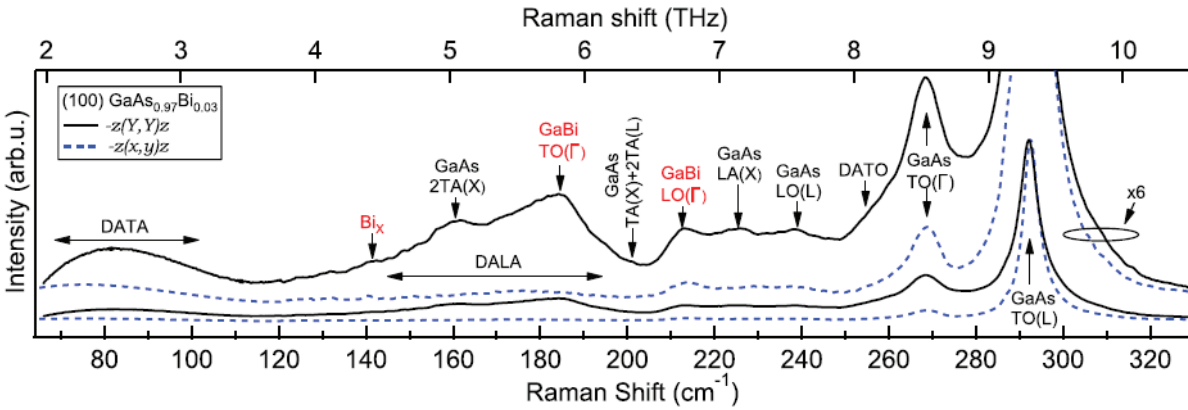


Figure 2.13 Superposition de spectres Raman à température pièce de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en polarisation directe (traits continus) et croisée (traits pointillés) ainsi que leur grossissement. Les paramètres de croissance ne sont pas explicités, mais réfèrent plutôt aux articles de Tixier [2] et Lewis [43]. Tiré de [64].

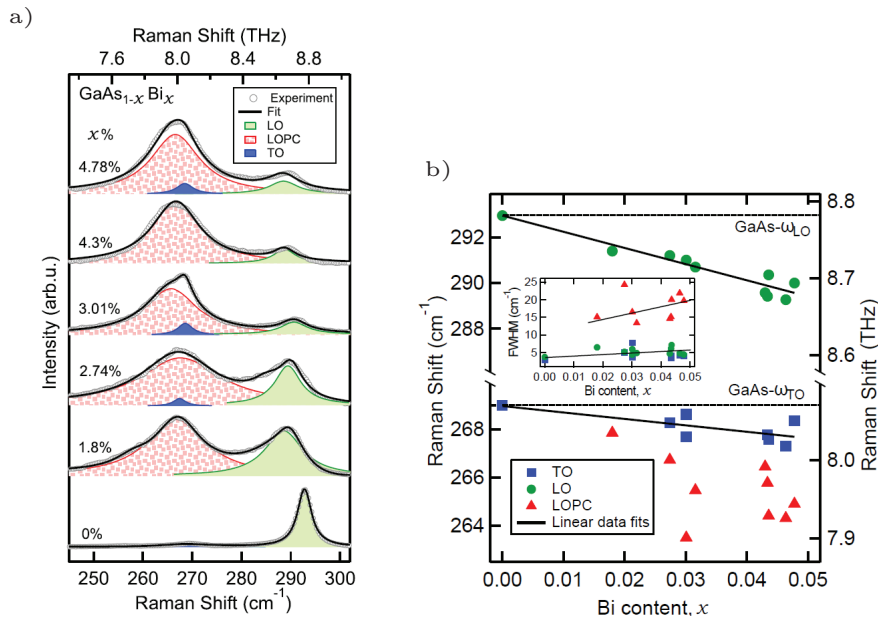


Figure 2.14 a) Évolution des modes LO, TO et *LOPC* du GaAs pour quelques échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. b) Déplacement des pics des modes LO, TO et *LOPC* du GaAs en fonction de la concentration de bismuth dans la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Toutes les mesures ont été faites à température pièce. Les paramètres de croissance ne sont pas explicités, mais on déduit des valeurs de $T_{sub} = 350$ °C. Tiré de [66].

Tableau 2.2 Résumé des résultats de spectroscopie Raman de la littérature pour des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x.

Auteur	Croissance	Épaisseur [nm]	Relaxé	[Bi] [%]	Polarisé	$\Delta\omega_{LO}$ [cm ⁻¹ /‰Bi]	$\Delta\omega_{contrainte}$ [cm ⁻¹ /‰Bi]	$\Delta\omega_{alliage}$ [cm ⁻¹ /‰Bi]	Raies [cm ⁻¹]
Erol [72]	MBE - N/D [†]	40 - 350	N/D	0.6 - 3.5	N/D	N/D	N/D	N/D	186 ; 210 - 240
Joshya [73]	MBE - As ₂	300 - 500	Non	1.4 ; 3.1	N/D	-0.76	-0.59	-0.17	186 ; 214
Wang [63]	MBE - As ₂ (Substrat Ge)	500	N/D	3.39 ; 4.45	Oui	-0.86	N/D	N/D	186 ; 214
Qiu [62]	MBE - N/D	200 - 400	Non	0 - 4.1	Non	N/D	N/D	N/D	186 ; 220 - 240
Li [74]	MBE - As ₂	250	Non	0.25 - 2.25	Non	N/D	N/D	N/D	186 ; 205
Sarcan [75]	MBE - N/D	200 - 250	Non	2.3 - 5.0	Non	N/D	N/D	N/D	186 ; 210-240
Steele [66]	MBE - As ₂	300 ; 1000	Non	1.8 - 4.8	Oui	-0.71	N/D	N/D	186 ; 214
Steele [64]	MBE - As ₂	1000	Non	1.2 - 3.9	Oui	-0.71	-0.59	-0.12	140 ; 186 ; 214
Seong [76]	MBE - As ₂	200 - 300	Non	1.2 - 3.1	Oui	N/D	N/D	N/D	186 ; 210-240 (214)
Verma [65]	MOVPE - TBAs	500	N/D	1.2 ; 2.4	Non	N/D	N/D	N/D	140

[†] N/D = Cette information n'est pas fournie pour cet article.

Une comparaison de mesures de spectroscopie Raman sur des échantillons de GaAs et de GaAs à basse température est présentée à la figure 2.15. Une étude par diffraction des rayons X montre deux pics de diffraction et la concentration d'antisites As_{Ga} se situe entre 0.6 % et 0.9 % selon la séparation angulaire entre les deux pics. Le mouvement du pic du mode LO du GaAs est de -0.6 cm^{-1} pour l'échantillon de LT-GaAs non recuit et diminue à moins de 0.1 cm^{-1} après recuit. Il a été prouvé que le recuit d'échantillons de LT-GaAs avec un excès d'arsenic a pour effet de faire disparaître le pic de diffraction du LT-GaAs [34, 67] étant donné que les atomes d'arsenic en excès se rassemblent en amas [38, 68, 69]. Le rétablissement du paramètre de maille du GaAs pourrait expliquer le mouvement beaucoup plus faible du pic du mode LO du GaAs après un recuit. Le pic du mode TO du GaAs des résultats de Gant et *al.* [70] ne bouge presque pas avant et après recuit par rapport à celui d'un échantillon de GaAs pur, ce qui est en opposition avec les résultats de Puech et *al.* [71]. Ces derniers observent, selon différentes configurations de polarisation, que les pics de mode LO et TO voient leur fréquence diminuer pour les échantillons de LT-GaAs par rapport à ceux de GaAs pur. Il est intéressant de noter l'apparition du pic du mode TO du GaAs pour les acquisitions selon la configuration $z(X, X)\bar{z}$. Cette transition normalement interdite commence à apparaître étant donné la présence d'antisites As_{Ga} qui réduit la symétrie du cristal. Une différence entre les deux articles est que les mesures de Gant ne sont pas polarisées alors que celles de Puech le sont. Toutes les mesures ont été effectuées à la température pièce.

La majorité des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ présents dans la littérature n'offrent pas une bonne qualité cristalline et il n'est donc pas possible d'évaluer ou d'extrapoler certaines propriétés de ces échantillons avec confiance. Malgré cela, certains paramètres clés tels que le paramètre de maille du GaBi sont tirés de ces échantillons. Les échantillons de Lewis sont ceux qui ont la meilleure qualité cristalline dans le domaine, mais une dispersion existe tout de même lorsqu'il évalue la relation entre le paramètre de maille et la concentration de bismuth dans les couches (fig. 2.8b). En l'absence d'études supplémentaires visant à sonder la qualité cristalline ou bien la présence de défauts, il est difficile d'évaluer la qualité globale de leurs échantillons et d'avoir un esprit critique sur les résultats obtenus. De plus, les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ analysés dans ces études ont été crûs à l'aide de dimères As_2 . La compréhension et le contrôle de l'incorporation des atomes de bismuth dans la couche à l'aide de tétramères As_4 est loin d'être atteint et le domaine d'étude de cet alliage a beaucoup à gagner d'un tel avancement. L'obtention de tels échantillons conçus en modifiant systématiquement certains paramètres de croissance viendrait consolider des paramètres fondamentaux sur ces échantillons et permettrait de vérifier l'impact de paramètres de croissance comme la température du substrat T_{sub} sur les propriétés des échantillons et leurs qualités.

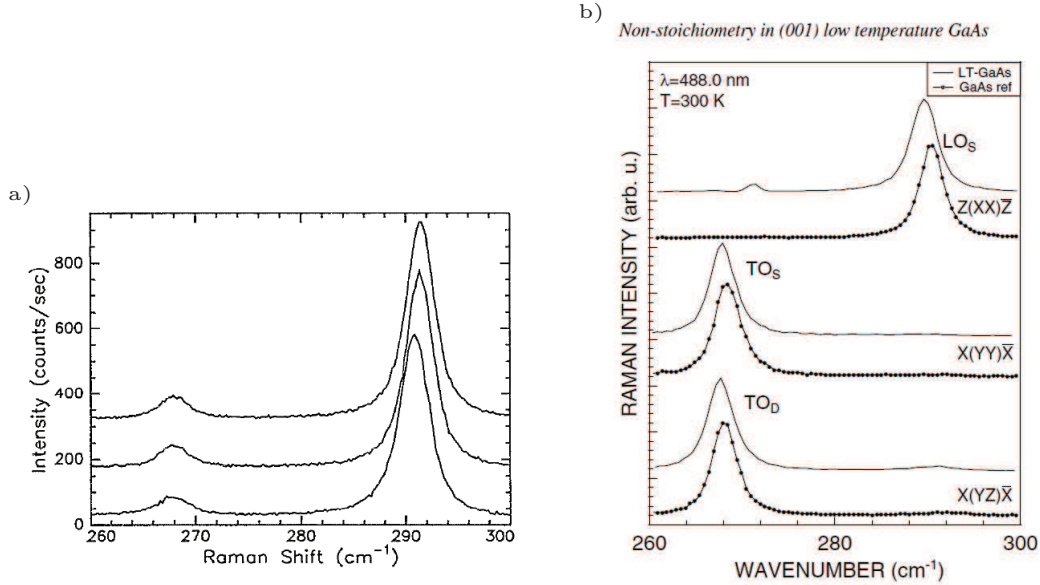


Figure 2.15 a) Superposition de spectres Raman de GaAs (haut), LT-GaAs recuit pendant 15 min à 600 °C (milieu) et LT-GaAs sans recuit (bas). Les échantillons de LT-GaAs ont été crus avec une valeur T_{sub} de 250 °C sur un substrat GaAs (0 0 1) et ont une épaisseur de 1.2 μm . Tiré de [70]. b) Superposition de spectres d'un substrat de GaAs et d'un échantillon de LT-GaAs pour différentes configurations de polarisation. Tiré de [71].

2.5 Simulations de propriétés structurales de systèmes de défauts ponctuels dans le GaAs

Aucune étude ne s'est penchée sur une analyse conjointe de la variation du paramètre de maille et des déformations locales dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ou bien pour des défauts pouvant être présents dans cet alliage. Par contre, certaines études pourront servir à valider les simulations théoriques qui seront effectuées au cours de ce projet. Les simulations *DFT* (*Density Functional Theory*) effectuées au cours de ce projet utilisant une fonctionnelle *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*), les résultats de ce type de simulations présents dans la littérature pour le GaAs et le GaBi sont tout d'abord mentionnés.

Le tableau 2.3 donne un sommaire de plusieurs simulations *DFT-GGA* de GaAs ainsi que des paramètres clés de celles-ci. Le paramètre de maille a_{GaAs} obtenu par ces simulations est également comparé à la valeur expérimentale généralement acceptée de 5.65325 Å. L'équivalent pour les simulations *DFT* sur le GaBi est donné au tableau 2.4. Notons qu'en général, la fonctionnelle *GGA* a tendance à surestimer le paramètre de maille. Le paramètre de maille du GaAs et du GaBi est surestimé d'environ 2 % pour les simulations résumées aux tableaux 2.3 et 2.4.

Tableau 2.3 Sommaire des paramètres de simulations *DFT* et de la constante de maille obtenue pour le GaAs.

Auteurs	Nombre d'atomes	Maillage k	Fonctionnelle	Pseudo-potentiel	Distribution	Critère de relaxation	Paramètre de maille [Å]	Écart [%]
Vurgaftman [3] [†]	-	-	-	-	-	-	5.65325 (300 K)	-
Vurgaftman [3] [†]	-	-	-	-	-	-	5.64161 (0 K)	-
Madouri [50]	8 ^{††}	43 - Monkhorst & Pack	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	N/D	5.764	+ 2.17
Abdiche [6]	8 ^{††}	10	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie	5.75	+ 1.92
Reshak [7]	8 ^{††}	35	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie	5.75 (sans couplage SO)	+ 1.92
Menezla [51]	N/D	56	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie ^{††}	5.75 (avec couplage SO)	+ 1.92
							5.754	+ 1.99

[†]: Valeurs expérimentales

^{††}: Ces valeurs sont supposées de la lecture des articles, mais ne sont pas explicitées.

Tableau 2.4 Sommaire des paramètres de simulations *DFT* et de la constante de maille obtenue pour le GaBi.

Auteurs	Nombre d'atomes	Maillage k	Fonctionnelle	Pseudo-potentiel	Distribution	Critère de relaxation	Paramètre de maille [Å]	Écart [%]
Tixier [2] [†]	-	-	-	-	-	-	6.33 (300 K)	-
Ferhat [52]	N/D	55 - Monkhorst and Pack	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie	6.47	+ 2.21
Madouri [50]	8	43 - Monkhorst and Pack	GGA	-	-	N/D	6.442	+ 1.77
Abdiche[6]	8	10	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie	6.46	+ 2.05
Reshak [7]	8	35	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie	6.45 (sans couplage SO)	+ 1.90
							6.52 (avec couplage SO)	+ 3.00
Menezla [51]	N/D	56	GGA	FP-LAPW	WIEN2k	Énergie	6.465	+ 2.13

[†]: Valeur expérimentale acceptée dans la littérature. Extrapolation à une concentration de 100 % à partir d'échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x de x_{max} = 3.1 % en appliquant la règle de Vegard.

Quelques études théoriques se sont penchées sur la variation du paramètre de maille relaxé et l'énergie de la bande interdite pour l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. En remplaçant certains atomes d'arsenic par des atomes de bismuth dans leur maille, Madouri [50], Abdiche [6], Reshak [7] et Menezla [51] ont simulé par *DFT-GGA* le paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour des concentrations de bismuth allant de 0 à 100 % par incrément de 25 %. Une représentation des résultats de Abdiche *et al.* est donnée à la figure 2.16. Leurs résultats montrent que l'évolution du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la concentration x de bismuth dans la couche n'est non pas linéaire, mais plutôt représentée par la relation,

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x} = x \cdot a_{\text{GaBi}} + (1 - x) \cdot a_{\text{GaAs}} - x \cdot (1 - x) \cdot b. \quad (2.1)$$

Une superposition des résultats de l'évolution du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par simulations *DFT* de tous les auteurs mentionnés est effectuée à la figure 2.17. Ces résultats ont été normalisés pour les paramètres de maille expérimentaux acceptés du GaAs et du GaBi, soit 5.65325 Å [3] et 6.33 Å [2], afin de mieux pouvoir les comparer entre eux. Les coefficients de non-linéarité b obtenus par ces simulations sont donnés au tableau 2.5. Ce comportement non linéaire est en opposition avec tous les résultats expérimentaux présents dans la littérature [2, 27, 56, 57]. Les variations expérimentales du paramètre de maille en fonction de la concentration de bismuth dans les échantillons ne correspondent pas à celles des résultats théoriques pour des concentrations de bismuth $x \leq 0.2$. Les deux principales explications possibles pour justifier l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux sont que les échantillons expérimentaux analysés contiennent des défauts réduisant la variation du paramètre de maille ou que les simulations théoriques effectuées ne modélisent pas convenablement l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. L'absence d'analyses spécifiques sur la qualité cristalline et les sites d'incorporations des atomes du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ainsi que l'absence de croissances de GaBi rendent difficile la détermination des propriétés réelles de cet alliage.

Outre la présence de défauts ponctuels, un autre facteur influençant les propriétés structurales et optiques des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est la distribution aléatoire ou préférentielle des atomes dans la couche. En se basant sur les énergies de formation, Punkkinen *et al.* [77] ont montré que le bismuth n'avait pas tendance à se regrouper dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, sauf si des lacunes de gallium sont présentes. De plus, selon leurs simulations *DFT* avec une fonctionnelle *LDA*, l'énergie de formation d'un atome de Bi interstitiel autour d'atomes de Ga est d'environ 6 eV, ce qui est très élevé. El-Mellouhi *et al.* [78] ont simulé par *DFT-LDA* des lacunes d'arsenic et de gallium dans le GaAs, mais ont focalisé leurs travaux sur l'impact de la charge de ces défauts et la structure de bande en résultant.

Tel que mentionné auparavant, Staab *et al.* ont travaillé sur des simulations de liaisons fortes

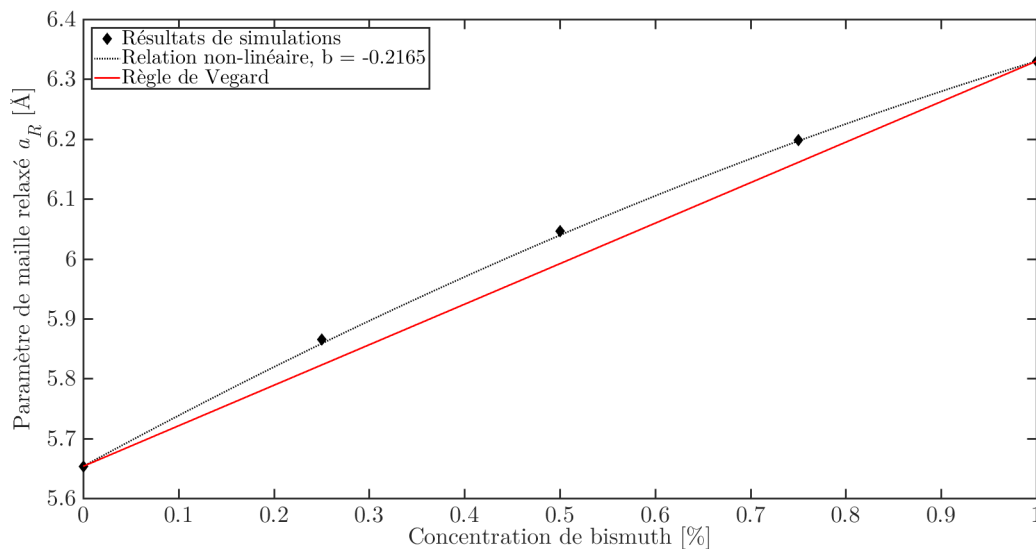


Figure 2.16 Représentation des résultats des simulations *DFT-GGA* de Abdiche et *al.* [6] et de la relation non linéaire qu'ils obtiennent pour la variation du paramètre de maille relaxé du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la fraction x de bismuth. La règle de Vegard pour le paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est tracée aux fins de comparaison.

Tableau 2.5 Paramètres de *bowing* b des différentes simulations théoriques pour l'évolution du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la concentration x de bismuth.

Auteur	b [Å]
Madouri2008 - [50]	-0.378
Abdiche2010 - [6]	-0.2165
Reshak2012 - [7]	-1.00 avec couplage spin-orbite -0.93 sans couplage spin-orbite
Menezla2015 - [51]	-0.1354

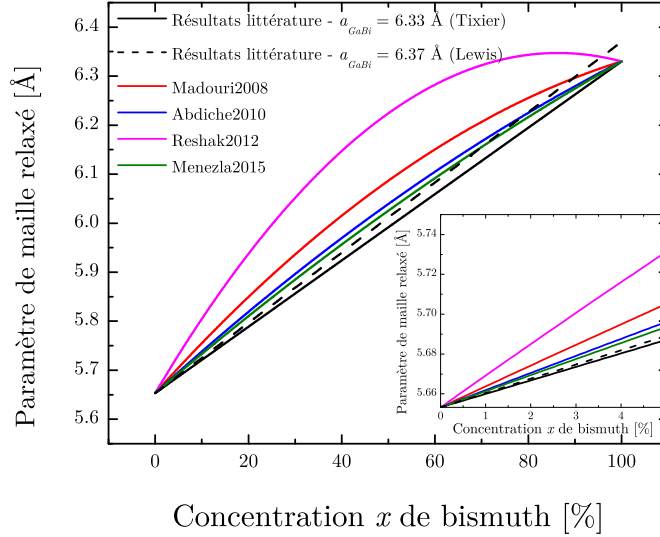


Figure 2.17 Superposition du comportement du paramètre de maille relaxé de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de la concentration x de bismuth dans la couche selon différentes simulations théoriques. Les résultats théoriques ont été normalisés de manière à avoir les paramètres de maille $a_{\text{GaAs}} = 5.65325 \text{ \AA}$ et $a_{\text{GaBi}} = 6.33 \text{ \AA}$. Le graphe en encadré est une vue magnifiée de la région entre une concentration de bismuth de 0 % et 5 %. Les résultats des simulations théoriques sont tirés de [50] pour Madouri2008, [6] pour Abdiche2010, [7] pour Reshak2012 et [51] pour Menezla2015 et ont été normalisés par rapport aux paramètres de maille expérimentaux acceptés du GaAs (5.65325 \AA [3]) et du GaBi (6.33 \AA [2]). Les résultats expérimentaux sont tirés de [2] pour Tixier et [27] pour Lewis.

basées sur une fonctionnelle de densité (*density-functional based tight-binding method*) pour lesquelles des défauts ponctuels d'antisites As_{Ga} ont été insérés dans une matrice de GaAs. En plus des résultats sur les antisites As_{Ga} , il ont également simulé des atomes d'arsenic sur des sites interstitiels partagés selon quelques configurations. Les positions atomiques de leurs simulations relaxées sont présentées à la figure 2.18. Dans les cas des sites interstitiels partagés, les atomes plus proches voisins et seconds plus proches voisins sont visiblement déplacés. Pour un antisite As_{Ga} , le déplacement dans le canal $\langle 110 \rangle$ des atomes d'arsenic plus proches voisins est de 29.3 et 18.3 pm. Pour les sites interstitiels partagés, les déplacements sont largement supérieurs, allant de 39 à 118 pm pour une valeur moyenne de 86 pm [39].

L'étude théorique effectuée par Staab et *al.* [39] combine l'impact sur les plus proches voisins et sur le paramètre de maille global de défauts ponctuels à base d'arsenic dans le GaAs. De telles simulations combinant ces deux impacts ne sont pas disponibles pour plusieurs

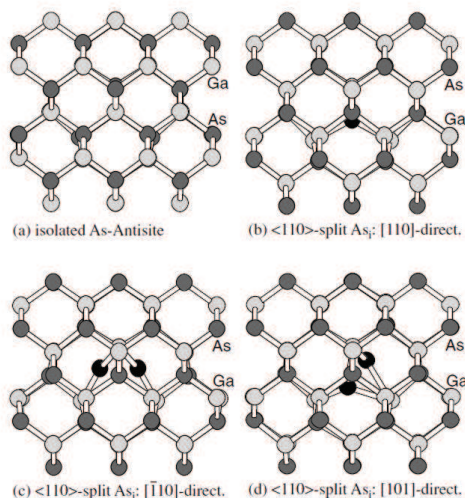


Figure 2.18 Vues selon $[1\ 1\ 0]$ des positions atomiques de systèmes entièrement relaxés pour différents défauts dans le GaAs. Les atomes de gallium sont en gris pâle tandis que les atomes d'arsenic sont en gris foncé. Les atomes d'arsenic interstitiels sont en noir tandis que l'antisite d'arsenic à la figure a) est situé derrière l'atome de gallium au centre. a) Antisite As_{Ga} , b) interstitiel partagé selon $[1\ 1\ 0]$, c) interstitiel partagé selon $[\bar{1}\ 1\ 0]$ et d) interstitiel partagé selon $[1\ 0\ 1]$. Tiré de [39].

autres défauts ponctuels dans le GaAs. Certaines traitent seulement un des deux impacts, et la comparaison de différentes études théoriques entre elles devient rapidement complexe. La simulation par *DFT* de défauts ponctuels les plus attendus pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ afin d'étudier, au sein d'une même étude, la variation du paramètre de maille et de la distance entre les plus proches voisins serait donc un ajout permettant de mieux comprendre et analyser les propriétés du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Le tenseur de rigidité élastique d'un système est un autre paramètre évaluable, entre autres, par des simulations *DFT*. Les coefficients C_{11} et C_{12} de ce tenseur permettent d'obtenir le ratio de Poisson ν représentant la capacité d'un matériau à se déformer sous l'effet de contraintes. Lors de l'analyse de courbes XRD, le ratio de Poisson du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est approximé par celui du GaAs. La détermination des coefficients du tenseur de rigidité élastique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et du GaBi permettrait d'évaluer l'erreur induite par cette approximation et de vérifier si le ratio de Poisson du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ respecte une relation linéaire entre celui du GaAs et du GaBi.

Le ratio de Poisson théorique du GaBi varie fortement dans la littérature, allant de 0.2562 [52] à 0.3629 [51]. Des valeurs intermédiaires sont également trouvées [79]. Le tableau 2.6 résume les différentes valeurs des composantes du tenseur élastique et du ratio de Poisson en

découlant pour des simulations publiées dans la littérature.

L'ajout de termes de perturbations est possible lors de simulations en *DFPT* (*Density Functional Perturbation Theory*). De telles simulations permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur les systèmes comme leurs fréquences de vibration. L'obtention de fréquences de vibration phononiques pour le GaAs et le GaBi permet de prédire où certaines transitions devraient être observées en spectroscopie Raman tandis que les fréquences phononiques prévues pour un système de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ permettraient d'évaluer le déplacement de modes dû à l'alliage de bismuth dans la couche.

Selon Shahri *et al.* [82], les modes LO et TO du GaBi se situent à 172.64 et 170.76 cm^{-1} respectivement. Giannozzi *et al.* [83] ont été les premiers à tracer la courbe de dispersion phononique du GaAs en utilisant des simulations DFPT. Cette courbe est présentée à la figure 2.19 et montre qu'il est possible de bien reproduire les résultats expérimentaux. La fréquence des modes LO et TO du GaAs qu'ils obtiennent sont de 291 et 271 cm^{-1} respectivement [83], ce qui concorde bien avec les valeurs expérimentales de 292 et 269 cm^{-1} [84].

Les objectifs visés par les simulations théoriques *DFT* effectuées au cours de ce projet visent à combler les lacunes dans la littérature en ce qui a trait une étude reliant l'impact global sur le paramètre de maille et l'impact local sur le déplacement des plus proches voisins par l'incorporation de défauts ponctuels dans le GaAs. Les défauts ponctuels étudiés correspondent à ceux qui devraient être les plus fréquents dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, comme le Bi_{As} , l'antisite As_{Ga} , des lacunes d'arsenic As_v et des atomes de bismuth interstitiels Bi_i . Ces résultats permettront de quantifier l'impact de différents défauts sur des spectres XRD et RBS, rendant leur analyse plus complète.

Les simulations par *DFPT* ont quant à elles pour but d'évaluer les coefficients du tenseur élastique et les fréquences de vibration Raman des systèmes. De tels résultats permettront

Tableau 2.6 Coefficients du tenseur élastique et ratios de Poisson ν obtenus par simulations DFP pour le GaAs et le GaBi.

Auteur	Système	C_{11} [GPA]	C_{12} [GPA]	C_{44} [GPA]	ν
Beya-Wakati - [80]	GaAs	113.3	50.8	56.8	0.3096
Bateman [†] - [81]	GaAs	118.8	53.8	59.4	0.3117
Menezla - [51]	GaBi	64.124	22.6	45.634	0.2606
Ferhat - [52]	GaBi	81.6	28.1	59.7	0.2562
Wang - [79]	GaBi	73.0	32.7	36.3	0.3094

[†] : Résultats expérimentaux.

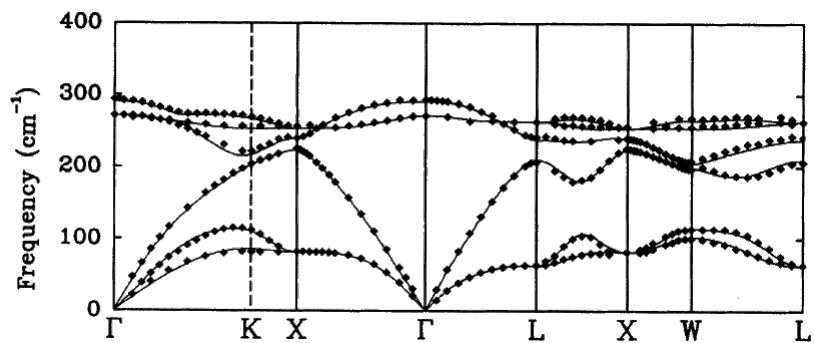


Figure 2.19 Courbe de dispersion des phonons simulée par DFPT. Les losanges représentent des résultats expérimentaux. Tiré de [83].

d'évaluer l'impact de certaines hypothèses effectuées lors de l'analyse de spectres XRD et donneront des comparatifs pour l'analyse de spectres Raman.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET PARAMÈTRES DES SIMULATIONS THÉORIQUES

La croissance des échantillons au cours de ce projet a été effectuée par épitaxie par jets moléculaires. Le système et ses différentes composantes sont détaillés dans ce chapitre. Une description des substrats utilisés et de la méthodologie suivie pour les nettoyer est également présentée. Une explication du montage et des paramètres d'acquisition des différentes méthodes de caractérisation ayant été mises à contribution pour obtenir une compréhension globale de la qualité cristalline et des propriétés des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est aussi produite. Les paramètres des simulations théoriques effectuées au cours de ce projet ainsi que les tests de convergence à la base du choix de ces paramètres seront abordés.

3.1 Épitaxie par jets moléculaires

Le système d'épitaxie par jets moléculaires (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*) utilisé pour les croissances est le modèle SY 082 Dual-MBE de la compagnie Createc. Ce modèle possède un sas d'entrée donnant accès à une chambre de transfert, celle-ci donnant à son tour accès à deux chambres de croissance permettant la croissance de différentes classes de semi-conducteurs (*e.g.* III-V et II-VI) ou bien de semi-conducteurs et de métaux tout en limitant le risque de contamination croisée entre les différents éléments utilisés. La figure 3.1 schématise une vue du haut de l'appareil dans son ensemble.

Le sas d'entrée est pompé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire HiPace® 300 de Pfeiffer Vacuum offrant une vitesse de pompage sur le N_2 de 220 l/s, permettant ainsi une pression de base de 2.5×10^{-8} mbar. Toutes les pompes turbomoléculaires du système sont pompées en amont par des pompes mécaniques. Un système de chauffage permet une première étape de désorption de l'eau des échantillons avant de les faire progresser dans la chambre de transfert.

La chambre de transfert agit comme zone tampon entre le sas d'entrée et les deux chambres de croissance et permet de chauffer les échantillons à une température de 300 °C pour continuer le processus de désorption de l'eau présente à la surface des échantillons. Cette chambre est pompée par une pompe ionique TiTan™ Ion Pump 500T de la compagnie Gamma Vacuum et permet une pression de base d'environ 5×10^{-10} mbar.

Une pompe turbomoléculaire (TMU 521 P de Pfeiffer Vacuum) et une pompe ionique équipée d'une pompe à sublimation de titane (TiTan™ Ion Pump 500T de Gamma Vacuum) sont installées sur la chambre de croissance et permettent une pression de base de 1×10^{-10} mbar.

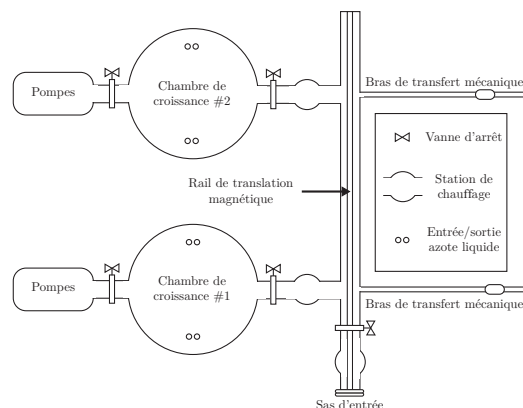


Figure 3.1 Schématisation d'une vue du haut des différentes chambres et équipements présents sur le MBE.

Une boucle fermée de circulation d'azote liquide refroidit les parois de la chambre de croissance pour qu'elles agissent comme un piège cryogénique et diminuent la pression ambiante lors des croissances. La pression dans la chambre de croissance lorsque la boucle fermée d'azote liquide est activée et que les cellules d'effusion sont maintenues à leur température hors croissance est de l'ordre de 1×10^{-11} mbar. Lorsque les cellules d'arsenic, de gallium et de bismuth sont chauffées à leur température de croissance, la pression de base s'approche de 1×10^{-7} mbar et est principalement due à la cellule d'arsenic.

La chambre de croissance est équipée de cellules d'effusion de type Knudsen de capacités variables et possédant des systèmes de chauffage allant d'une à trois zones. Toutes les cellules ont une zone de chauffage à la base du creuset en tant que tel tandis que certaines ont

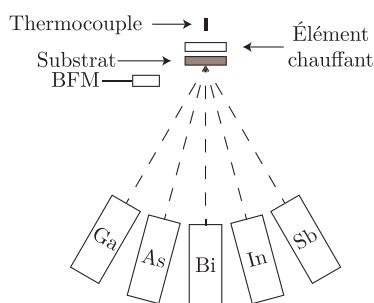


Figure 3.2 Schématisation de la position relative de différentes pièces de la chambre de croissance.

une lèvre chaude pouvant chauffer le haut du creuset et ainsi éviter une condensation à cet endroit. La dernière option de chauffage des creusets concerne un étage de dissociation, communément appelé *cracker*, permettant la réduction en plus petits composés des espèces quittant le creuset par le biais de collisions multiples sur des parois chauffées. Les cinq cellules d'effusion dans la chambre de croissance contiennent du gallium (niveau de pureté de 7N), de l'arsenic (7N5), du bismuth (6N), de l'indium (6N) et de l'antimoine (7N). Le tableau 3.1 liste les informations pertinentes sur les creusets installés sur la chambre de croissance. Les cellules d'antimoine et d'indium ne sont jamais chauffées plus haut que leur température hors croissance et leur obturateur est en position fermée. La dernière colonne indique sous quelle forme les éléments quittent leur cellule d'effusion en fonction de la température du creuset lors de la croissance. Une justification des espèces quittant les cellules d'effusion est faite à l'annexe A. Pour les croissances de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ effectuées au cours de ce projet, le gallium est fourni sous forme de monomères Ga, l'arsenic sous forme de tétramères As_4 alors que le bismuth correspond à des monomères Bi et des dimères Bi_2 en proportion similaires.

Tableau 3.1 Paramètres des cellules d'effusion de la chambre de croissance

Élément	Zones de chauffage	Température hors-croissance [°C]	Température approximative lors de la croissance [°C]	Forme de l'élément à la sortie
Gallium	EC + HL	250/250	880/880	Ga
Arsenic	EC + HL + CR	200/200/200	310/410/460	As_4
Bismuth	EC	200	395	Bi & Bi_2
Antimoine	EC + HL + CR	250/250/250	-/-/-	-
Indium	EC + HL	250/250	-/-	-

EC: Cellule d'effusion (*Effusion Cell*) HL: Lèvre chaude (*Hot Lip*)
 CR: Étage de dissociation (*Cracker*)

Des obturateurs présents à la sortie de chaque cellule d'effusion permettent d'interrompre les flux atomiques des éléments lors d'une croissance avec un temps de réponse de quelques dizaines de millisecondes. Les cellules d'arsenic et d'antimoine sont également équipées d'une valve motorisée permettant de contrôler le flux quittant la cellule, offrant ainsi un contrôle plus raffiné entre les extrêmes de 0% ou 100% des obturateurs. Les températures des creusets dans les cellules d'effusion sont contrôlées par ordinateur par le biais de contrôleurs PID de modèles Eurotherm 2404 ou 2408 de la compagnie Schneider Electric et offrent une résolution inférieure à 1 °C sur les températures affichées.

La pression de flux des éléments lors des croissances est déterminée à l'aide d'une jauge à flux de faisceau d'ions (*Beam Flux Monitor* - BFM) rétractable permettant sa translation près du porte-échantillon. La pression relative des éléments lors d'une croissance étant par-

ticulièrement critique pour la dynamique de croissance et pour pouvoir comparer différentes croissances entre elles et les reproduire, une calibration a été effectuée avant chaque journée de croissance. Une incertitude de $\pm 3 \%$ est associée à la lecture électronique de l'appareil. D'un autre côté, l'affichage de la pression étant donnée sous la forme de, par exemple, 4.7×10^{-8} mbar, une incertitude d'arrondissement de $\pm 0.05 \times 10^{-8}$ mbar est présente. Le schéma à la figure 3.2 donne la position relative de l'emplacement des cellules d'effusion, du BFM, du substrat et du thermocouple donnant la température de ce substrat. À noter que le BFM ne se rend pas jusqu'au substrat, donc il se pourrait que le ratio des pressions données par cette jauge ne soit pas égal au ratio des pressions à la surface du substrat. Le BFM a toujours été positionné au même endroit lors de la calibration du flux des cellules d'effusion.

3.1.1 Préparation des substrats à la croissance

Les croissances ont été effectuées sur des substrats de SI-GaAs (*Semi-Insulating*) non dopés d'une épaisseur de 500 μm . Le tableau 3.2 donne les paramètres pertinents des substrats utilisés.

Tableau 3.2 Informations sur les substrats utilisés pour la croissance d'échantillons

Paramètre	Valeur
Compagnie	AXT, Inc.
Type	GaAs
Prodécé	VGF (<i>Vertical Gradient Freeze</i>)
Dopage	Semi-Insulating, non dopé
Grade	Prime, Epi-Ready
Diamètre	50.8 ± 0.5 mm
Surface	(0 0 1)
Épaisseur	500 ± 25 μm
Résistivité	$> 1 \times 10^7$ ohm·cm

Le processus de préparation des substrats précédant une croissance débute par le clivage des substrats en quatre morceaux de même taille afin qu'ils puissent éventuellement être insérés dans un porte-échantillon. Une fois clivés, les substrats sont rincés dans de l'acétone et de l'isopropanol pendant 5 minutes chacun. Par la suite, les échantillons sont rincés dans de l'eau désionisée (DI) puis subissent une attaque chimique de 10 minutes à l'acide chlorhydrique (HCl). Une fois l'attaque chimique terminée, les substrats sont rincés une première fois dans un bécher d'eau DI avant d'être déplacés dans un second bécher d'eau DI pour subir un lavage à l'eau DI plus intensif. Les substrats sont par la suite séchés à l'aide d'un jet d'azote, insérés dans un porte-échantillon et montés sur le chariot dans le sas d'entrée du MBE.

La partie sous vide du traitement implique tout d'abord de chauffer les échantillons pendant 10 minutes dans le sas d'entrée. La température des échantillons lors de ce chauffage n'est pas parfaitement connue, mais est estimée entre 100 et 150 °C. Le contrôle précis de cette température n'est pas critique vu que le but de cette première étape de chauffage est simplement d'effectuer une première désorption de l'eau présente sur les échantillons et ainsi aider à maintenir la qualité de vide dans la chambre de transfert. Le chariot contenant les échantillons est par la suite déplacé dans la chambre de transfert.

Le traitement des substrats dans la chambre de transfert consiste en un chauffage des échantillons à 300 °C pendant une heure. Un porte-échantillon individuel est déplacé vers le bloc de chauffage à l'aide d'un bras de transfert. Une fois en place, la température est augmentée (et diminuée) à un taux de 10 °C par minute afin de ne pas imposer un choc thermique trop important aux substrats. Les échantillons sont déplacés vers la chambre de croissance lorsqu'ils atteignent une température inférieure ou égale à 70 °C. Différents tests ont été effectués à différentes étapes de ce processus, et il a été confirmé que ces manipulations laissent la surface des échantillons inchangée du point de vue morphologique.

Une fois introduit dans la chambre de croissance, l'échantillon est chauffé jusqu'à 605 °C à un taux de 10 °C par minute pour limiter le choc thermique. Durant cette étape, l'obturateur de la cellule d'arsenic est ouvert lorsque la température atteint 289 °C afin de mettre la chambre en surpression d'arsenic et ainsi compenser tout arsenic désorbant de la surface à cause de l'augmentation de la température du substrat. La pression équivalente du flux d'arsenic est d'environ 3.2×10^{-6} mbar. L'échantillon est maintenu à 605 °C pendant 30 minutes afin de désorber l'oxyde de surface.

3.1.2 Calibration de la température du substrat lors de la croissance

Dû au positionnement relatif du thermocouple et du porte-échantillon par rapport à l'élément chauffant (voir le schéma de la figure 3.2), il est bien connu qu'un écart de plusieurs dizaines de degrés Celsius peut exister dans un MBE entre la température du substrat affichée par le système et sa température réelle [85, 86]. Une calibration de la température du substrat a été effectuée afin de pouvoir compléter de manière contrôlée et reproductible les étapes de croissance du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Cette calibration permet également une comparaison des croissances effectuées avec celles de la littérature. Afin de procéder à cette calibration, un thermocouple de type K a été temporairement inséré dans la chambre de croissance et mis en contact direct avec le porte-échantillon. Les températures mentionnées dans cette thèse sont les températures réelles du substrat avec une précision estimée à ± 5 °C. La qualité du contact thermique entre le porte-échantillon et le substrat est jugée très bonne étant donné

la géométrie du porte-échantillon mais reste dure à estimer et peut avoir un impact majeur sur la calibration en température. Le processus de calibration effectué a également permis de déterminer le temps nécessaire afin que la température du porte-échantillon se stabilise.

3.2 Diffraction des rayons X à haute résolution - HRXRD

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de sonder le paramètre de maille, la relaxation et la qualité structurale des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Ces résultats, en conjonction avec des mesures permettant d'obtenir la concentration relative des atomes de la couche, rendent possible la détermination de la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration et, par exemple, la vérification de la validité de la règle de Vegard pour cet alliage. La règle de Vegard supposant une couche parfaite avec des atomes substitutionnels, la présence de défauts peut être soupçonnée si certaines données expérimentales s'écartent systématiquement des autres.

Les expériences de diffraction des rayons X à haute résolution ont été complétées à l'aide d'un appareil D8 Discover muni de l'option DAVINCI de la compagnie Bruker. Un monochromateur à base de germanium à diffractions quadruples sur les plans (0 2 2) permet un filtrage du faisceau pour ne laisser passer que la raie $K\alpha_1$ du cuivre avec un niveau de chromaticité $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2.3 \times 10^{-5}$ [87]. Une fente de 1.2 mm à la source ainsi qu'une fente de 1 mm au détecteur ont été prises pour toutes les acquisitions. La divergence du faisceau à la sortie du monochromateur est $< 1.2 \times 10^{-4}$ rad. Les acquisitions $\omega - 2\theta$ ont été effectuées avec un détecteur LynxEye en configuration point tandis que le détecteur scintillateur avec l'option *Crystal 1B* résultant en une fenêtre d'acceptance angulaire plus étroite est d'usage lorsque l'espace réciproque autour du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ des échantillons est imagé lors des mesures RSM. La figure 3.3 schématise les différents angles et composantes pertinents lors des mesures de diffraction des rayons X. L'angle ω correspond à l'angle entre le faisceau incident et le porte-échantillon tandis que l'angle 2θ correspond à l'angle entre le faisceau incident et le détecteur. L'angle θ correspond à l'angle entre le faisceau incident et la normale d'un plan (h k l) de l'échantillon. Les paramètres d'acquisition pour les plans sondés sont donnés en annexe à la section B. La précision sur le positionnement des différents moteurs de rotation est de 0.0001° . Certaines données ont été analysées à l'aide de la version 7.7 du logiciel propriétaire LEPTOS de Bruker.

Les acquisitions RSM consistent en un balayage du réseau réciproque des échantillons autour d'un plan (h k l) en effectuant une série de mesures $\omega - 2\theta$. Les temps d'acquisition et les incréments angulaires ont été sélectionnés de manière à pouvoir bien distinguer les pics de diffraction du GaAs et de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

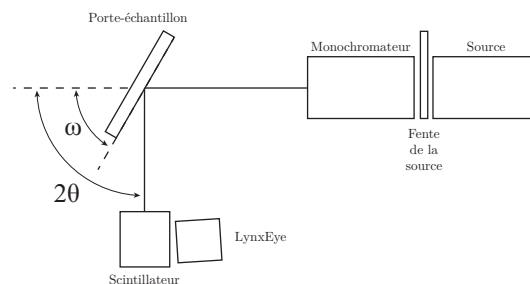


Figure 3.3 Schématisation de l'emplacement des composants principaux du XRD D8 Discover de la compagnie Bruker ainsi que la signification des principaux angles utilisés. Les fentes des détecteurs sont situées à même les détecteurs et leur ouverture est contrôlée par le logiciel d'utilisation de l'appareil.

3.3 Microscopie à force atomique - AFM

La morphologie de surface des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a été évaluée à l'aide de mesures de microscopie à force atomique. L'observation d'îlots potentiellement présents à la surface des échantillons permet de mieux cerner l'impact des paramètres de croissance sur la dynamique de surface et donne des indices sur la qualité cristalline des échantillons.

Les images AFM ont été acquises avec l'appareil Dimension 3100 de la compagnie Digital Instruments (maintenant une propriété de Bruker). La taille des images est de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ et l'appareil a été utilisé en mode tapping avec des pointes de nitrure de silicium garantissant un rayon de courbure de la pointe inférieur à 10 nm. La résolution des images obtenues est de 512 lignes par 512 lignes. La résolution des blocs de translation est de $2\ \mu\text{m}$. La fréquence d'acquisition est d'environ une ligne par seconde. Le calcul de la rugosité de surface des échantillons a été effectué avec la version 6.13 du logiciel propriétaire de la compagnie, NanoScore.

3.4 Microscopie électronique en transmission - TEM

L'épaisseur des couches, la rugosité des interfaces et la présence de dislocations ont été étudiées à l'aide de mesures TEM sur des sections transversales d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Les mesures TEM ont été acquises à l'aide d'un microscope électronique en transmission équipé d'un canon à émission de champ (*FEG-TEM - Field Emission Gun Transmission Electron Microscope*) JEM-2100F de la compagnie Jeol Ltd. par Jean-Philippe Massé du CM² de Polytechnique Montréal. Les mesures ont été acquises en fond clair à un potentiel d'accélération de 200 kV et selon l'axe $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Les échantillons analysés par TEM ont été

préparés à l'aide d'un faisceau d'ions localisés fourni par l'appareil HITACHI FB2000A.

3.5 Rutherford Backscattering Spectroscopy - RBS

La concentration relative et la répartition en fonction de la profondeur des atomes dans la couche ainsi que l'épaisseur de cette dernière ont été obtenues à l'aide de mesures RBS. Les mesures en orientation aléatoire ne sont pas sensibles à la structure cristalline du composé alors que les mesures en canalisation obtenues selon un axe cristallin précis le sont. L'épaisseur et la concentration relative des éléments dans les couches sont obtenues à l'aide de régressions effectuées avec le logiciel SIMNRA [88]. Les spectres angulaires acquis permettent d'évaluer la distribution des différents atomes dans la couche. Les sites d'incorporation des atomes dans la couche ont été sondés à l'aide de spectres angulaires RBS.

Les mesures RBS ont été prises par Martin Chicoine à l'Université de Montréal. L'appareil est un accélérateur tandem Tandetron 1.7 MV de la compagnie High Voltage Engineering Europa B. V. Des mesures en orientation aléatoire et en canalisation ont été prises à l'aide d'ions ${}^4\text{He}^+$ de 2039 keV. La figure 3.4 montre la définition des angles considérés lors d'une acquisition. L'angle α représente l'angle que forme le faisceau d'ions incident avec la normale de l'échantillon tandis que l'angle β représente l'angle que les ions diffusés forment avec la normale de l'échantillon. Cet angle est contrôlé en déplaçant le détecteur PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) du système. La résolution en énergie de la source est de 3 keV et celle du détecteur est de 15 keV.

Les angles α et β valent 7° et 3° respectivement pour les mesures en orientation aléatoire. L'angle θ représente l'angle de diffusion du faisceau incident et vaut $180^\circ - \alpha - \beta = 170^\circ$, d'où le concept de rétrodiffusion. Les échantillons sont en rotation continue lors des mesures en orientation aléatoire afin de minimiser le risque de canalisation.

L'analyse des spectres RBS en orientation aléatoire a été effectuée à l'aide du logiciel SIMNRA 7.0 en accès libre développé par Matej Mayer de l'institut Max-Planck-Institut für Plasma-

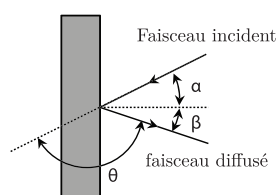


Figure 3.4 Schématisation des angles utilisés lors de mesures RBS.

physik. La simulation des spectres RBS se fait en modifiant les paramètres de calibration énergétique, la composition de la couche ainsi que son épaisseur. L'intensité du faisceau d'ions incidents est également modifiable. Le signal dû au phénomène de *pile-up* a été traité sur tous les systèmes. Le phénomène de *pile-up* survient lorsque deux impulsions provenant de l'échantillon se superposent temporellement dans le détecteur. Le détecteur étant incapable de distinguer deux impulsions distinctes si elles arrivent dans une plage temporelle trop rapprochée, une énergie correspondant à la somme des comptes se superposant est ressentie. Un système de rejet du *pile-up* est installé sur le système, ce qui permet de rejeter les comptes superposés arrivant au détecteur s'ils sont séparés temporellement par une valeur supérieure à une valeur critique, ce qui limite donc le *pile-up* à des plages temporelles beaucoup plus étroites. L'annexe C montre la robustesse et la bonne précision du traitement du *pile-up*. Dans le cas des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, omettre de traiter ce phénomène donne une concentration d'atomes de Bi plus élevée que la réalité, ce qui fausse l'analyse.

Les courbes angulaires consistent en l'acquisition de plusieurs spectres RBS successifs en modifiant l'angle d'incidence des ions avec l'échantillon à analyser autour d'une direction cristalline. Par la suite, le nombre de comptes de chaque atome est intégré pour tous les spectres RBS relevés afin d'obtenir l'évolution du nombre de comptes d'un élément en fonction de l'angle. Il n'est pas possible de distinguer les comptes provenant d'atomes de gallium et d'arsenic dans les spectres RBS étant donné que leur numéro atomique Z est trop similaire, mais il est possible de distinguer le signal de ces deux atomes du signal des atomes de bismuth. Ce faisant, un spectre angulaire pour les atomes de Ga+As et un spectre angulaire pour les atomes de Bi sont obtenus. Ces mesures permettent de détecter avec une grande sensibilité la présence d'atomes interstitiels. Il est également possible d'obtenir des informations sur les déplacements que certains atomes ont subis, mais il est plus difficile de déterminer la présence de défauts ponctuels n'induisant qu'un léger déplacement sur leurs plus proches voisins. La figure 3.5 montre l'allure caractéristique de spectres angulaires RBS pour plusieurs types de défauts ponctuels dans une maille cristalline.

Dans le cas d'un cristal parfait, le signal aux plus petits angles de la figure 3.5a) est initialement élevé étant donné qu'on se rapproche d'une orientation pratiquement aléatoire de l'échantillon (fig. 3.6a)). En augmentant l'angle d'acquisition, on se rapproche progressivement d'un axe de canalisation (fig. 3.6b) à d)) et le signal de la courbe angulaire de la figure 3.5a) diminue progressivement. Le rendement normalisé minimal χ_{min} (soit pour un angle de 0° à la figure 3.5a)) correspond à une orientation parfaite du faisceau d'ions selon un axe de canalisation (fig. 3.6b) à d)). En continuant d'augmenter l'angle d'acquisition, le faisceau se décanalise progressivement de l'axe de canalisation et le signal de la courbe angulaire augmente (montée du signal à la figure 3.5a) pour les angles $> 0^\circ$). Le signal du plateau aux

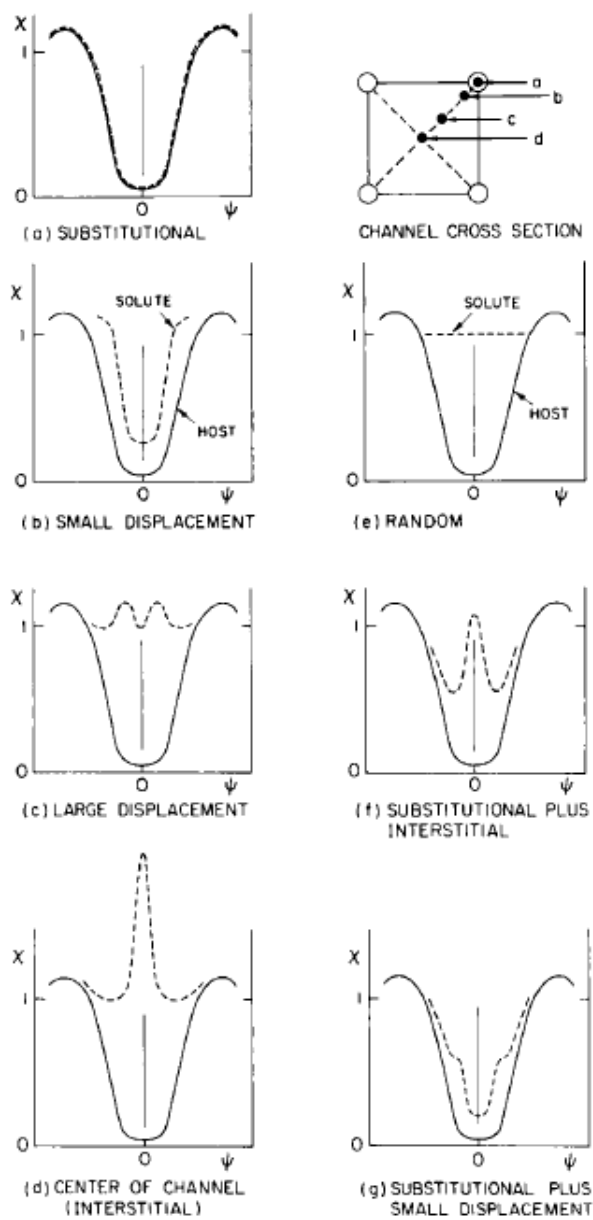


Figure 3.5 Courbes angulaires obtenues de la matrice et des atomes incorporés en fonction des sites d'incorporation. Tiré de [89].

plus grands angles de la figure 3.5a) correspond à un angle entre le faisceau d'ions et l'axe de canalisation pour lequel le cristal a une orientation redevenue aléatoire comme pour la figure 3.6a).

L'acquisition de courbes angulaires selon les directions $[0\ 0\ 1]$ et $[1\ 0\ 1]$ permet d'avoir accès à tous les sites d'incorporation. Un site interstitiel octaédrique pour le bismuth dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ se retrouve derrière une rangée cristalline pour une mesure autour de $[0\ 0\ 1]$ (fig. 3.6b)), mais dans le canal pour une mesure selon $[1\ 0\ 1]$ (fig. 3.6d)), montrant la nécessité de combiner les spectres angulaires selon deux directions cristallines afin d'exposer tous les sites d'incorporation.

Dans le cadre de ce projet, des ions $^4\text{He}^+$ de 2039 keV ont été utilisés pour les mesures angulaires selon la direction cristalline $[0\ 0\ 1]$ tandis que des ions $^4\text{He}^+$ de 2475 keV ont été pris pour les mesures angulaires selon $[0\ 1\ 1]$. Une énergie de faisceau de 2475 keV pour les mesures selon $[0\ 1\ 1]$ permet d'isoler le signal de bismuth du signal du gallium et de l'arsenic étant donné que les mesures selon $[0\ 1\ 1]$ possèdent une épaisseur effective de la couche supérieure à celles des mesures selon $[0\ 0\ 1]$ d'un facteur d'environ $1/\cos(45^\circ)$.

3.6 Spectroscopie Raman

L'environnement local des atomes dans la couche a été analysé à l'aide de la spectroscopie Raman. Le paramètre le plus fréquemment extrait de telles mesures est la fréquence des phonons du système. Cette fréquence est fortement influencée par la structure cristalline, les contraintes du système, ainsi que la distribution des atomes dans la couche, ce qui ajoute de la valeur à la combinaison de mesures Raman avec des mesures XRD et RBS.

Un schéma du montage utilisé est présenté à la figure 3.7. Ce montage permettant de contrôler la polarisation, une attention particulière a été portée à ce qu'elle ne soit pas affectée par les différents miroirs, lames séparatrices, filtres et objectifs utilisés. Le laser utilisé est le modèle Torus 532 de la compagnie Laser Quantum et est utilisé à 100% de sa puissance maximale en sortie, soit environ 100 mW. Il s'agit d'un laser continu de 1064 nm doublé à 532 nm, ce qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 132 nm dans le GaAs. Le faisceau à la sortie du laser possède une divergence inférieure à 0.4 mrad, une stabilité en puissance inférieure à 1 % de déviation par rapport à la valeur quadratique moyenne et une longueur de cohérence supérieure à 100 m. Les différentes pièces optiques sont également optimisées pour fonctionner à cette longueur d'onde.

Le faisceau traverse initialement la zone 1. En modifiant l'orientation de la polarisation du faisceau avec la lame demi-onde, le polariseur agit comme un filtre pour contrôler l'intensité

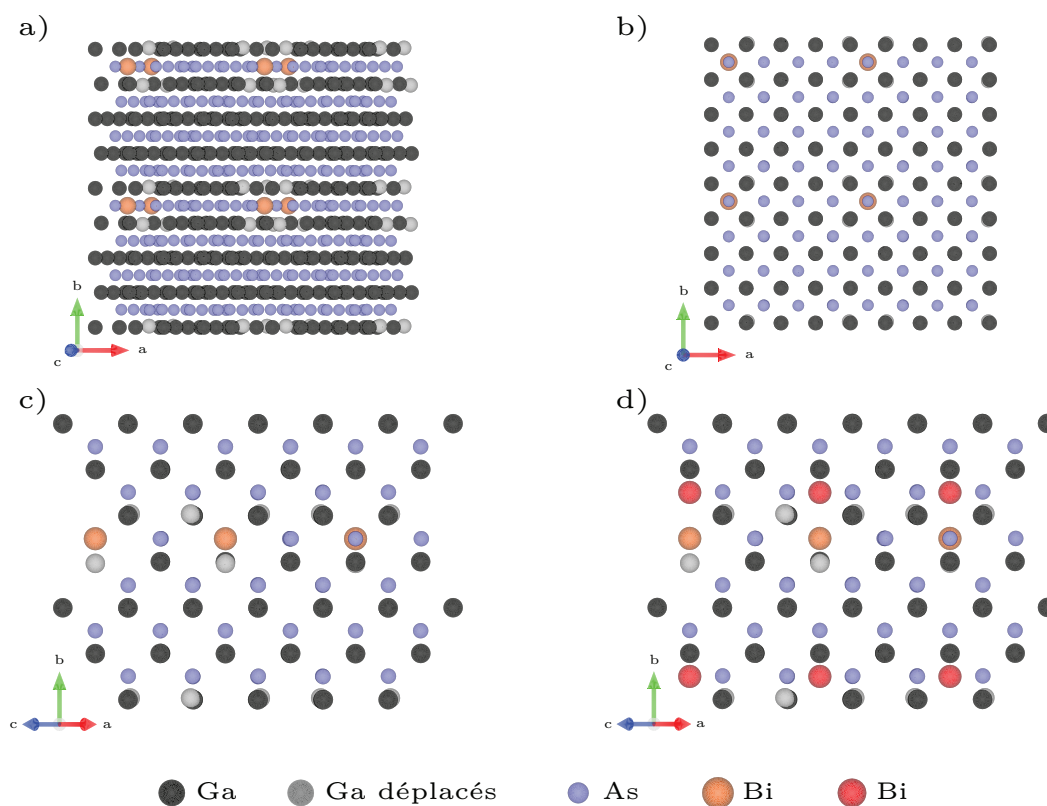


Figure 3.6 Visualisation d'un cristal de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec un atome de Bi substitutionnel à un atome d'arsenic. Les atomes de Ga déplacés correspondent aux plus proches voisins des atomes de Bi substitutionnels. a) Vue selon $[001]$ avec une rotation de 10° selon $[010]$. b) Vue selon $[001]$. c) Vue selon $[101]$. d) Vue selon $[001]$ avec un atome de Bi (atome en rouge) interstitiel sur un site tétraédrique. Images créées avec le logiciel VESTA [90].

étant transmise au reste du montage. Une puissance-mètre rétractable devant l'échantillon permet de déterminer la puissance incidente sur celui-ci. À moins d'avis contraire, cette puissance est de 1 mW. Une fraction de 10% du faisceau est transmise vers la zone 2, tandis que 90% est envoyée dans un bloc de décharge de faisceau (communément appelé *beam dump*). Il est possible de contrôler l'orientation de la polarisation incidente sur l'échantillon avec la lame demi-onde dans la zone 2. Une calibration minutieuse a été faite afin de bien déterminer la correspondance entre la position angulaire de la lame demi-onde et l'alignement de la polarisation sur l'échantillon. À noter qu'un butoir a été placé sur le bloc sur lequel est monté l'échantillon analysé. En appuyant les plans de clivage de ce dernier contre le butoir, l'orientation relative des plans cristallins et de la polarisation du faisceau est contrôlée et reproductible.

Une fois la polarisation incidente sur l'échantillon sélectionnée, le faisceau passe par un objectif 50x à longue distance de travail de la compagnie Olympus. Le faisceau, auparavant collimaté, est maintenant focalisé sur l'échantillon. La taille du faisceau sur l'échantillon est estimée à un cercle de diamètre de 2 μm . L'augmentation maximale en température subie par l'échantillon lors d'une mesure est estimée à 1.6 K par,

$$\Delta T = \frac{P \cdot (1 - R)}{2 \cdot \sqrt{\pi} k_T d}, \quad (3.1)$$

où P représente la puissance à l'échantillon (1 mW), R représente le coefficient de réflexion du GaAs (0.37524 à 532 nm), k_T est la conductivité thermique (52 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ à 300 K) et d est le diamètre du faisceau (2 μm). Bien que l'échantillon soit en réalité du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, le coefficient de réflexion du GaAs a été utilisé. L'impact de ce paramètre est jugé mineur considérant que ΔT va diminuer si le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ réfléchit plus la lumière que le GaAs tandis que la valeur maximale de ΔT , obtenue pour $R = 0$ correspondant à l'entière de la puissance du faisceau étant dissipée dans l'échantillon, est de 2.7 K. La majorité des échantillons analysés possédant de très faibles rugosités de surface, la ségrégation d'atomes de bismuth ou de gallium vers la surface afin de la rendre métallique ne devrait pas être assez prononcée pour avoir un impact significatif sur l'augmentation de la température des échantillons lors des mesures Raman.

L'astuce de la zone 2 provient du fait que peu importe la rotation apportée à la polarisation du faisceau dans la zone 2, le trajet de retour du faisceau subit une rotation inversée. Ainsi, la polarisation du faisceau dévié vers la zone 3 par la lame séparatrice sur le chemin du retour n'a pas été modifiée par rapport à la polarisation du faisceau ayant été fourni par la zone 1. Il devient donc facile d'utiliser le polariseur de la zone 3 pour choisir le type de signal observé. Une polarisation dite directe (croisée) peut être observée en alignant le

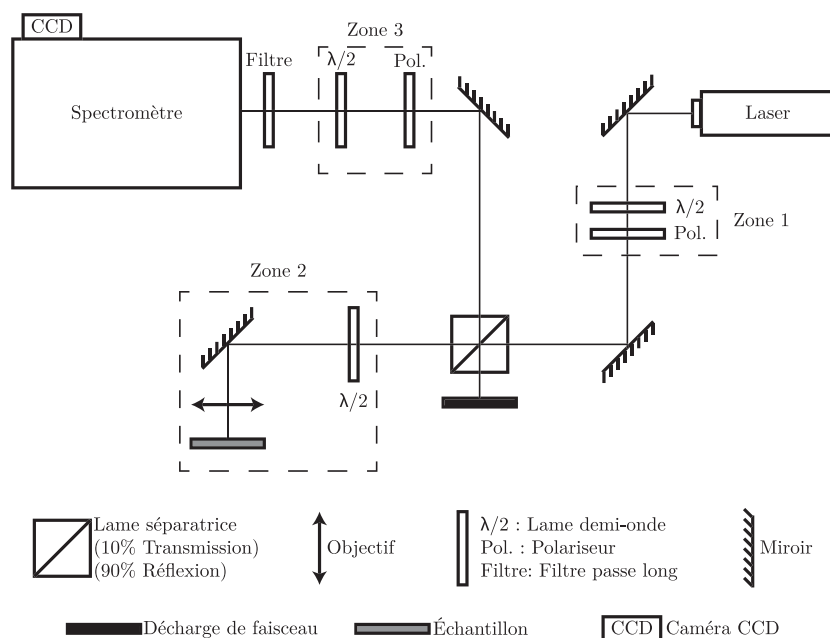


Figure 3.7 Schéma du montage de spectroscopie Raman utilisé.

polariseur de la zone 3 pour qu'il laisse passer une polarisation de faisceau faisant un angle de 0° (90°) avec la polarisation du faisceau fourni par la zone 1. La lame demi-onde de la zone 3 ne sert qu'à tourner la polarisation transmise de manière à l'orienter avec l'axe le plus sensible du spectromètre. Cette lame demi-onde étant placée après le polariseur, elle ne modifie pas le type de mesure choisie, à savoir en polarisation directe ou croisée. Le filtre avant le spectromètre est un filtre passe long ayant pour but de couper le laser afin de ne pas saturer la caméra CCD. Ce filtre bloque également les diffusions Raman anti-Stokes.

Le spectromètre du montage est le modèle iHR 550 de la compagnie Horiba Jobin Yvon. Le réseau de diffraction utilisé possède 1800 traits/mm, soit le réseau disponible offrant la meilleure résolution en fréquence. L'ouverture des fentes d'entrée est de 0.08 mm. La caméra CCD est une Symphony II de Horiba Jobin Yvon. Cette caméra est refroidie à l'azote liquide avant chaque journée de mesure.

La calibration du montage se fait en translatant le bloc sur lequel l'échantillon se situe de manière à venir sonder un substrat de silicium cristallin fixé en place. Une mesure rapide en polarisation directe est effectuée et est utilisée par la suite pour calibrer les mesures faites durant la journée. Le pic Raman LO du silicium est positionné à 520.7 cm^{-1} en considérant une longueur d'onde incidente de 532.0 nm. Une calibration à la lampe de Krypton aurait dû être plus précise, mais il a été trouvé qu'une telle calibration n'était pas reproductible. Un

léger écart sur le positionnement de la lampe, ce qui est inévitable étant donné qu'il faut la positionner dans le trajet optique avant chaque calibration et l'enlever après, se traduit en un mouvement allant jusqu'à 4 cm^{-1} des pics Raman. Ayant besoin d'une résolution inférieure à 1 cm^{-1} , cette option est rejetée.

3.7 Simulations *DFT* et *DFPT*

La variation des paramètres de maille et les déformations locales théoriques induites par la présence de défauts pouvant être présents dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ont été obtenues à l'aide de simulations *DFT*. Ces informations ont été mises à contribution lorsque les sites d'incorporation des atomes ont été sondés afin de pouvoir juger de l'impact relatif de ces défauts sur les différentes mesures sur les échantillons. Les coefficients du tenseur de rigidité élastique et les fréquences de vibrations de systèmes de défauts présents dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ont été obtenus à l'aide de mesures *DFPT*. Ces mesures ont été utiles lors de l'analyse des mesures de spectroscopie Raman.

Les tests de convergence et les simulations présentés dans cette thèse ont été effectués par Patrick Daoust. Le traitement, l'analyse et la discussion des résultats ont été effectués par Patrick Lavoie.

Les simulations en *DFT* utilisent une fonctionnelle *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*) alors que les simulations en *DFPT* utilisent une fonctionnelle *LDA* (*Local Density Approximation*). La version 8 de la distribution ABINIT est utilisée dans les deux cas avec un pseudo-potentiel *PAW* (*Projector Augmented Wave*) de la bibliothèque *JTH* [91] reproduisant l'effet des noyaux atomiques et des électrons de coeur. La convergence des systèmes se fait sur la base de la minimisation des forces internes ressenties par les atomes du système. La variation des forces internes correspondant à un état convergé est 5 fois inférieure à ce qui est recommandé par la banque de données d'ABINIT.

Des simulations en *DFT* avec 2 atomes ont été initialement faites pour le GaAs et le GaBi avec un maillage de points k de $10 \times 10 \times 10$ reproduit 4 fois dans l'espace pour un total de 4000 points. La variation maximale entre la séparation des 2 atomes de ces systèmes est de $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ lorsqu'on passe d'une énergie de coupure E_{cut} de 15 à 20 Hartree, ce qui est largement suffisant pour les modèles à simuler. Une énergie de coupure de 20 Hartree est utilisée pour les simulations en *DFT* avec 64 atomes étant donné que la taille du système n'a pas un impact significatif sur l'énergie de coupure à prendre. Les simulations avec 64 atomes sont tout d'abord effectuées à l'aide d'un maillage de points k de $2 \times 2 \times 2$ et sont ensuite raffinées à l'aide d'un maillage de points k de $4 \times 4 \times 4$, augmentant ainsi la résolution des simulations

dans l'espace réciproque. Des tests ont permis de confirmer que l'utilisation d'un maillage de points k de $6 \times 6 \times 6$ n'affecte pas significativement les résultats de simulations et que le maillage de $4 \times 4 \times 4$ est suffisant.

Les mêmes tests sur des systèmes de 2 atomes ont été faits pour la détermination de l'énergie de coupure E_{cut} des simulations *DFPT*. Une énergie de coupure de 40 Hartree est choisie étant donné que la variation maximale du paramètre de maille entre les simulations avec E_{cut} de 30 et 40 Hartree est de 1×10^{-4} Å. Une conversion permettant de garder la même densité de points k dans le réseau réciproque entre les simulations avec 2 atomes et 16 atomes a été faite, ce qui justifie le maillage de points k de $8 \times 8 \times 6$ utilisé.

Les simulations *DFPT* pour l'obtention des coefficients du tenseur de rigidité élastique et des fréquences Raman des systèmes commencent toutes par la relaxation de la maille initiale, ce qui permet d'obtenir les positions atomiques et les paramètres de maille qui minimisent les forces internes des systèmes, ce qui est notre critère de convergence. Par la suite, des perturbations non linéaires sont induites sur ces états convergés, ce qui permet de calculer les paramètres recherchés. Le calcul des coefficients des tenseurs de rigidités élastiques se fait en effectuant tout d'abord une dérivée de l'énergie par rapport aux vecteurs d'onde k et en effectuant par la suite une dérivée de l'énergie par rapport aux positions atomiques sur ces résultats. Les fréquences Raman sont obtenues à l'aide de perturbations de troisième ordre, soient une dérivée seconde de l'énergie par rapport au champ électrique suivie d'une dérivée première de l'énergie par rapport aux positions atomiques.

Des tests effectués confirment la bonne convergence des propriétés structurales et électroniques pour le GaAs et le GaBi. Les valeurs convergées des propriétés électriques du GaBi sont par contre erronées étant donné la bande interdite directe presque nulle de ce système, phénomène amplifié par l'utilisation d'une fonctionnelle *LDA* ayant tendance à sous-estimer l'énergie de la bande interdite.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS

Tel que nous l'avons indiqué au chapitre 1, l'objectif principal de cette thèse est de comprendre et contrôler l'incorporation d'atomes de bismuth sur des sites substitutionnels dans le GaAs. L'analyse des sites d'incorporation substitutionnels des atomes dans la couche requiert la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de bonne qualité.

Nous détaillons à la section 4.1 la croissance et la caractérisation d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour $0.25 \leq x \leq 5$ %. La qualité cristalline des échantillons est évaluée sur les critères d'une surface plane sans îlots et d'une couche entièrement contrainte, d'une excellente qualité structurale et avec une répartition uniforme des atomes en fonction de la profondeur dans la couche. Une plage de paramètres de croissance ayant permis la croissance des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ respectant ces critères de qualité est également délimitée à cette section.

Nous présentons à la section 4.2 l'impact théorique de défauts ponctuels dans le GaAs sur le paramètre de maille et le déplacement des atomes plus proches voisins de ces défauts. Tel que mentionné à la section 1.1.2, les défauts étudiés correspondent aux défauts pouvant raisonnablement se trouver dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, soit le Bi_{As} , le As_{Ga} , le Bi_{oct} et le As_v .

Une étude détaillée des sites d'incorporation des atomes et de la présence de défauts dans les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est présentée à la section 4.3. Les résultats présentés à la section 4.2 permettent de déterminer une borne supérieure à la présence de certains défauts dans la couche.

4.1 Croissance et caractérisation structurale des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

La croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est complexifiée par la tendance du bismuth à ségréger à la surface. Une diminution de la température du substrat T_{sub} est requise afin d'incorporer les atomes de bismuth dans la couche, mais doit être accompagnée d'une diminution du flux d'arsenic étant donné que l'excès d'arsenic à ces températures n'est plus désorbé et que la création d'antisites As_{Ga} peut avoir lieu. De plus, les températures de substrat permettant une incorporation de bismuth dans le GaAs devraient normalement avoir tendance à favoriser la présence de défauts ponctuels dans les couches. Plusieurs paramètres et phénomènes sont en compétition, et une plage restreinte de paramètres de croissance permet la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de bonne qualité cristalline.

À cet effet, un protocole expérimental visant la croissance reproductible d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de grande qualité cristalline a été établi. Des fractions de bismuth entre 0.25

et 5 % sont visées, ainsi que la croissance d'échantillons à composition fixe pour plusieurs températures de substrat afin d'isoler l'impact de la concentration et de T_{sub} sur la qualité cristalline des échantillons, leurs propriétés et les sites d'incorporation.

La section 4.1.1 confirme que le traitement préalable des échantillons les rend propices à la croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. L'impact du ratio V/III sur la qualité cristalline des échantillons et sur l'incorporation des atomes de bismuth est étudié à la section 4.1.2 tandis que la section 4.1.3 évalue la proportion relative des atomes à la surface d'échantillons avec et sans îlots afin de comprendre la dynamique de croissance des échantillons et de délimiter la plage de paramètres de croissance respectant les critères de haute qualité cristalline imposés. Cette dynamique de croissance ayant été établie, la croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour $0.25 \leq x \leq 5$ % en variant le flux relatif de bismuth durant la croissance est détaillée à la section 4.1.4. La reproductibilité des croissances est confirmée à la section 4.1.5. Bien que les sites d'incorporation n'aient pas encore été sondés à ce point, la section 4.1.6 donne la relation entre le paramètre de maille et la concentration de bismuth des échantillons. La section 4.1.7 fait finalement une synthèse des principaux résultats de cette section.

Le tableau 4.1 donne les paramètres de croissance des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ crûs et différents résultats découlant de leur analyse. Les 4 premières colonnes en particulier identifient les différents échantillons et leurs paramètres de croissance.

4.1.1 Préparation sous vide à la croissance de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

Il est nécessaire de supprimer la couche d'oxyde amorphe à la surface des échantillons et de croître une couche tampon de GaAs par la suite afin d'uniformiser la surface, enfouir ses impuretés et contrôler sa qualité jusqu'au début de la croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. L'élimination de l'oxyde de GaAs, détaillée à la section 3.1.1, est confirmée par la présence des cratères caractéristiques formés à la suite de la suppression thermique de l'oxyde à la figure 4.1b) alors que la figure 4.1a) révèle que chauffer le substrat à une température $T_{sub} = 567$ °C ne permet pas de désorber thermiquement la couche d'oxyde étant donné l'absence des cratères caractéristiques suivant ce procédé.

Pour tous les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, la croissance d'une couche tampon de GaAs de 500 nm d'épais avec un BEPR de 1:8:0 et une température de substrat T_{sub} de 567 °C a été effectuée. La figure 4.1c) montre que la surface s'est uniformisée à la suite de la croissance d'une couche tampon de GaAs et que les cratères causés par l'élimination de l'oxyde de surface ont disparu. La rugosité de la surface est inférieure à celle de l'échantillon avant la suppression de la couche d'oxyde.

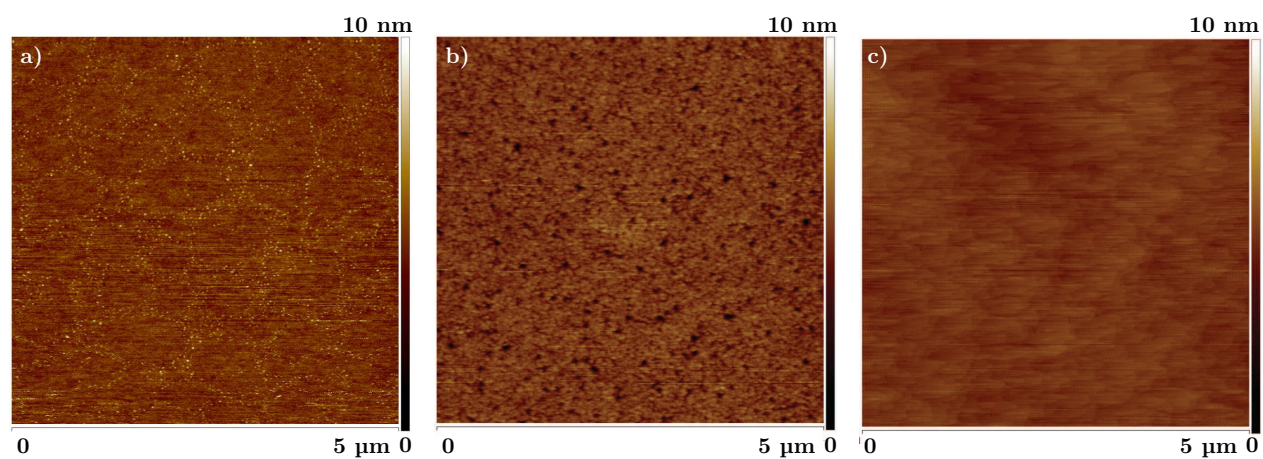


Figure 4.1 Images AFM de la surface de substrats de GaAs après un chauffage de 30 minutes à a) 567 et b) 605 °C. c) Image AFM de la surface après un chauffage de 30 minutes à 605 °C suivi de la croissance d'une couche tampon de GaAs de 500 nm avec un BEPR de 1:8:0. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et la rugosité de surface (RMS) est de a) 0.496, b) 0.593 et c) 0.260 nm.

Tableau 4.1 Paramètres de croissance des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x et propriétés découlant de mesures de diffraction des rayons X (XRD), de cartographie de l'espace réciproque (RSM) par diffraction des rayons X, de spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) et de microscopie à force atomique (AFM).

GaAsBi†	Épaisseur nominale [nm]	T _{sub} [°C] ± 5 °C	BEPR ^{††} Ga:As ₄ :Bi	Oscillations de Pendellösung	a ^{RSM} [Å] ± 0.0006	a _⊥ ^{RSM} [Å] ± 0.0032	a _R ^{RSM} [Å] ± 0.0017	Relaxation RSM [%]	C _{Bi} ^{RBS} [%]	îlots AFM	Rugosité AFM [nm]	Épaisseur XRD [nm]	Épaisseur RBS [nm]
050	150	248	1:4.7:0.026	Oui	5.65325	5.66423	5.65902	-0.017	0.96 ± 0.03	Non	0.348	156 ± 10	152 ± 5
051	300	248	1:3.1:0.026	Oui	5.65325	5.66432	5.65907	-0.035	0.98 ± 0.1	Non	0.269	320 ± 10	327 ± 5
052	300	289	1:3.1:0.026	Oui	5.65325	5.66421	5.65900	-0.037	0.9 ± 0.1	Non	0.288	317 ± 10	329 ± 5
053	300	330	1:3.1:0.026	Oui	5.65384	5.66414	5.65925	9.797	0.94 ± 0.16	Non	0.359	326 ± 10	311 ± 5
054	300	248	1:3.1:0.049	Oui	5.65308	5.67408	5.66411	-1.608	1.8 ± 0.12	Non	0.612	320 ± 10	316 ± 5
055	300	289	1:3.1:0.049	Oui	5.65325	5.67440	5.66436	0.001	1.8 ± 0.12	Non	0.587	316 ± 10	294 ± 5
056	300	330	1:3.1:0.051	Non	5.65440	5.68277	5.66930	7.164	N/D†	Mal nettoyé	13.8	-	-
057	300	248	1:2.4:0.026	Non	5.65406	5.66855	5.66167	9.583	1.14 ± 0.1	Oui	25.8	-	311 ± 5
058	300	289	1:2.4:0.026	Non	5.65407	5.67995	5.66766	5.700	N/D†	Oui	104	-	-
059	300	330	1:2.4:0.026	Non	5.65405	5.67371	5.66438	7.211	N/D†	Oui	103	-	-
060 (052)	300	289	1:3.1:0.026	Oui	5.65325	5.66696	5.66045	-0.020	1.14 ± 0.1	Oui	0.385	310 ± 10	311 ± 5
061	300	248	1:2.4:0.051	Non	5.65348	5.67599	5.66530	1.897	N/D ^{††}	Oui	20.1	-	-
062	300	289	1:2.4:0.051	Non	5.65329	5.67736	5.66593	0.301	N/D ^{††}	Oui	50.8	-	-
063	300	330	1:2.4:0.051	Non	5.65702	5.69729	5.67817	15.136	N/D ^{††}	Oui	123	-	-
064	300	248	1:3.1:0.016	Oui	5.65356	5.65921	5.65653	9.445	0.56 ± 0.06	Ondes	0.898	326 ± 10	351 ± 5
065	300	289	1:3.1:0.016	Oui	5.65343	5.65978	5.65676	5.156	0.58 ± 0.06	-	0.516	331 ± 10	340 ± 5
066	300	330	1:3.1:0.016	Non	5.65345	5.66258	5.65824	3.967	N/A	Oui	117	-	-
067	300	248	1:3.1:0.0067	Oui	5.65337	5.65625	5.65488	7.220	0.29 ± 0.06	Oui	34.9	-	340 ± 15
068	300	289	1:3.1:0.0067	Oui	5.65338	5.65587	5.65469	9.285	0.23 ± 0.04	Ondes	1.41	-	346 ± 5
069	300	330	1:3.1:0.0067	Oui	5.65333	5.65511	5.65427	8.277	-	Oui	28.1	-	-
070 (051)	300	248	1:3.1:0.026	Oui	5.65312	5.66745	5.66065	-1.732	0.94 ± 0.02	Non	0.416	350 ± 10	346 ± 5
071	300	248	1:3.1:0.146	Oui	5.65385	5.71514	5.68604	1.837	5.2 ± 0.02	Non	0.403	354 ± 10	345 ± 5
072	300	289	1:3.1:0.146	Non	5.67177	5.70441	5.68891	51.924	5.0 ± 0.03	Ondes	1.74	-	335 ± 5
073	300	330	1:3.1:0.146	Non	5.65488	5.71693	5.68747	4.765	N/A	Oui	159	-	-
074	300	248	1:3.1:0.297	Non	-	-	-	-	N/A	Ondes	0.448	N/A	N/A
075	300	289	1:3.1:0.297	Non	-	-	-	-	-	Oui	49.1	-	-
076	300	330	1:3.1:0.0121	Oui	5.65326	5.65831	5.65591	0.462	0.24 ± 0.04	Non	0.405	-	357 ± 5
077	300	248	1:3.95:0.0067	Oui	5.65325	5.65722	5.65533	-0.219	0.24 ± 0.04	Non	0.372	348 ± 10	355 ± 5
078	225	289	1:3.2:0.005	Oui	-	-	-	-	-	Ondes	1.50	-	-

†: La croissance des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x a été effectuée en deux périodes distinctes. Bien qu'une attention particulière ait été portée à la calibration des flux avant les croissances, il est toujours plus facile de comparer des croissances entre elles lorsqu'elles ont été effectuées en proximité temporellement. De plus, entre les deux périodes de croissances, un entretien du MBE a eu lieu, ce qui peut induire une certaine incertitude sur les paramètres de croissance et leurs résultats. La calibration du flux d'arsenic lors de la deuxième période de croissances a donné des résultats moins constants que lors de la série initiale, ce qui résulte en une plus grande incertitude sur le flux d'arsenic présent lors de cette série de croissances. Les échantillons GaAsBi 050 à GaAsBi 063 ont été obtenus lors de la première phase de croissances tandis que les échantillons GaAsBi 064 à 078 ont été conçus lors de la deuxième phase.

††: La quantité relative évaporée ou sublimée de chaque élément vers le substrat lors d'une croissance est présentée sous la forme du ratio de la pression de flux équivalents BEPR Ga:As₄:Bi normalisé par rapport à la pression de flux équivalent de Ga. Le taux de croissance étant contrôlé par le flux de gallium, ce dernier a été choisi, sauf mention contraire, pour obtenir une épaisseur nominale de 500 nm en 26 minutes pour la couche tampon de GaAs, soit 3.21 Å/s ou 1.13 MC/s (monocouche par seconde), et de 300 nm en 80 minutes pour le GaAs_{1-x}Bi_x, soit 0.625 Å/s ou 0.22 MC/s. Ces valeurs correspondent à des valeurs typiques selon la littérature. Par convention dans la littérature, la définition d'une monocouche est une couche complète de Ga et une couche complète de As, ce qui donne 1 MC = a/2.

La figure 4.2 montre la nécessité de désorber la couche d'oxyde à la surface des échantillons et de bien calibrer la température de l'appareil. La différence principale entre les paramètres de croissance de ces échantillons est la température du substrat lors de l'étape de suppression de la couche d'oxyde et de la croissance d'une couche tampon de GaAs (voir la légende accompagnant la figure). Contrairement à $T_{sub} = 605$ °C, une température du substrat de 461 °C ne permet pas d'éliminer la couche d'oxyde et des dislocations sont présentes dans les couches crues par la suite. Les paramètres de croissance des couches tampons de GaAs varient également pour ces trois échantillons, mais il reste très probable que la présence de dislocations soit due à l'échec de l'étape de suppression de l'oxyde.

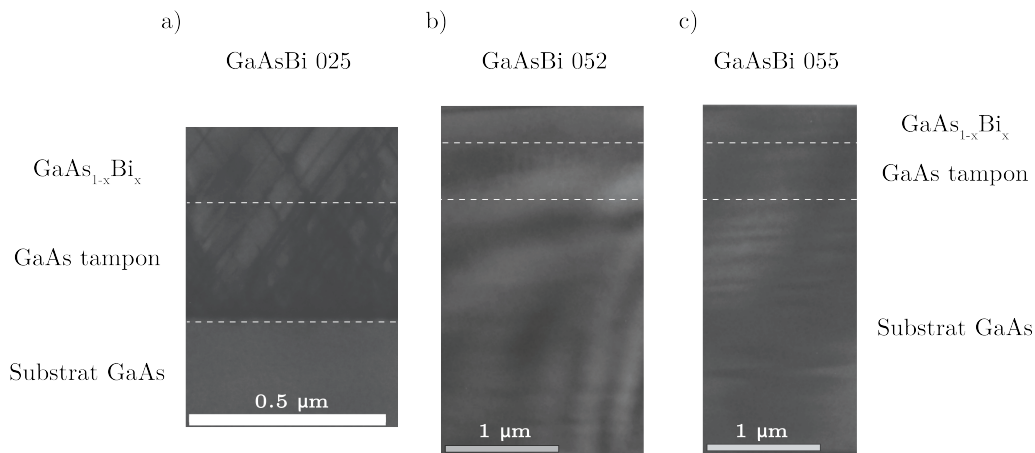


Figure 4.2 a) Image TEM de l'échantillon GaAsBi 025. La température du substrat lors de l'étape de suppression de la couche d'oxyde était de $T_{sub} = 461$ °C et de 437 °C lors de la croissance de la couche tampon de GaAs. Une grande densité de dislocations est présente. b) et c) Image TEM des échantillons GaAsBi 052 et 055 pour lesquels l'étape de suppression d'oxyde est complétée à $T_{sub} = 605$ °C et la croissance de la couche tampon de GaAs est effectuée à $T_{sub} = 567$ °C. Aucune dislocation n'est visible. Les paramètres de croissance couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ (GaAs) sont de a) 1:3.5:0.026 - $T_{sub} = 248$ °C (1:7.6:0 - $T_{sub} = 437$ °C), b) 1:3.1:0.026 - $T_{sub} = 289$ °C (1:8:0 - $T_{sub} = 567$ °C) et c) 1:3.1:0.051 - $T_{sub} = 289$ °C (1:8:0 - $T_{sub} = 567$ °C).

À la suite de la croissance d'une couche tampon de GaAs, la température du substrat est diminuée jusqu'à la température désirée afin de procéder à la croissance d'une couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Dans tous les cas, l'obturateur de la cellule d'arsenic est fermé lorsque la température du substrat atteint 330 °C étant donné qu'une suppression d'arsenic n'est plus nécessaire à cette température. Des mesures AFM ont permis de confirmer que la surface n'est pas affectée par ce choix de température.

4.1.2 Impact du ratio V/III sur la qualité cristalline

Tel que mentionné à la section 2.3, des paramètres de croissance fortement hors équilibre sont requis afin de permettre l'incorporation de bismuth dans la couche. Le ratio V/III des éléments fournis à la surface a un impact critique sur la qualité cristalline et l'incorporation de bismuth. Un ratio trop élevé inhibe l'incorporation des atomes de Bi et peut entraîner l'incorporation d'antisites As_{Ga} alors qu'un ratio trop faible peut mener à la création d'îlots de gallium.

La première série de croissances effectuée visait principalement à sonder l'impact du BEPR Ga:As₄ sur l'incorporation de bismuth et la qualité cristalline des couches à l'aide d'une étude conjointe de la rugosité de surface (AFM), du paramètre de maille de la couche de GaAs_{1-x}Bi_x (XRD) ainsi que de la concentration et de la répartition du bismuth dans la couche (RBS).

Les images AFM des échantillons obtenus pour un BEPR de 1:3.1:0.026 et 1:3.1:0.051, présentées aux figures 4.3g) à l), révèlent de très faibles rugosités de surface se comparant avantageusement avec les résultats de la littérature. Le choix d'un BEPR Ga:As₄ de 1:3.1 permet le maintien d'une croissance plane sur les 300 nm visés. L'augmentation de la rugosité de surface avec la température du substrat pour un BEPR fixe ainsi que pour une augmentation de la pression de flux de bismuth à température fixe pourrait s'expliquer à ce point par une plus grande population de bismuth à la surface, par ségrégation ou ne s'étant pas incorporé dans la couche. L'échantillon GaAsBi 056 présente une surface beaucoup plus rugueuse que les autres échantillons comparés actuellement ainsi que des formes allongées ne correspondant pas à des îlots, ce qui est attribué à un mauvais nettoyage et l'exclu des futures analyses.

Un BEPR Ga:As₄ de 1:2.4 durant la croissance entraîne la création d'îlots, tel que visible à la figure 4.4, et une augmentation des rugosités de surface entre 20 et 125 nm. La taille considérable des îlots ne pouvant être expliquée par la quantité de bismuth fournie à l'échantillon lors de la croissance, des îlots composés majoritairement de gallium est l'hypothèse dominante à ce point. La diminution de la rugosité de surface pour une augmentation du flux de bismuth à température fixe est attribuée à une plus grande concentration de bismuth pouvant agir comme surfactant alors que la température de substrat qui augmente amplifie la mobilité des atomes à la surface et mène à l'augmentation de taille et à la réduction de densité des îlots.

La qualité structurale des échantillons, évaluée à l'aide des résultats de cartographie de l'espace réciproque présentés à la figure 4.6, est également grandement affectée par la diminution du BEPR Ga:As₄ de 1:3.1 à 1:2.4. Les oscillations de Pendellösung présentes pour les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 confirment leur grande qualité cristalline. Ces oscillations

ne peuvent être présentes que si les deux interfaces de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont parallèles et que les dislocations potentiellement présentes dans la couche sont séparées par une distance supérieure à la longueur de cohérence des rayons X. Ces oscillations sont perdues pour tous les échantillons obtenus avec un BEPR $\text{Ga}:\text{As}_4$ de 1:2.4, et les pics de diffraction des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont moins bien définis, montrant une plus grande variation du paramètre de maille de la couche. Pour une pression de flux de bismuth fixe, la séparation entre le pic de diffraction du GaAs et du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ n'est pas constante en fonction de T_{sub} pour les échantillons avec un BEPR $\text{Ga}:\text{As}_4$ de 1:2.4, ce qui n'est pas le cas du BEPR 1:3.1. De plus, doubler le flux de bismuth à température fixe pour les BEPR 1:2.4 ne double pas systématiquement la séparation entre les deux pics de diffraction, ce qui aurait dû être le cas intuitivement pour une concentration de bismuth doublant dans les échantillons.

Finalement, le plateau entre les canaux 490 et 545 de la figure 4.5 pour les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 confirme que l'incorporation des atomes de bismuth sur l'épaisseur de la couche est uniforme, critère de qualité cristalline n'étant pas respecté pour toutes les croissances avec un BEPR 1:2.4:0.026. Les croissances à $T_{sub} = 289$ et 330 °C montrent une concentration de bismuth très importante à la surface des échantillons et diminuant selon la profondeur sondée dans la couche. Les critères de qualité cristalline, respectés pour un ratio de pression de flux équivalents As_4/Ga de 3.1, ne sont plus respectés pour la quasi majorité des échantillons avec un ratio As_4/Ga de 2.4. Les futures croissances ont donc été effectuées pour un ratio As_4/Ga d'au moins 3.1.

Les atomes de bismuth et d'arsenic étant en compétition pour les sites d'incorporation, l'impact d'une augmentation du ratio de pression de flux équivalent d'arsenic à 4.7 a été étudié. Une couche absente d'îlots est visible à la figure 4.7a), la légère augmentation de la rugosité de surface par rapport à la croissance similaire avec un BEPR de 1:3.1:0.026 pouvant être expliquée par une population de bismuth légèrement supérieure à la surface de l'échantillon à cause du flux plus élevé d'arsenic durant la croissance. La cartographie de l'espace réciproque de cet échantillon (figure 4.11), confirme la nature entièrement contrainte de la couche et sa grande qualité structurale par la présence des oscillations de Pendellösung. La position du pic de diffraction du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est comparable à celles des échantillons 051 et 052 possédant un même flux relatif de bismuth, ce qui tend à indiquer une incorporation similaire de bismuth dans la couche malgré l'augmentation du flux d'arsenic lors de la croissance. L'incorporation des atomes de bismuth dans la couche reste uniforme selon la figure 4.8, avec une concentration de 0.96 % similaire aux échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 (moyenne de 0.94 %). Le plateau qui s'étend sur moins de canaux s'explique par l'épaisseur de la couche de 150 nm, contrairement à 300 nm pour les autres échantillons.

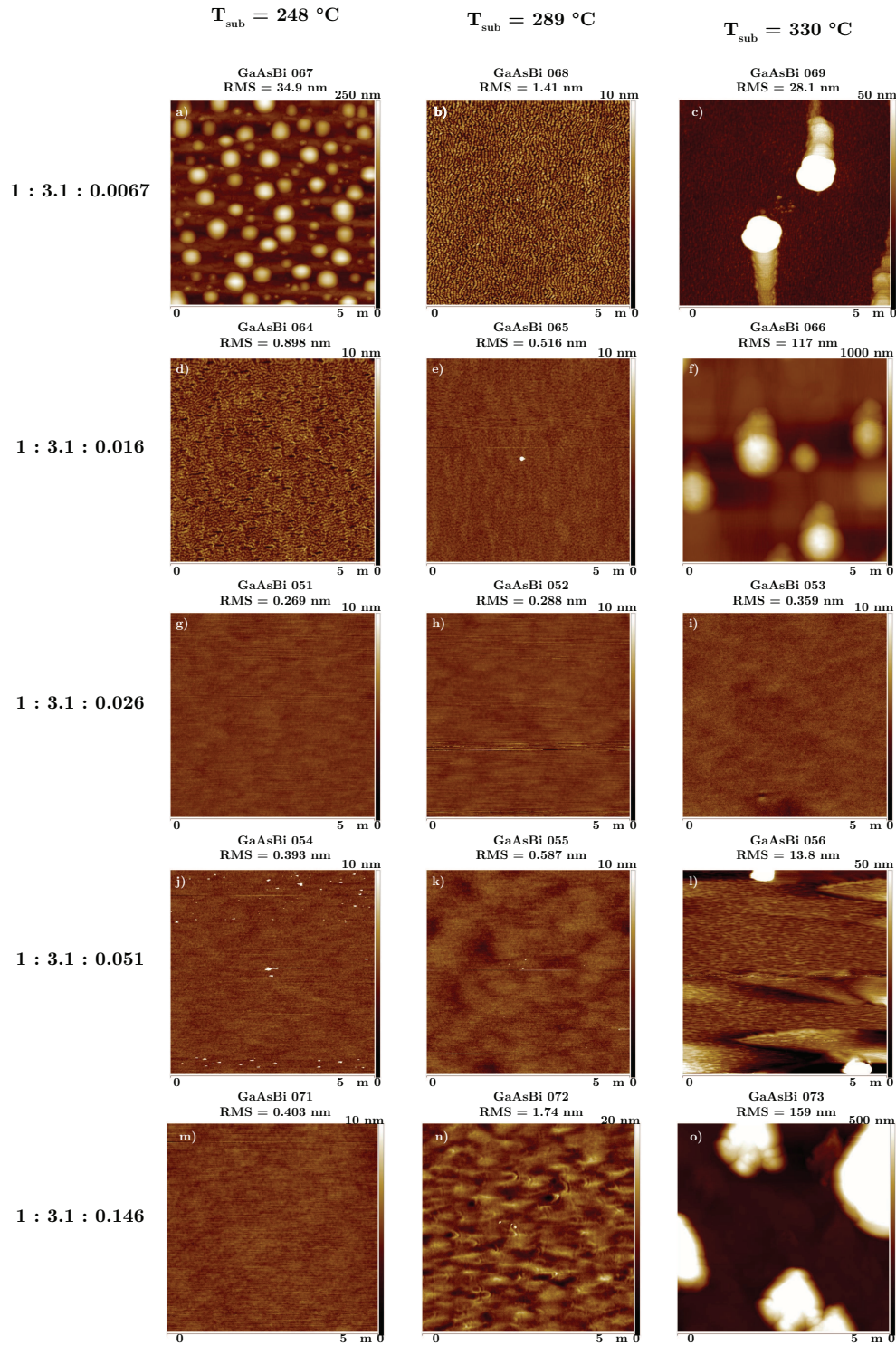


Figure 4.3 Images AFM en mode *tapping* pour les échantillons ayant un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:X. Chaque ligne correspond à une valeur BEPR X distincte tandis que chaque colonne correspond à une température de substrat T_{sub} spécifique. La taille des images est de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ et l'échelle de hauteur ainsi que la rugosité de surface RMS sont spécifiées pour chaque image AFM.

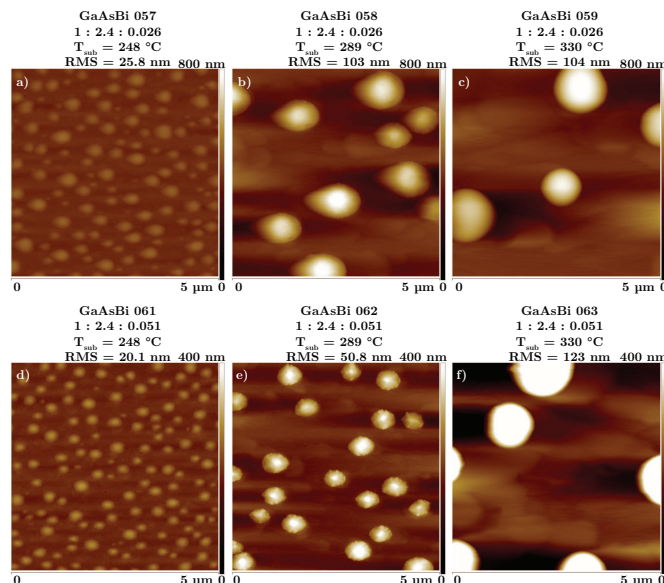


Figure 4.4 Images AFM en mode *tapping* pour les échantillons ayant un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:2.4:X. Les images a), b) et c) correspondent à un ratio BEPR X de 0.026 pour une température du substrat de 248 °C, 289 °C et 330 °C respectivement. Les images d), e) et f) correspondent à un ratio BEPR X de 0.051 pour une température du substrat de 248 °C, 289 °C et 330 °C respectivement. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur ainsi que la rugosité de surface RMS sont spécifiées pour chaque image AFM.

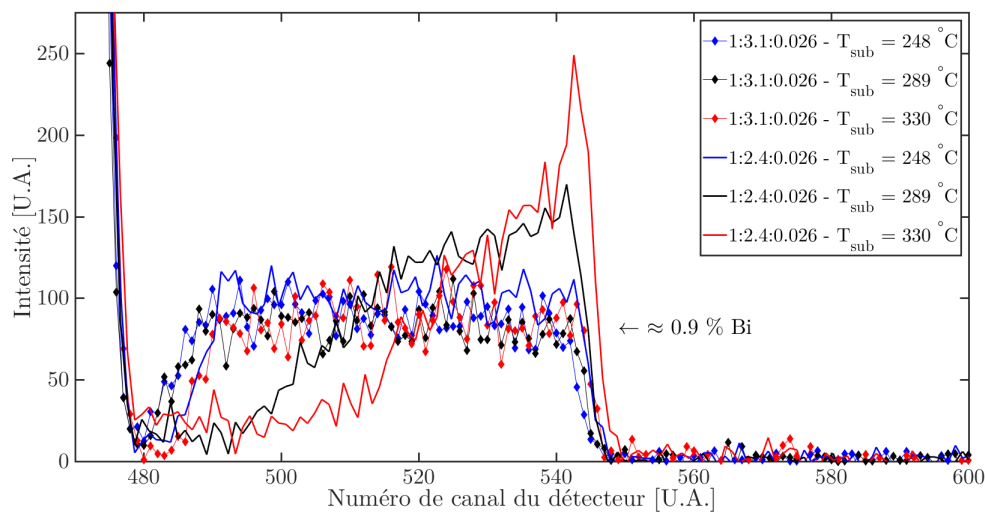


Figure 4.5 Superposition des spectres RBS normalisés d'échantillons avec un ratio BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 et 1:2.4:0.026 pour des températures de substrat lors de la croissance de $T_{sub} = 248$ °C, 289 °C et 330 °C. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire.

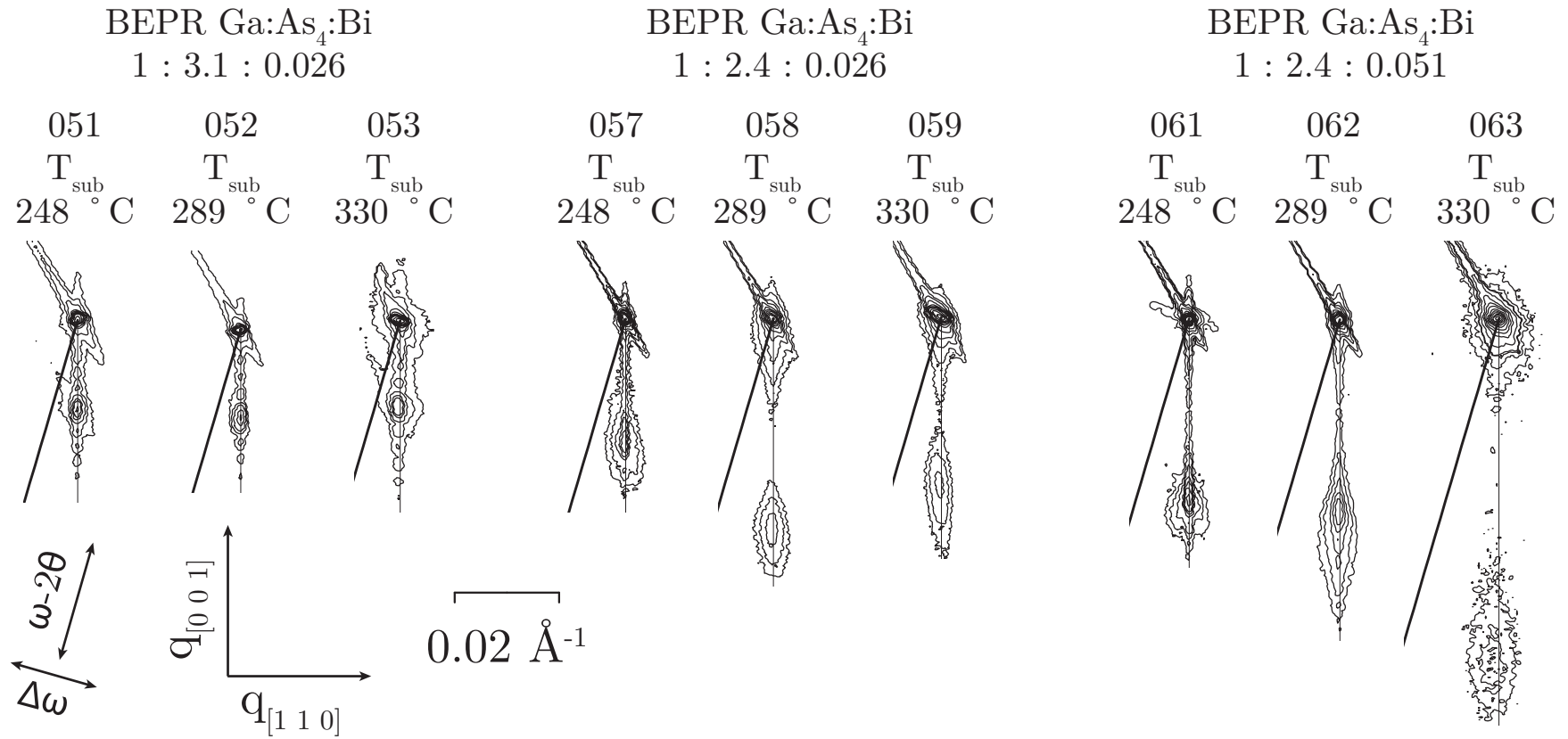


Figure 4.6 Cartographies de l'espace réciproque (RSM) au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ des échantillons ayant un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026, 1:2.4:0.026 et 1:2.4:0.051. Des croissances à 248, 289 et 330 °C ont été effectuées pour chaque combinaison de BEPR. Les lignes diagonales ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situerait le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte.

Un échantillon crû avec un BEPR de 1:3.95:0.0067 et une valeur T_{sub} de 248 °C présente aussi une surface très uniforme (4.7b)) et montre également des oscillations de Pendellösung et une couche parfaitement contrainte (figure 4.11). Le paramètre de maille perpendiculaire de la couche est légèrement supérieur à celui des croissances pour un BEPR de 1:3.1:0.0067 tandis que la concentration de bismuth obtenue par les mesures RBS présentées à la figure 4.8 est de 0.24 %, ce qui également très près des valeurs obtenues pour les croissances avec un BEPR de 1:3.1:0.0067.

Un BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 permet la croissance d'échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x respectant tous les critères de qualité cristalline imposés, soit des couches entièrement contraintes, sans îlots de surface, avec une très faible rugosité de surface, une très grande qualité structurale et une répartition uniforme des atomes dans la couche. Une diminution du ratio de pression de flux équivalent de As₄ à 2.4 amène potentiellement le système en déficience d'arsenic lors de la croissance, ce qui entraîne la formation d'îlots, présumément par les atomes de gallium excédentaires à la surface, et résulte en des couches ne respectant aucun des critères de qualité cristalline. Une analyse de la proportion relative des éléments à la surface des échantillons va permettre de confirmer l'impact de cette variation des paramètres de croissance et ainsi les borner.

4.1.3 Estimation de la densité de bismuth à la surface des échantillons

Tel que mentionné, le bismuth a fortement tendance à ségréger à la surface lors de la croissance du GaAs_{1-x}Bi_x. L'acquisition de spectres RBS en canalisation va permettre d'estimer la densité de bismuth à la surface des échantillons et ainsi évaluer le taux d'incorporation de cet atome dans la couche. Ces informations, obtenues pour des échantillons avec différents BEPR et T_{sub} durant la croissance, vont aider à comprendre l'impact des paramètres de croissance sur les propriétés des échantillons et à déterminer quelles modifications sont à apporter pour varier la concentration de bismuth dans les échantillons sans dégrader leur qualité.

Une superposition des spectres RBS en canalisation selon [0 0 1] des échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et de 1:3.1:0.051 est présentée à la figure 4.9 tandis que le figure 4.10 résume les résultats des échantillons obtenus avec un BEPR de 1:2.4:0.026. Bien que la haute charge collectée 3 μC pour ces spectres rende facilement visibles les pics de surface des éléments de la couche au détriment de la création non négligeable de défauts dans la couche par le bombardement des ions incidents (voir section C), cela ne devrait pas affecter de manière significative le calcul de la densité de bismuth à la surface, car elle n'affecte pas la composition.

Le fait d'acquérir les spectres RBS pour des angles de canalisation change leur allure. Les

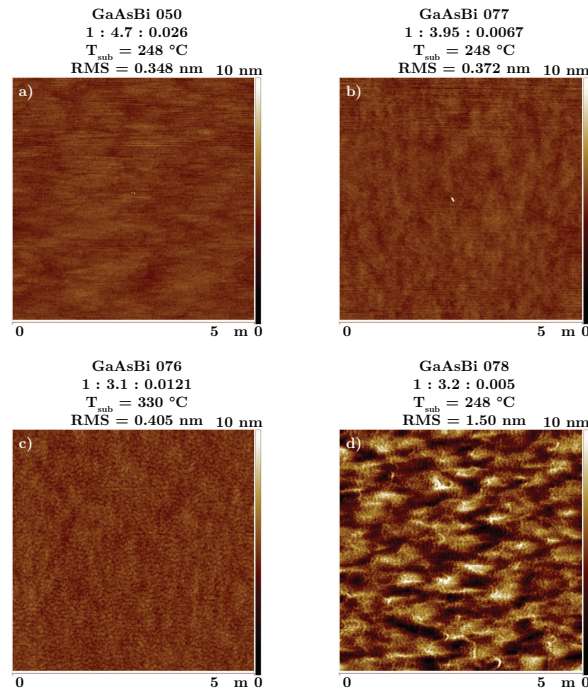


Figure 4.7 Images AFM en mode *tapping* pour un échantillon avec a) un BEPR de 1:4.7:0.026 et $T_{sub} = 248 \text{ }^\circ\text{C}$, b) un BEPR de 1:3.95:0.0067 et $T_{sub} = 248 \text{ }^\circ\text{C}$, c) un BEPR de 1:3.1:0.0121 et $T_{sub} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ et d) un BEPR de 1:3.2:0.005 et $T_{sub} = 248 \text{ }^\circ\text{C}$. L'échantillon d) possède une épaisseur nominale de 225 nm. La taille des images est de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ et l'échelle de hauteur ainsi que la rugosité de surface RMS sont spécifiées pour chaque image AFM.

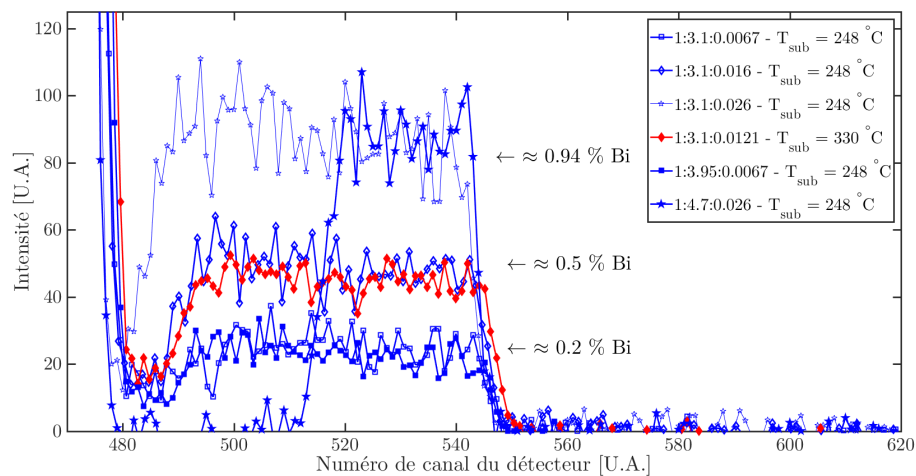


Figure 4.8 Superposition de spectres RBS normalisés. Les échantillons avec les paramètres de croissance 1:3.1:0.0067 - $T_{sub} = 248 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1:3.1:0.016 - $T_{sub} = 248 \text{ }^\circ\text{C}$ sont inclus aux fins de comparaison. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire.

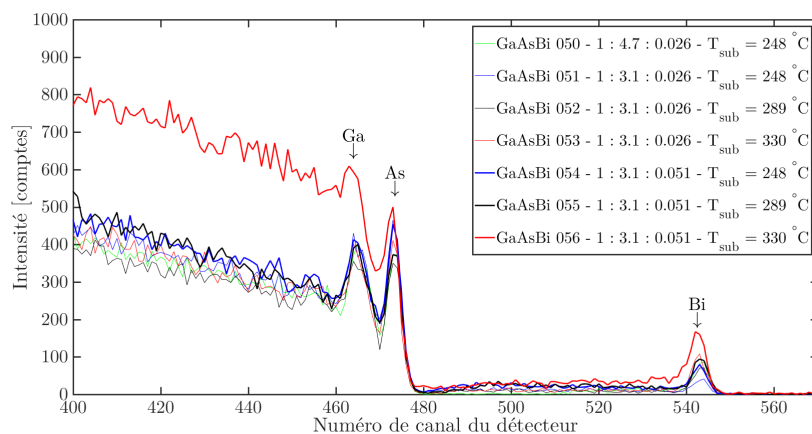


Figure 4.9 Spectres RBS normalisés obtenus en canalisation selon la direction cristalline $[0\ 0\ 1]$ pour les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et 1:3.1:0.051. Une croissance avec un BEPR de 1:4.7:0.026 et une température de substrat de 248 °C est également présentée. Les flèches désignent la position des pics de surface des différents éléments du système.

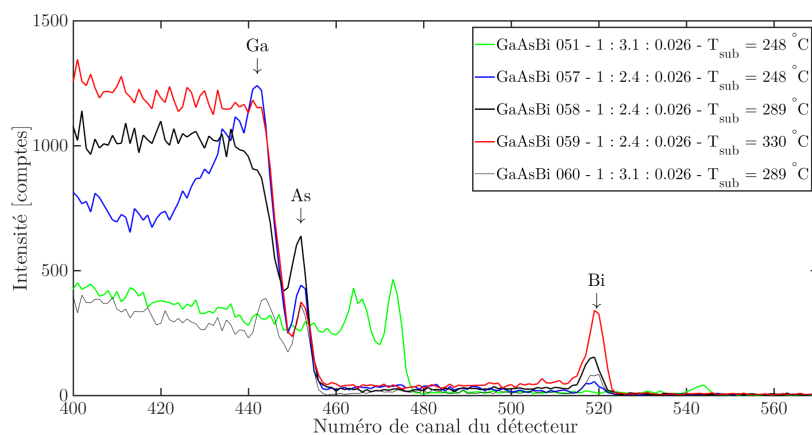


Figure 4.10 Spectres RBS normalisés obtenus en canalisation selon la direction cristalline $[0\ 0\ 1]$ pour les échantillons avec un BEPR de 1:2.4:0.026. Deux croissances avec un BEPR de 1:3.1:0.026 sont également présentés aux fins de comparaison. La non-superposition du signal de l'échantillon GaAsBi 051 est due à des conditions expérimentales différentes lors de l'acquisition des données. Cette différence n'affecte pas le traitement des données. Les flèches désignent la position des pics de surface des différents éléments du système.

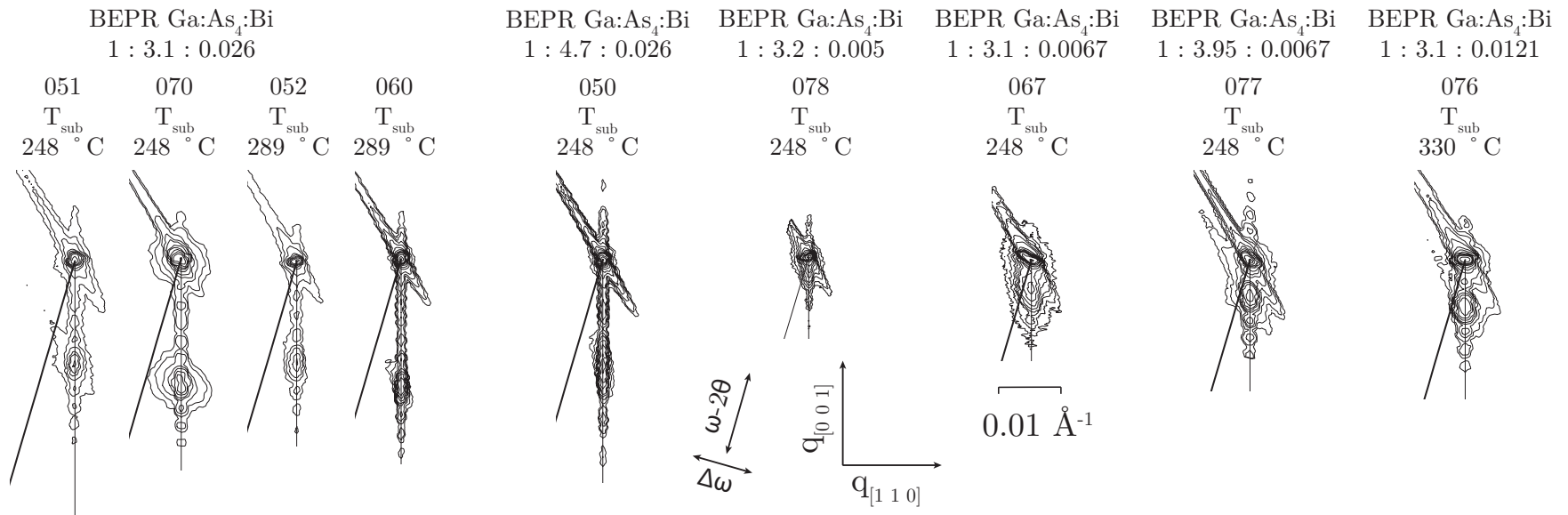


Figure 4.11 Cartographies du réseau réciproque au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})$ d'échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x. Les échantillons 070 et 060 reproduisent les échantillons 051 et 052, respectivement. Les autres échantillons correspondent à des croissances pour un BEPR ayant été combiné à une seule température de substrat. L'échantillon 050 possède une épaisseur nominale de 150 nm. Les lignes diagonales ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situerait le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte.

pics de surface des éléments sont très bien définis et l'intensité du signal diminue lorsqu'on sonde plus profondément dans la couche (donc lorsque les numéros de canaux diminuent) étant donné que les atomes sont alignés et masqués selon des rangées atomiques.

Un argument qualitatif en faveur d'îlots composés majoritairement de gallium est l'allure relative des spectres de canalisation. La forte augmentation des pics de surface de gallium pour les échantillons avec un BEPR de 1:2.4:0.026 comparativement aux autres échantillons révèle qu'ils sont détectés en plus grand nombre. Le pic de gallium pour la croissance à $T_{sub} = 248$ °C diminue beaucoup plus lentement que pour les échantillons avec un BEPR de 1:2.4:0.026, ce qui implique une plus grande proportion de gallium visible en profondeur. Le fait que le pic de gallium ne diminue pas d'intensité après le pic de surface pour les croissances à 289 et 330 °C indique que ces atomes sont distribués selon une orientation aléatoire pour le faisceau incident et que les îlots amorphes à la surface de ces échantillons sont composés majoritairement de gallium.

La densité surfacique Nt d'un élément est donnée par (formule 4.3 de la référence [92]),

$$Nt = \frac{n \cos(\theta_1)}{Q \Omega \sigma(E, \theta)}, \quad (4.1)$$

où n est le nombre de comptes intégrés, Q le nombre d'ions incidents, θ_1 l'angle d'incidence du faisceau d'ions, $\Delta\Omega$ l'angle solide de détection et $\sigma_i(E, \theta)$ la section efficace variant avec l'énergie E du faisceau d'ions incident et l'angle de diffusion θ . N représente la densité atomique de l'élément sondé et t est l'épaisseur de la couche. En sommant le nombre de comptes n composant le pic de surface pour un atome donné, une estimation de la densité surfacique Nt de cet élément à la surface est possible. Lors de mesures en canalisation selon $[0\ 0\ 1]$, θ_1 vaut 0°, et $\cos(\theta_1)$ vaut 1. Selon le logiciel SIMNRA $\sigma(E, \theta)$ vaut 8557.32 mb/sr pour le bismuth avec une énergie d'ions de 2039 keV et un angle de diffusion de 170°.

Le tableau 4.2 donne les densités de bismuth à la surface des échantillons ainsi que les pourcentages de couverture de la surface en considérant la densité surfacique de 6.25×10^{14} atomes/cm² du GaAs selon $[0\ 0\ 1]$. Les rugosités de surface et les paramètres de croissance sont répétés aux fins de comparaison. L'augmentation de la densité surfacique de bismuth pour les échantillons avec un BEPR constant, qui ont donc reçu la même dose de bismuth lors de la croissance et qui ont des concentrations de bismuth similaires, ne peut s'expliquer que par la ségrégation du bismuth avec la température.

La plus grande proportion de Bi à la surface des échantillons comparativement à la concentration dans la couche peut être expliquée par l'enthalpie de ségrégation du Bi dans le GaAs, bien que cette dernière ne soit pas connue avec précision. Le taux d'occupation de 18 %

Tableau 4.2 Estimation de la densité surfacique de bismuth à la surface des échantillons.

Échantillon	BEPR Ga:As ₄ :Bi	T _{sub} [°C]	Densité de bismuth (Pic de surface) [1x10 ¹⁴ atomes/cm ²]	Couverture de la surface [%]	Rugosité AFM [nm]
050	1:4.7:0.026	248	1.54 ± 0.14	25 ± 2	0.348
051	1:3.1:0.026	248	0.90 ± 0.18	14 ± 3	0.269
052	1:3.1:0.026	289	1.38 ± 0.15	22 ± 2	0.288
053	1:3.1:0.026	330	2.25 ± 0.21	36 ± 3	0.359
054	1:3.1:0.026	248	1.68 ± 0.27	27 ± 4	0.612
055	1:3.1:0.026	289	2.29 ± 0.34	37 ± 5	0.587
056	1:3.1:0.026	330	4.37 ± 0.66	70 ± 11	13.8
057	1:2.4:0.026	248	1.14 ± 0.08	18 ± 1	25.8
058	1:2.4:0.026	289	4.33 ± 0.21	69 ± 3	104
059	1:2.4:0.026	330	10.00 ± 0.37	160 ± 6	103
060	1:3.1:0.026	289	1.54 ± 0.05	25 ± 1	0.385

pour l'échantillon avec un BEPR de 1:2.4:0.026 et une valeur T_{sub} de 248 °C est similaire à celle de l'échantillon 051 même si ce dernier ne possède pas d'îlots en surface, infirmant la possibilité d'une composition de bismuth majoritaire pour les îlots. La valeur supérieure à 100 % pour l'échantillon 059 provient du fait que les îlots sont amorphes ou bien ont une structure cristalline non alignée avec celle du substrat, ce qui est équivalent à une orientation aléatoire pour les ions incidents. Le taux de couverture pour des îlots avec une concentration appréciable de bismuth devrait être largement supérieur aux valeurs obtenues.

L'allure des pics de gallium et le calcul des concentrations de bismuth à la surface des échantillons à l'aide des spectres RBS en canalisation donnent des preuves irréfutables d'îlots constitués en majorité par des atomes de gallium. Il est également intéressant de noter la corrélation entre le taux de couverture des atomes de bismuth à la surface et la rugosité de la surface obtenue par AFM.

Il a été montré à la section 4.1.2 qu'un ratio BEPR As₄/Ga de 3.1 permet la croissance de couches de GaAs_{1-x}Bi_x respectant les critères de qualité recherchés. Il est maintenant prouvé que le taux d'incorporation de bismuth dans la couche pour ce ratio s'approche de 100 % et que de descendre le ratio à 2.4 induit la création d'îlots composés majoritairement de gallium. Un BEPR As₄/Ga de 3.1 sera donc utilisé pour les futures croissances étant donné qu'on souhaite minimiser le risque d'incorporation d'atomes d'arsenic en excès survenant pour des flux trop élevés d'arsenic par rapport au gallium lors des croissances.

4.1.4 Croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de haute qualité pour $0.20\% < x < 5\%$

La détermination à la section 4.1.2 du ratio Ga:As₄ de 1:3.1 permettant de soutenir l'incorporation de bismuth sur plusieurs centaines de nanomètres tout en maintenant la surface plane et du taux d'incorporation de près de 100 % des atomes de bismuth dans la couche à la section 4.1.3 laissent croire qu'une modification du flux relatif de bismuth durant la croissance pour un BEPR Ga:As₄ de 1:3.1 permettra de contrôler la concentration de bismuth dans les échantillons. La plage de paramètres de croissance permettant l'incorporation de bismuth dans le GaAs sans compromettre sa qualité cristalline étant très restreinte, il est nécessaire de vérifier l'impact de la variation du flux de bismuth sur les propriétés de la couche.

Les figures 4.3g) à o) présentent la morphologie de surfaces des échantillons ayant un BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:X avec $X \geq 0.026$. Une analyse pour $X = 0.026$ et 0.051 a déjà été effectuée. Augmenter le ratio de pression de flux équivalent du bismuth à 0.146 a pour effet d'augmenter légèrement la rugosité de surface pour une température de substrat fixe. Les rugosités de surface pour les croissances à 289 et 330 °C ainsi que la présence d'îlots pour cette dernière température de croissance laissent présager que toute augmentation du ratio de pression flux équivalent de bismuth passé 0.146 devrait s'accompagner d'une augmentation du flux d'arsenic.

La figure 4.14 présente les résultats de cartographie du réseau réciproque autour du plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})$ pour des échantillons avec un BEPR de 1:3.1:X pour $X \geq 0.026$. Excluant l'échantillon GaAsBi 056 pour les motifs décrits plus haut, tous les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et 1:3.1:0.051 présentent des oscillations de Pendellösung attestant de leur grande qualité structurale. Pour les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.146, seul l'échantillon crû avec une température T_{sub} de 248 °C présente des oscillations de Pendellösung et des pics de diffraction bien définis. L'échantillon avec un BEPR de 1:3.1:0.146 et $T_{sub} = 289$ °C est de bien moins bonne qualité et est relaxé à 52 % alors qu'à $T_{sub} = 330$ °C, le pic de diffraction du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ n'est plus visible. Une dégradation notable de la qualité structurale des échantillons est observée pour ces deux températures de substrat à ce BEPR. Outre ces deux échantillons, tous les échantillons à la figure 4.14 sont entièrement contraints. Le tableau 4.1 donne les paramètres de maille parallèles et perpendiculaires ainsi que la relaxation de ces couches qu'il a été possible d'extraire de ces mesures. Le paramètre de maille relaxé, soit le paramètre de maille qu'aurait eu cette couche en n'étant pas contrainte au substrat de GaAs et en prenant le ratio de Poisson du GaAs, est obtenu à l'aide de la théorie de la déformation élastique détaillée à l'annexe B et est également fourni dans ce tableau. Toutes les courbes de diffraction RSM ont été normalisées par rapport à la position attendue du pic de GaAs en assumant un paramètre de maille $a_{\text{GaAs}} = 5.65325$ Å. Des mesures $\omega - 2\theta$ supplémentaires ont

permis de mesurer une relaxation inférieure à 1 % pour la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de l'échantillon 054. La valeur de 10 % tirée de la cartographie du réseau réciproque est attribuée à une inclinaison de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par rapport au substrat lors de la mesure.

En excluant l'échantillon GaAsBi 056 en raison de son mauvais traitement préalablement à la croissance, la température du substrat T_{sub} n'a pas d'impact significatif sur le paramètre de maille perpendiculaire des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Doubler le flux de bismuth durant la croissance semble doubler l'espacement entre les pics de GaAs et de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. L'échantillon 055 présente un élargissement des pics dans la direction parallèle au plan, ce qui pourrait être expliqué par une augmentation de la rugosité de l'interface entre la couche de GaAs et de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ (voir la figure 6.47 de [93]).

La distribution uniforme des atomes dans la couche est confirmée par les mesures RBS en orientation aléatoire présentées aux figures 4.12 et 4.13. Les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et 1:3.1:0.051 ont une concentration de bismuth qui reste constante dans toute la couche et le fait de doubler le flux de bismuth durant la croissance double essentiellement la concentration de bismuth dans la couche, les faisant passer de ≈ 0.95 à ≈ 1.8 %, ce qui est consistant avec un taux d'incorporation de 100 %. Les légères variations de concentrations de bismuth dans les couches pour un BEPR de 1:3.1:0.026 pourraient être dues à une mauvaise estimation du flux de bismuth durant la croissance.

La répartition du bismuth pour les croissances avec un BEPR de 1:3.1:0.146 et des températures de substrat de 248 et 289 °C est uniforme en fonction de la profondeur, valant 5.2 et 5.0 % respectivement. La légère pente visible pour le signal du bismuth est attribuée au fait qu'une concentration uniforme de bismuth dans la couche implique en fait un signal qui augmente légèrement avec la profondeur. Ce comportement est également visible à la figure 4.12 pour la région donnant le signal de gallium et d'arsenic de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et est causé par une diminution de la section efficace de manière inversement proportionnelle au carré de l'énergie de l'ion incident sur un atome. Les ions incidents perdant progressivement de l'énergie lorsqu'ils s'enfoncent dans la couche, la section efficace augmente et la probabilité de rétrodiffusion augmente, ce qui se traduit par une légère augmentation de signal pour une concentration pourtant constante. La concentration de bismuth de 5% dans ces échantillons ne fait qu'augmenter la visibilité de ce phénomène.

L'épaisseur de ces échantillons a également été extraite d'ajustements de courbes de mesures XRD $\omega - 2\theta$ effectués à partir du logiciel LEPTOS de la compagnie Bruker. Deux exemples sont présentés à la figure 4.15 et confirment une fois de plus la grande qualité cristalline des couches par l'obtention des largeurs à mi-hauteur théoriques pour les pics de diffraction

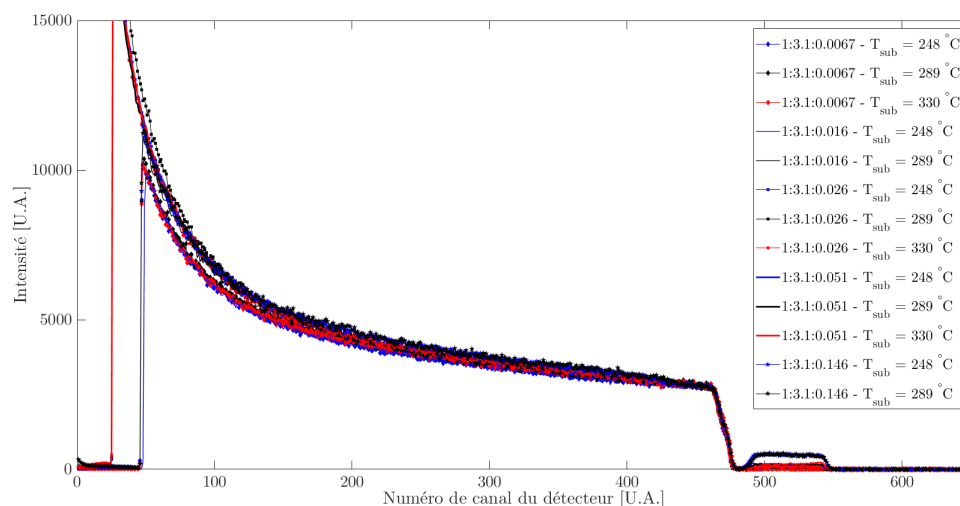


Figure 4.12 Vue globale des spectres RBS d'échantillons avec un BEPR Ga:As₄ de 1:3.1. La normalisation de ces spectres en énergie (axe des x) a été effectuée à l'aide de la montée du signal d'arsenic autour du canal 465 tandis que la normalisation en intensité a été faite avec le plateau du signal de gallium et d'arsenic juste avant cette montée, soit autour des canaux 450 à 460. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire.

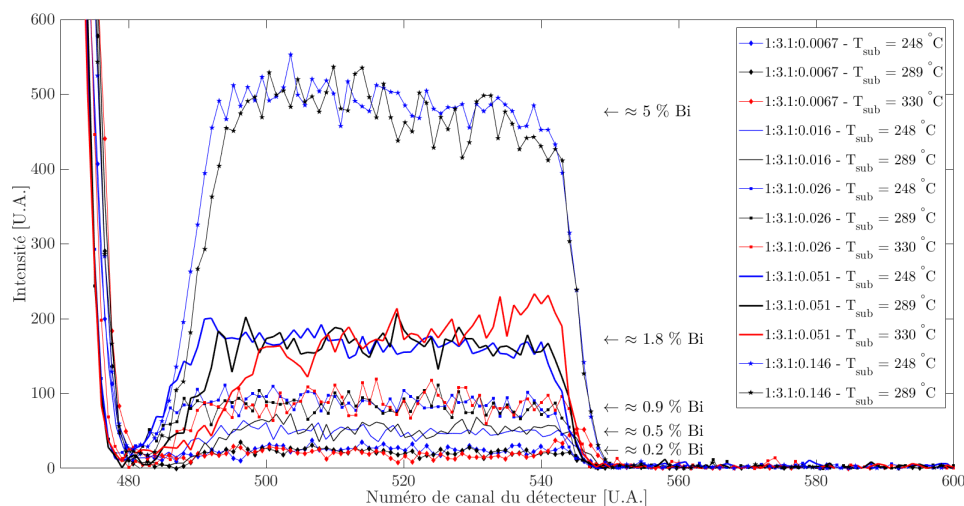


Figure 4.13 Superposition des spectres RBS normalisés d'échantillons avec un ratio BEPR Ga:As₄ de 1:3.1. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire.

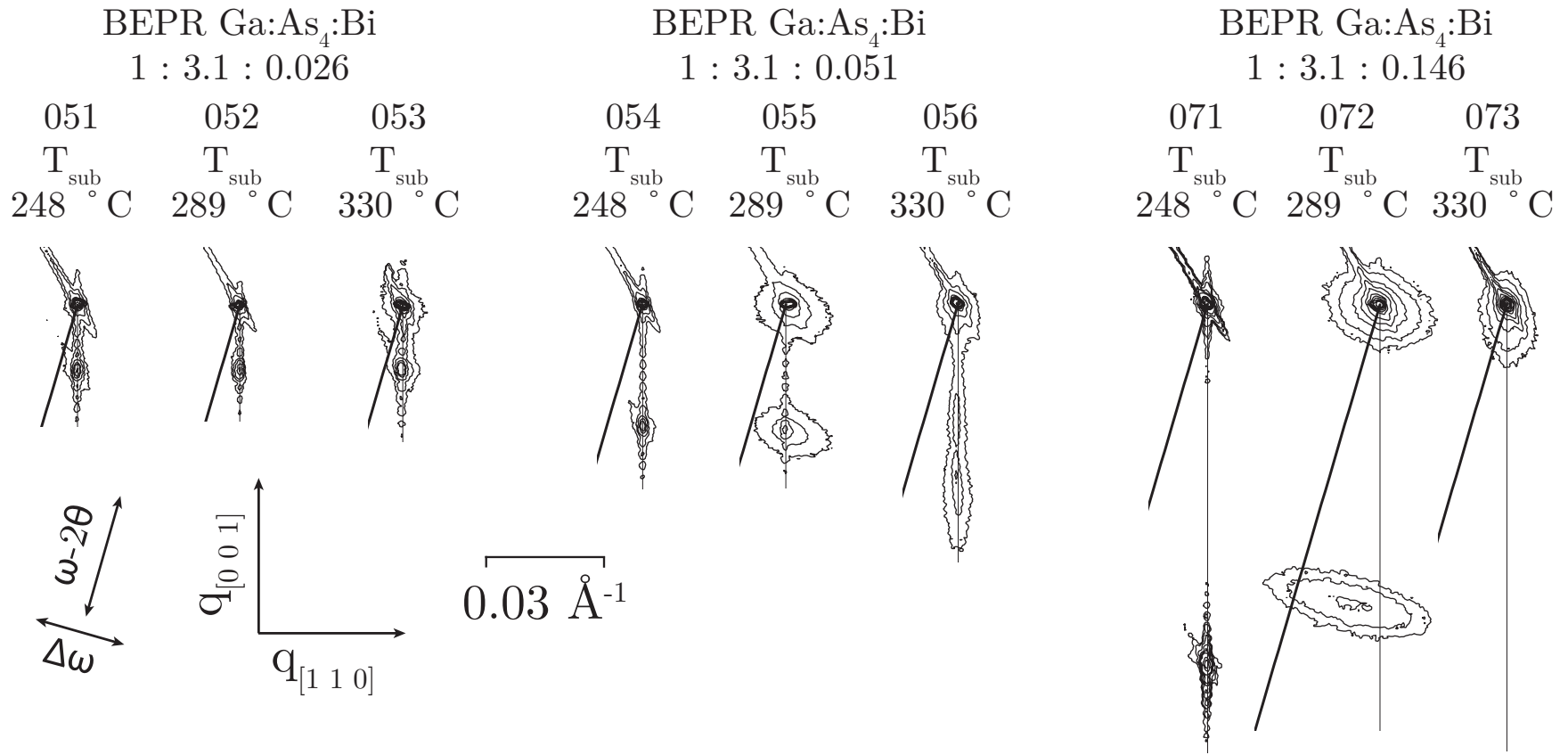


Figure 4.14 Cartographies de l'espace réciproque au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ des échantillons ayant un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026, 1:3.1:0.051 et 1:3.1:0.146. Des croissances à 248, 289 et 330 °C ont été effectuées pour chaque combinaison de BEPR. Les diagonales selon $\omega - 2\theta$ ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situeraient le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte.

du GaAs et du GaAs_{1-x}Bi_x. Les résultats de ces simulations sont également disponibles au tableau 4.1 pour tous les échantillons simulés de cette manière. Ces simulations nécessitant la concentration de bismuth dans la couche, celle-ci a été déterminée en utilisant la règle de Vegard pour un paramètre de maille du GaBi de 6.33 Å.

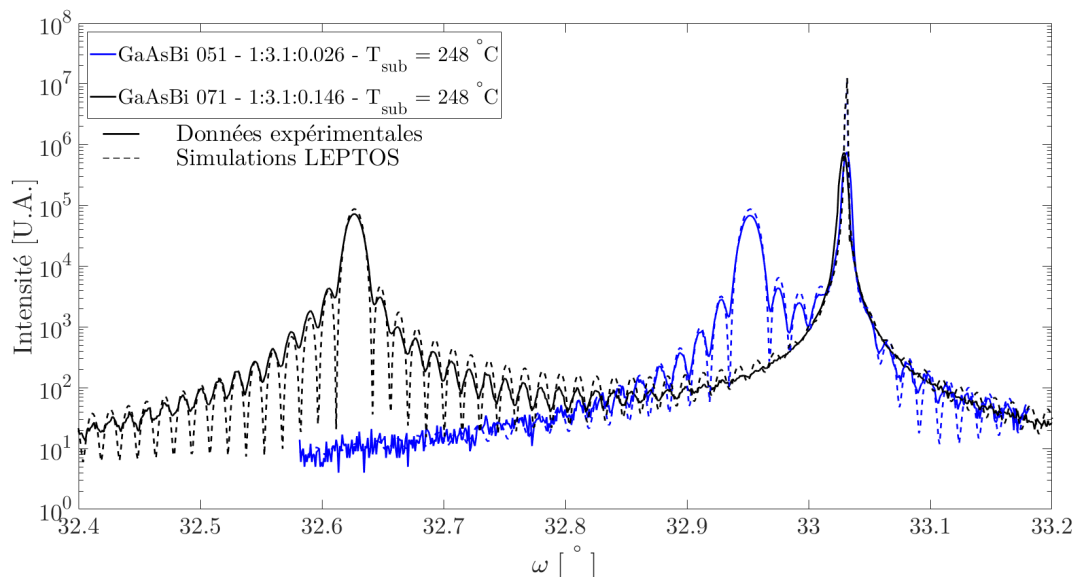


Figure 4.15 Superposition des courbes XRD $\omega - 2\theta$ pour un échantillon avec un BEPR de 1:3.1:0.026 et un échantillon avec un BEPR de 1:3.1:0.146. La température du substrat pour les deux échantillons est de 248 °C. Les ajustements de courbes ont été effectués à l'aide du logiciel LEPTOS de la compagnie Bruker en assumant une relaxation nulle et une concentration de bismuth uniforme dans la couche déterminée en utilisant la règle de Vegard et un paramètre de maille a_{GaBi} de 6.33 Å.

En assumant une concentration moyenne de bismuth de 0.94 % pour les échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026, augmenter la pression de flux du Bi à 0.051 et 0.146 devrait augmenter la concentration de bismuth dans la couche à 1.84 et 5.28 % pour un taux d'incorporation de 100 % des atomes de Bi, ce qui est confirmé à l'aide de mesures RBS. Le flux de bismuth est donc baissé pour voir si ce contrôle des croissances se maintient pour de plus faibles flux de Bi.

La morphologie de surface des échantillons obtenus avec un ratio de pression de flux équivalent Ga:As₄:Bi de 1:3.1:X pour des valeurs de $X < 0.026$ est présentée aux figures 4.3a) à 4.3f). Sachant que les systèmes sont près d'une déficience en arsenic, l'augmentation générale de la rugosité de la surface par rapport aux images 4.3g) à 4.3i) est attribuée la diminution de bismuth pouvant agir comme surfactant. Pour les BEPR de 1:3.1:0.0067 et 1:3.1:0.016,

la diminution de la rugosité de surface lorsque la température du substrat passe de 248 à 289 °C est attribuée à l'effet amplifié de surfactant par la légère augmentation de bismuth à la surface par ségrégation alors que la température du substrat plus élevée de 330 °C induit la présence d'îlots par la diffusion des atomes de gallium à la surface. Les ondulations présentes aux figures 4.3b), et 4.3d), 4.3c) et 4.3e) ont déjà été observées par AFM par Young et *al.* [58] et ont été attribuées à un faible flux d'arsenic durant la croissance, renforçant l'hypothèse de l'approche d'un seuil critique de flux d'arsenic et que le bismuth agissant comme surfactant tend diminuer la rugosité de surface.

La rugosité de surface de l'échantillon 066 est particulièrement élevée et se compare mal aux autres échantillons avec des paramètres de croissance similaires. L'échantillon GaAsBi 076 a été crû selon des paramètres de croissance similaires à ceux du GaAsBi 066 et possède une surface plane avec une très faible rugosité de surface et sans îlots, tel que visible à la figure 4.7c). Il est donc probable que le flux d'arsenic ait été surestimé lors de la croissance de l'échantillon GaAsBi 066 et que le système ait été en déficience d'arsenic lors de cette croissance. La figure 4.16 montre l'absence d'oscillations de Pendellösung et un pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x beaucoup moins bien défini pour l'échantillon GaAsBi 066, révélant ainsi une qualité cristalline plus faible. Étant donné la présence d'îlots à la surface et sa plus faible qualité cristalline, la composition de cet échantillon n'a pas été analysée par RBS.

L'impact majeur que peut avoir une légère modification du flux d'arsenic durant la croissance est supporté par la faible rugosité de surface de l'échantillon 078 (figure 4.7d)) ayant un BEPR de 1:3.2:0.005 et une température de substrat de 248 °C. Le flux d'arsenic légèrement plus élevé aide à prévenir la formation d'îlots qui sont pourtant visibles pour l'échantillon avec les paramètres de croissance 1:3.1:0.0067 - $T_{sub} = 248$ °C. Les échantillons présentés aux figures 4.7a) et 4.7b) montrent des échantillons avec des rugosités de surface extrêmement faibles lorsque le flux d'arsenic est augmenté, ce qui est consistant avec la dynamique de surface suggérée.

Les cartographies RSM des échantillons avec un BEPR de 1:3.1:X pour $X \leq 0.026$ sont présentées à la figure 4.16 et confirment la nature entièrement contrainte de toutes les croissances. Tous les échantillons, à l'exception du GaAsBi 066, présentent des oscillations de Pendellösung. En observant les résultats du tableau 4.1, on voit que le paramètre de maille perpendiculaire de la couche de GaAs_{1-x}Bi_x reste relativement constant lorsque la température du substrat augmente pour un BEPR constant.

Les spectres RBS de ces échantillons, présentés à la figure 4.13 et dont les résultats sont résumés au tableau 4.1, révèlent des concentrations de bismuth uniformes en fonction de la profondeur d'environ 0.25 et 0.57 % pour les BEPR 1:3.1:0.0067 et 1:3.1:0.016, respec-

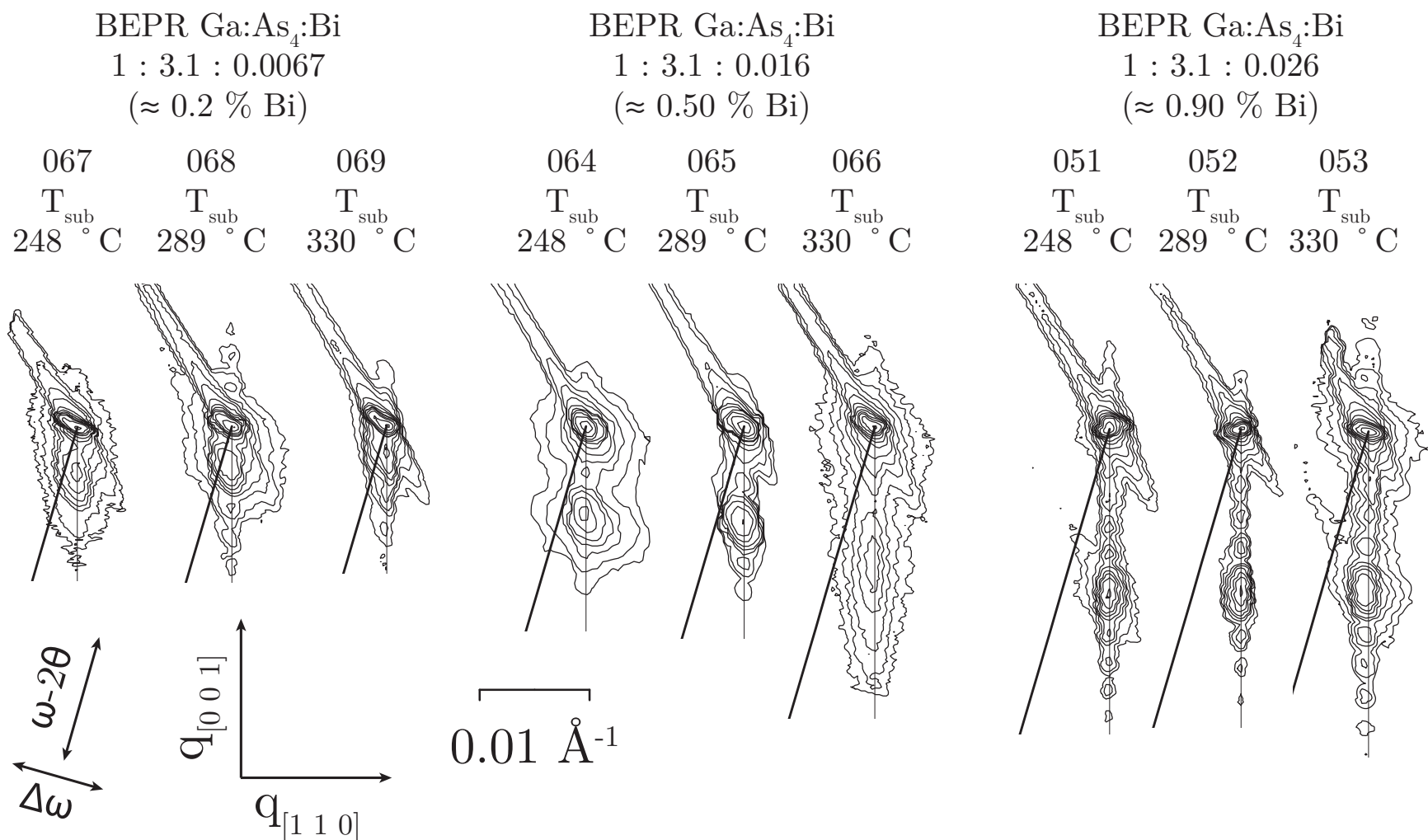


Figure 4.16 Cartographies de l'espace réciproque au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ des échantillons ayant un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.0067, 1:1:0.016 et 1:3.1:0.026. Des croissances à 248, 289 et 330 °C ont été effectuées pour chaque combinaison de BEPR. Les diagonales selon $\omega - 2\theta$ ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situeraient le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte.

tivement. La variation du flux équivalent de bismuth donnant une concentration nominale de 0.25 et 0.58 % pour les BEPR de 1:3.1:0.0067 et de 1:3.1:0.016 respectivement, un bon contrôle sur la concentration de bismuth dans la couche est démontré. L'échantillon 069, soit celui avec un BEPR de 1:3.1:0.0067 et une température du substrat de 330 °C, présente une concentration moins uniforme de bismuth variant entre 0.14 et 0.26 % qui est attribuée à la présence d'îlots à sa surface qui prévient une incorporation uniforme des atomes durant la croissance. Cet échantillon possède également un pic de surface de bismuth plus prononcé qui est difficilement explicable par le faible flux de bismuth fourni lors de la croissance.

Un point intéressant à noter est l'augmentation de l'épaisseur des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de la deuxième série de croissances selon les simulations SIMNRA des mesures RBS. L'épaisseur de ces croissances étant systématiquement plus élevée d'environ 10 %, il est possible que l'entretien du MBE ait affecté la relation entre la lecture de la pression de flux équivalent de gallium par le *beam flux monitor* et le flux atomique à la surface de l'échantillon et que les valeurs de BEPR considérées pour cette deuxième série de croissances sous-estiment le flux de gallium, ce qui favoriserait la création d'îlots en diminuant le ratio de pression de flux équivalent $\text{Ga}:\text{As}_4$. Cet argument, ajouté à une diminution du flux de bismuth pouvant agir comme surfactant, donne des systèmes très sensibles à une fluctuation de flux, ce qui peut expliquer que certaines croissances présentent des îlots, rugosités de surface ou résultats XRD ou RBS différents de ce qui serait attendu.

La cartographie de l'espace réciproque de l'échantillon avec un BEPR de 1:3.1:0.0121 et une température de substrat de 330 °C (figure 4.11) révèle des oscillations de Pendellösung et un paramètre de maille relaxé se situant entre celui des croissances avec un BEPR de 1:3.1:0.0067 et de 1:3.1:0.016, ce qui est attendu. La concentration de bismuth observée par les mesures RBS est de 0.24 %, ce qui est beaucoup plus faible que la valeur attendue en considérant qu'une telle concentration est normalement obtenue pour un ratio de flux équivalent de bismuth de 0.0067.

La figure 4.17 montre la surface d'échantillons obtenus avec un BEPR de 1:3.1:0.297, ce qui vise une concentration nominale de bismuth de 10 %. La figure 4.17a) présente des ondulations en surface faisant penser à un phénomène de relaxation, ce qui est logique considérant que les 300 nm visés à cette concentration devraient impliquer la relaxation de la couche selon la littérature [27]. La rugosité de 0.448 nm est tout de même très faible pour la concentration visée. La figure 4.17b) présentant de gros îlots en surface malgré une température de substrat de 289 °C, contrairement à $T_{sub} = 330$ °C pour les échantillons avec un plus faible flux de Bi, la croissance pour un BEPR de 1:3.1:0.297 et $T_{sub} = 330$ °C n'a pas été effectuée. Les cartographies RSM de ces deux échantillons, présentées à la figure 4.18, montrent des

couches épitaxiales de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de faibles qualités cristallines. La croissance effectuée à une température T_{sub} de 248 °C présente une bande de diffraction alignée en fonction d'une couche entièrement relaxée, mais sans vecteur d'onde parallèle ou perpendiculaire bien défini. L'arrêt abrupt du signal de la couche épitaxiale dans la direction perpendiculaire à $\omega - 2\theta$ est due à la plage de paramètres d'acquisitions considérée. L'échantillon crû à 289 °C possède un léger pic de diffraction contraint correspondant à un paramètre de maille plus élevé que pour les couches à 5 % de bismuth, mais présente également un pic correspondant à un paramètre de maille beaucoup plus faible. Le spectre RBS de cet échantillon (non présenté) confirme que l'incorporation du bismuth dans la couche n'est pas uniforme et n'atteint jamais les 10 %. Il est donc probable qu'une grande proportion de bismuth fournie à la surface durant la croissance ne se soit pas incorporée dans la couche, mais plutôt dans les îlots.

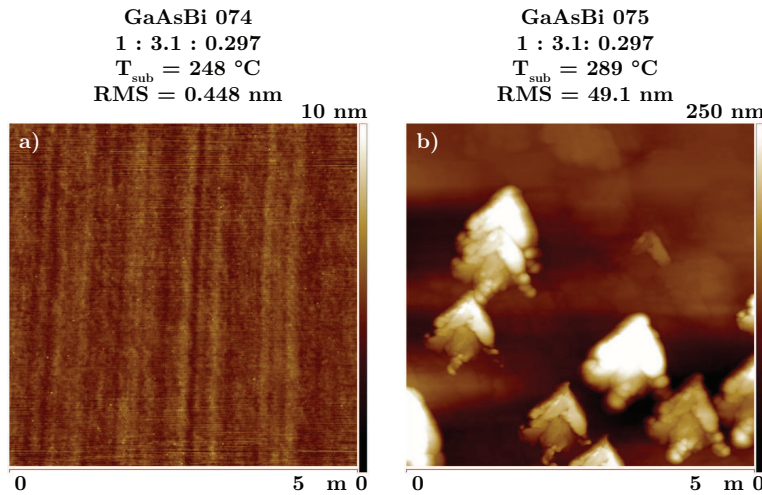


Figure 4.17 Images AFM en mode *tapping* pour les échantillons ayant un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.297. Les images a) et b) correspondent à une température du substrat de 248 °C et 289 °C respectivement. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur est spécifiée pour chaque image AFM.

4.1.5 Reproductibilité des croissances de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

Le contrôle de l'incorporation des atomes de bismuth sur des sites substitutionnels dans le GaAs implique de pouvoir reproduire les croissances. La figure 4.19a) montre une tentative de reproduire l'échantillon GaAsBi 052 tandis que la figure 4.19b) se veut une copie de l'échantillon GaAsBi 051. Ces images révèlent des rugosités de surface faibles et similaires aux échantillons qu'ils reproduisent, quoique légèrement supérieures. Des oscillations de Pendellösung sont visibles à la figure 4.11 pour ces deux échantillons. Le paramètre de maille perpendiculaire de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ des deux échantillons est légèrement supérieur

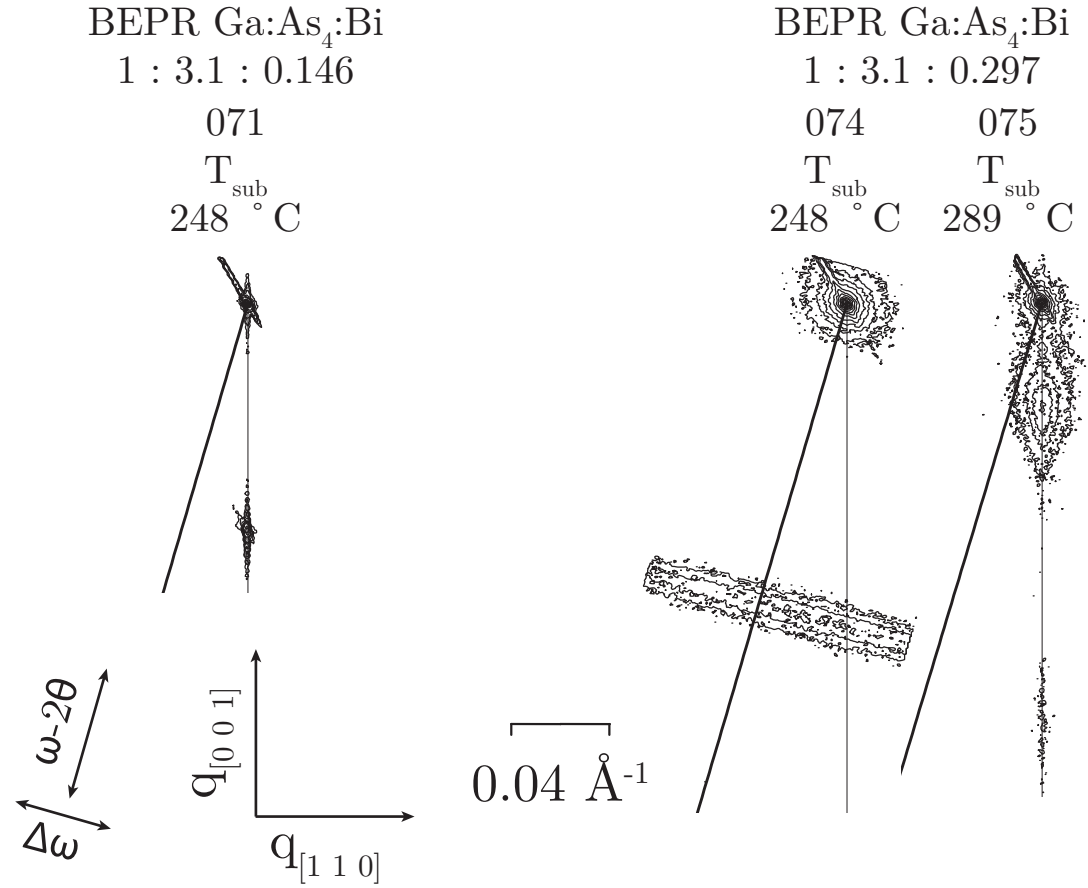


Figure 4.18 Cartographies de l'espace réciproque (RSM) au voisinage du plan $(\bar{1}\bar{1}5)$ d'échantillons avec un ratio de pression équivalente de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.297 et une température T_{sub} de 248 et 289 °C. L'échantillon 071 obtenu avec une température de substrat de 248 °C et un BEPR de 1:3.1:0.146 est également présenté aux fins de comparaison. Les diagonales selon $\omega - 2\theta$ ayant pour origine le sommet du pic de diffraction du GaAs correspondent à l'axe où se situeraient le pic de diffraction du GaAs_{1-x}Bi_x pour une couche épitaxiale entièrement relaxée tandis que les lignes verticales correspondent à une couche épitaxiale entièrement contrainte.

à celui des échantillons qu'ils tentent de reproduire. Les spectres RBS de ces échantillons sont présentés à la figure 4.20 et montrent que le bismuth est uniformément réparti dans la couche. La concentration de bismuth de l'échantillon 060 qui a une température de substrat T_{sub} de 289 °C est de 1.14 %. Cette valeur, supérieure à la valeur moyenne de 0.95 % des échantillons avec un BEPR de 1:3.1:0.026, peut expliquer le paramètre de maille perpendiculaire du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ plus élevé. Les propriétés de l'échantillon 070 sont très similaires à celles de l'échantillon qu'il reproduit. Malgré certains écarts pouvant être expliqués par une mauvaise calibration des flux de Bi lors de la croissance, la reproductibilité des échantillons est jugée satisfaisante et démontre un bon contrôle sur le procédé de croissance.

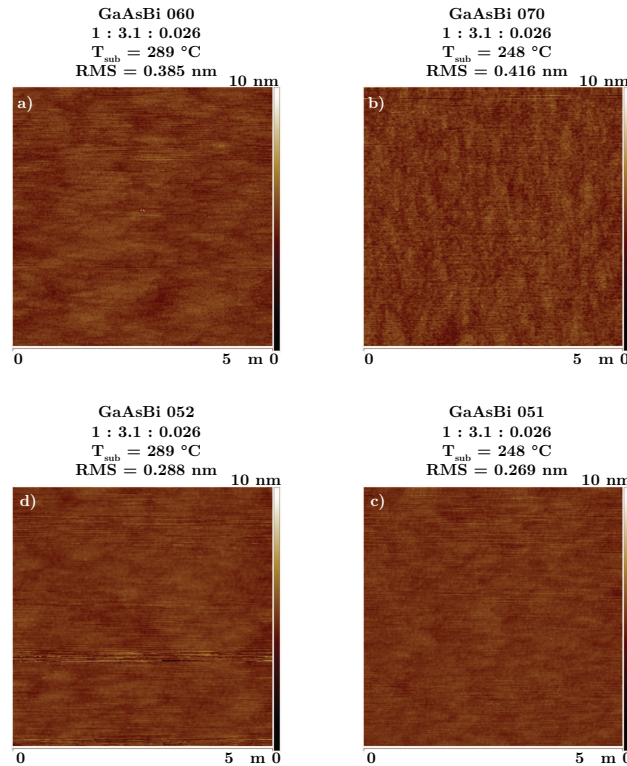


Figure 4.19 Images AFM en mode *tapping* pour a) un échantillon avec un ratio de pression de flux Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 et $T_{sub} = 289$ °C (reproduction de GaAsBi 052) et b) un échantillon avec un ratio de pression de flux de 1:3.1:0.026 et $T_{sub} = 248$ °C (reproduction de GaAsBi 051). Les images AFM des échantillons GaAsBi 051 (d) et 052 (c) sont ajoutées pour faciliter la comparaison. La taille des images est de 5 μm x 5 μm et l'échelle de hauteur est spécifiée pour chaque image AFM.

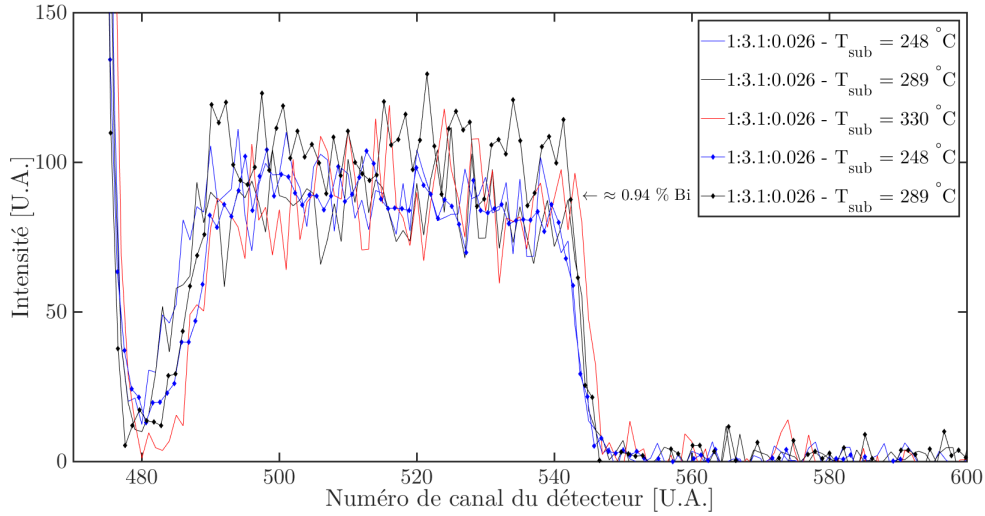


Figure 4.20 Superposition des spectres RBS normalisés d'échantillons avec un ratio BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026. Les lignes avec des losanges correspondent aux échantillons reproduisant les croissances originales. La région affichée correspond au signal dû au bismuth. Le *pile-up* des mesures affichées a été retiré afin d'aider à la comparaison des données. Tous les spectres ont été acquis en orientation aléatoire.

4.1.6 Relation entre le paramètre de maille relaxé a_R et la concentration x pour le GaAs_{1-x}Bi_x

L'analyse des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x obtenus au cours de ce projet permet d'affirmer que leur qualité cristalline est supérieure à celle des échantillons de la littérature. La détermination de la relation entre le paramètre de maille relaxé a_R et la concentration de bismuth dans la couche pour les échantillons de ce projet permet donc une extrapolation plus fiable du paramètre de maille du GaBi.

La figure 4.21 montre une relation linéaire entre le paramètre de maille relaxé de la couche et sa concentration en bismuth mesurée par RBS. Seuls les échantillons respectant les critères de qualité cristalline imposés ont été considérés.

En imposant l'ordonnée à l'origine à une valeur de $a_{GaAs} = 5.65325 \text{ \AA}$ et en extrapolant la régression jusqu'à une concentration de bismuth de 100 %, le paramètre de maille du GaBi obtenu est de $a_{GaBi} = 6.283 \pm 0.007 \text{ \AA}$, ce qui est plus faible que la valeur de 6.33 \AA normalement utilisée dans la littérature [2]. Le paramètre de maille extrapolé du GaBi vaut $6.281 \pm 0.013 \text{ \AA}$ si on omet la donnée expérimentale à 5 % de bismuth qui a un poids très élevé sur le calcul de la pente. La figure 4.22 montre que seulement deux croissances s'éloignent significativement de la régression linéaire.

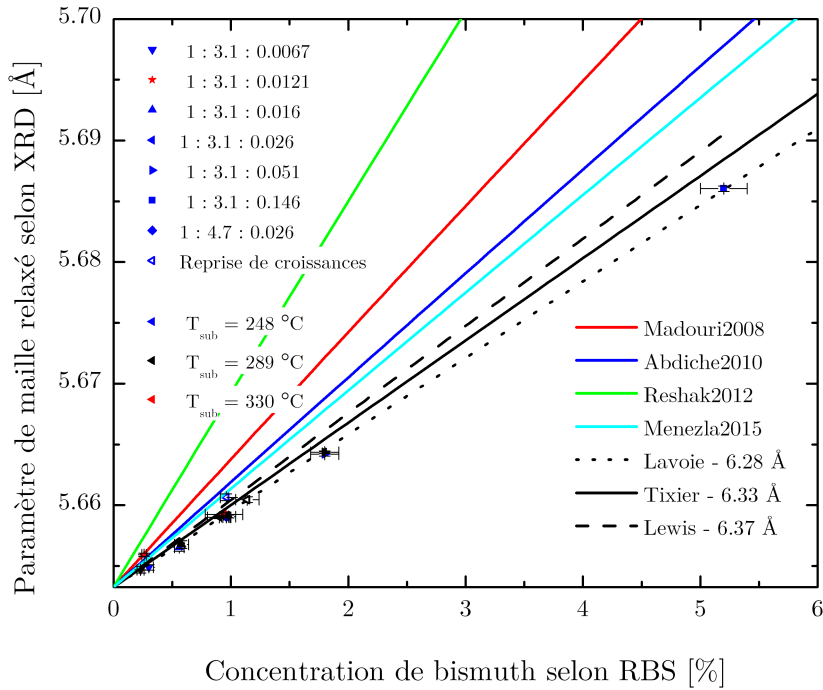


Figure 4.21 Relation entre le paramètre de maille relaxé des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ déterminé par les mesures de cartographie du réseau réciproque par diffraction des rayons X en fonction de la concentration de bismuth dans les couches obtenue par les mesures RBS. Les différents symboles correspondent à des valeurs de BEPR durant la croissance alors que la couleur des symboles représente la température du substrat T_{sub} lors de la croissance. La ligne pointillée correspond à une régression linéaire des points expérimentaux.

Le respect de la règle de Vegard pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [2, 27, 56], mais en désaccord avec ce qui est prédit théoriquement [5, 6, 7, 51]. Le nombre d'échantillons considérés à la figure 4.21 est le plus élevé à ce jour pour une étude de ce genre sur le système $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. De plus, il s'agit de la première étude vérifiant l'impact systématique des paramètres de croissance sur la relation entre le paramètre de maille relaxé et la concentration de Bi dans la couche. Les résultats des mesures RSM et RBS donnent une grande confiance sur la qualité cristalline des échantillons.

Les courbes XRD obtenues par Lewis et *al.* présentent des oscillations de Pendellösung ainsi que des largeurs à mi-hauteur similaires à celles obtenues au cours de ce projet et le paramètre de maille a_{GaBi} extrait de leur étude est de 6.37 \AA [27]. Leurs croissances sont toutefois effectuées à l'aide de dimères d'arsenic As_2 , contrairement aux tétramères As_4 utilisés pour ce projet. Il est possible que la dynamique de surface de deuxième ordre pour les tétramères

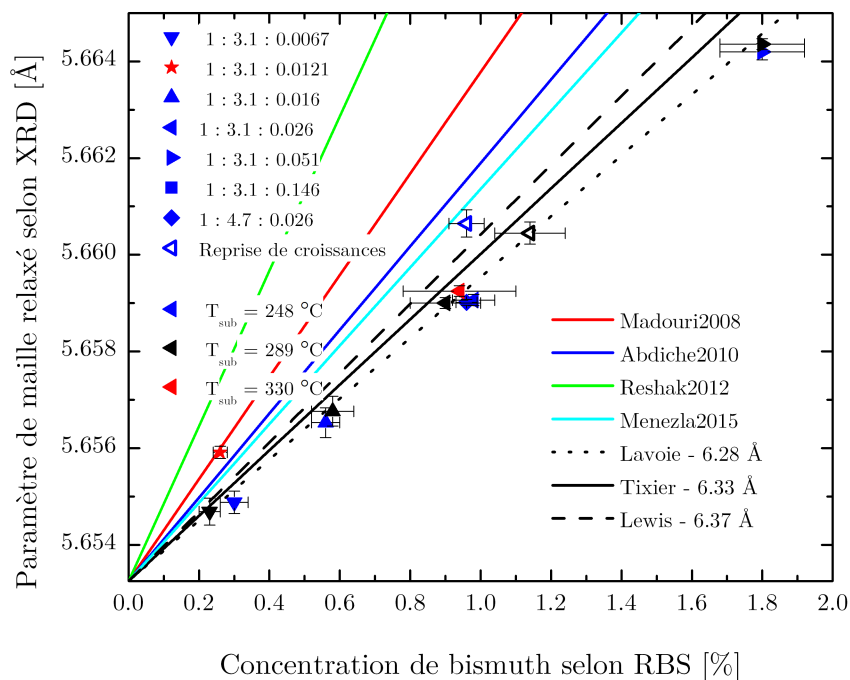


Figure 4.22 Relation entre le paramètre de maille relaxé des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ déterminé par les mesures de cartographie du réseau réciproque par diffraction des rayons X en fonction de la concentration de bismuth dans les couches obtenue par les mesures RBS. La région entre 0 % et 2 % de bismuth est considérée pour cette figure. Les différents symboles correspondent à des valeurs de BEPR durant la croissance alors que la couleur des symboles représente la température du substrat T_{sub} lors de la croissance. La ligne pointillée correspond à une régression linéaire des points expérimentaux.

de As_4 réduise la concentration d'antisites As_{Ga} présente dans la couche. La concentration maximale de bismuth des échantillons de Lewis est d'environ 20 %, ce qui est largement supérieur aux concentrations de ce projet. Une plus grande déviation des résultats expérimentaux par rapport à la régression linéaire est observée dans les résultats de Lewis. Trois points semblent augmenter la valeur de la pente qu'ils obtiennent. En les ignorant, une valeur extrapolée approchant les 6.33 Å de Tixier serait obtenue. Il est peu probable que des antisites As_{Ga} se trouvent en concentration notable dans les échantillons de ce doctorat étant donné la proximité avec la limite d'un manque d'arsenic. Il est par contre impossible d'exclure à ce point la présence de lacunes d'arsenic dans les échantillons obtenus au cours de ce projet, ce qui aurait pour effet de diminuer l'augmentation du paramètre de maille des couches avec la concentration de bismuth. La stœchiométrie des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de ce projet a été confirmée à l'aide des mesures RBS, mais l'incertitude sur les concentrations de gallium

et d'arsenic dans la couche est de l'ordre de 1 %, ce qui est largement supérieur à la concentration de lacunes d'arsenic qui pourraient expliquer la différence entre les résultats de ce projet et ceux de la littérature. La section 4.3 va sonder les sites d'incorporation des atomes dans la couche, ce qui pourrait permettre une estimation de la concentration de lacunes dans la couche et des atomes de bismuth sur des sites interstitiels.

Une amélioration de la qualité des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a eu lieu depuis les premières croissances par MBE par Tixier et *al.* La largeur à mi-hauteur des pics de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ obtenus par Tixier varie entre ≈ 115 arcsec pour un échantillon avec 3.1 % de Bi et une épaisseur de 270 nm et ≈ 190 arcsec pour un échantillon avec 1.3 % de Bi et une épaisseur de 110 nm [2]. Ces valeurs sont largement plus élevées que les ≈ 45 arcsec obtenus avec les courbes XRD $\omega - 2\theta$ de ce projet pour les croissances de ≈ 315 nm. De plus, les oscillations de Pendellösung commencent à être moins claires pour une concentration de Bi de 1.3 % et sont complètement disparues par une concentration de 3.1 % de Bi. La qualité des échantillons obtenus au cours de ce doctorat est donc supérieure à celle des échantillons obtenus par Tixier et *al.* et le paramètre de maille extrapolé du GaBi a_{GaBi} de 6.283 Å au cours de ce projet est jugé plus fiable.

Staab et *al.* ont déterminé que l'augmentation relative $\frac{\Delta d}{d}$ du paramètre de maille perpendiculaire d'une couche de GaAs possédant des antisites As_{Ga} est de 0.313 % par pour cent atomique d'excès d'arsenic [39]. Leur définition de pourcentage atomique en excès est le nombre d'atomes d'arsenic moins le nombre d'atomes de gallium, le tout divisé par le nombre total d'atomes dans la couche. En se basant sur les résultats de Staab, on estime que la concentration d'antisites dans les échantillons de Tixier pouvant expliquer leur pente plus élevée de l'évolution du paramètre de maille en fonction du paramètre de maille par rapport à celle de ce projet est de 0.05 % par pour cent de bismuth. Ce calcul suppose que la règle de Vegard est respectée. À 5 % de bismuth, une concentration d'antisites As_{Ga} de 0.25 % devient nécessaire pour expliquer la différence d'augmentation de paramètre de maille. Une telle concentration d'antisites est trop faible pour induire une différence visible dans l'apparence du pic de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par XRD et n'est pas observable par RBS.

4.1.7 Synthèse des paramètres de croissance et des propriétés d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de haute qualité cristalline.

La croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ d'excellente qualité cristalline a été effectuée par MBE à l'aide de précurseurs As_4 . Il a été établi qu'un ratio BEP Ga: As_4 de 1:3.1 permettait de soutenir des croissances planes, de haute qualité structurale, permettant une incorporation significative et uniforme de bismuth avec un taux d'incorporation pratiquement unitaire.

Augmenter le flux d'arsenic pour un ratio de 4 et 4.7 n'inhibe pas l'incorporation de bismuth et pourrait même contribuer à augmenter la plage de paramètres de croissance permettant la l'obtention de couches de bonne qualité cristalline pour une plage plus vaste de concentrations de bismuth.

Une diminution du ratio BEP As_4/Ga à 2.4 met le système en déficience d'arsenic durant la croissance, ce qui mène à la création de gros îlots composés majoritairement de gallium et à une faible qualité cristalline, tel que déterminé par des mesures RBS et XRD.

Une modification du ratio de pression de flux équivalent de bismuth X entre 0.0067 et 0.146 pour un BEPR $\text{Ga}:\text{As}_4:\text{Bi}$ de 1:3.1:X permet un contrôle de la concentration de bismuth dans les couches entre 0.25 et 5 %, une relation linéaire entre la concentration et la pression de flux équivalent de bismuth est observée à la figure 4.23. La dispersion des données expérimentales est également très faible, et aucune tendance en fonction de la température n'est observée.

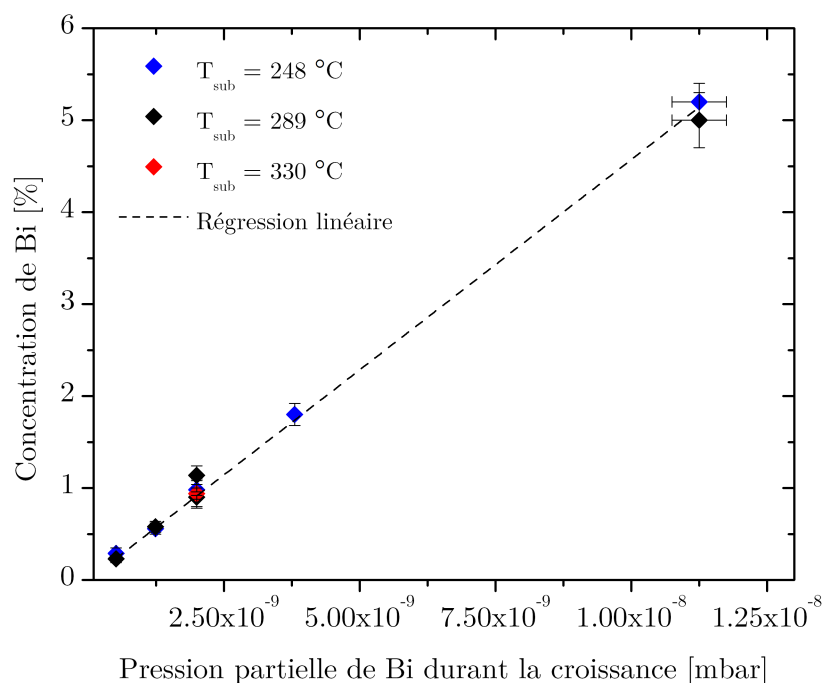


Figure 4.23 Concentration de bismuth dans les échantillons déterminée par les mesures RBS en fonction de la pression partielle de Bi fournie lors de la croissance.

Une relation linéaire avec une très faible déviation des données expérimentales a été obtenue entre le paramètre de maille relaxé a_R et la concentration de bismuth dans les couches pour une plage de concentration de bismuth allant de 0 à 5 %. Une extrapolation du paramètre de maille du GaBi pour une concentration en bismuth de 100 % dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ donne une

valeur a_{GaBi} de 6.283 Å, ce qui est plus faible que les valeurs obtenues dans la littérature de 6.33 Å [2] et 6.37 Å [27]. La qualité cristalline supérieure des échantillons de ce projet donne une bonne confiance en la valeur extrapolée pour la plage de concentrations obtenues. Tout en ne pouvant exclure la présence de lacunes, une concentration d'antisites As_{Ga} plus faible de 0.05 % par pour cent de bismuth dans la couche pourrait expliquer la différence entre les croissances de ce projet et les résultats de Tixier.

4.2 Simulation de l'impact de défauts ponctuels dans le GaAs sur les propriétés structurales et vibrationnelles

Les impacts de défauts ponctuels dans le GaAs sur les paramètres de maille et les distances entre atomes voisins ont été calculés à l'aide de simulations *DFT-GGA*. La variation des paramètres de maille servira l'analyse des données XRD alors que l'impact sur le déplacement induit sur les plus proches voisins servira principalement à quantifier la présence de certains défauts lorsque les sites d'incorporation seront sondés à l'aide de courbes angulaires RBS.

Le tableau 4.3 donne les différentes configurations atomiques simulées. Les défauts ponctuels simulés correspondent aux défauts qui ont une probabilité raisonnable d'être présents dans le $GaAs_{1-x}Bi_x$, soit des atomes de bismuth sur des sites substitutionnels à des atomes d'arsenic Bi_{As} et interstitiels sur des sites octaédriques Bi_{oct} , des antisites As_{Ga} communs dans le LT-GaAs et des lacunes d'arsenic (les échantillons obtenus au cours de ce doctorat sont près d'être en déficience d'arsenic, tel qu'expliqué à la section 4.1).

La concentration des défauts est de 1/32, soit 3.125 %. Cette concentration est valide autant pour les systèmes où des atomes sont substitués que pour ceux où un atome est ajouté ou retiré. Les systèmes ont été simulés en n'imposant aucune restriction à la maille atomique (systèmes relaxés) et en contraignant le paramètre de maille dans le plan (0 0 1) à celui obtenu pour la simulation du système de GaAs pur (systèmes pseudomorphiques), éliminant le besoin de connaître les coefficients du tenseur de rigidité élastique afin de passer d'une configuration à l'autre.

4.2.1 Variation du paramètre de maille du GaAs avec des défauts ponctuels

Le tableau 4.4 donne les paramètres de maille relaxés a_R et perpendiculaires a_{\perp} des systèmes relaxés et pseudomorphiques suite à l'accommodation des déformations locales introduites par les défauts. Dans le cas des simulations sur les systèmes pseudomorphiques, le paramètre de maille parallèle est celui du GaAs, soit $a_{\parallel} = 5.748$ Å. Les incertitudes sur ces valeurs correspondent à la différence entre les résultats obtenus pour un maillage de 2x2x2 et 4x4x4

Tableau 4.3 Paramètres des simulations en DFT.

Système simulé	Type de défaut	N_{Ga}	N_{As}	N_{Bi}
GaAs	-	32	32	0
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	Bi_{As}	32	31	1
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$	Bi_{oct}	32	31	1
GaAs	As_{Ga}	33	31	0
GaAs	As_{v}	32	31	0
GaBi	-	32	0	32

et représentent donc une borne d'incertitude supérieure qui devrait en réalité être beaucoup plus petite. Le calcul du pourcentage d'écart ξ du paramètre de maille des systèmes par pour cent de défaut ponctuel par rapport à celui du GaAs suppose qu'une relation linéaire est respectée entre la variation des paramètres de maille et la concentration de défauts.

Tableau 4.4 Paramètres de maille relaxés a_R et perpendiculaires a_{\perp} des systèmes simulés en DFT pour des systèmes non contraints et pseudomorphiques. Le pourcentage d'écart ξ relatif au paramètre de maille du GaAs par pour cent de défaut ponctuel est fourni. Les ratios de Poisson ν obtenus à partir des paramètres de maille relaxés a_R et perpendiculaires a_{\perp} et de l'équation B.2 sont donnés au bas du tableau.

Paramètre	GaAs	Bi_{As}	Bi_{oct}	As_{Ga}	As_{v}	GaBi
Systèmes relaxés						
a_R [Å]	$5.748 \pm 2 \times 10^{-5}$	$5.775 \pm 2.8 \times 10^{-4}$	$5.821 \pm 7.0 \times 10^{-4}$	$5.767 \pm 6 \times 10^{-5}$	$5.729 \pm 1.5 \times 10^{-3}$	$6.471 \pm 1.9 \times 10^{-3}$
ξ [%]	0	0.149	0.405	0.106	-0.107	0.126
Systèmes pseudomorphiques						
a_{\perp} [Å]	$5.748 \pm 2 \times 10^{-5}$	$5.798 \pm 4.6 \times 10^{-4}$	$5.890 \pm 5.1 \times 10^{-4}$	$5.784 \pm 1.3 \times 10^{-4}$	$5.711 \pm 1.8 \times 10^{-3}$	$7.457 \pm 1.9 \times 10^{-3}$
ξ [%]	0	0.276	0.787	0.200	-0.209	0.297
Ratio de Poisson						
ν	N/D	0.300 ± 0.007	0.321 ± 0.004	0.310 ± 0.003	0.325 ± 0.004	0.405 ± 0.001

Les paramètres de maille relaxés a_R du GaAs et du GaBi ont un pourcentage d'écart de 1.7 et 2.2 %, respectivement, avec les valeurs de la littérature, ce qui est similaire aux différents résultats de simulations *DFT* de la littérature (voir le tableau 2.3 pour les résultats de simulation du GaAs et le tableau 2.4 pour les résultats du GaBi).

La variation relative des paramètres de maille relaxés a_R des systèmes simulés par pour cent de défauts par rapport au GaAs va de -0.11 % pour une lacune d'arsenic As_{v} à 0.41 % pour un atome de bismuth interstitiel Bi_{oct} sur un site octaédrique se situant au centre de la maille cristalline. Entre ces deux extrêmes se situent les antisites As_{Ga} à 0.11 % et les atomes de bismuth substitutionnels à de l'arsenic (Bi_{As}) à 0.15 %. À concentration égale, le défaut Bi_{As} cause une augmentation du paramètre de maille relaxé supérieure de 41 % à celle causée par les antisites As_{Ga} et son effet devrait donc être plus prononcé sur des spectres XRD.

Passer d'un système relaxé à un système pseudomorphique double approximativement le pourcentage d'écart relatif ξ pour tous les défauts simulés. Ce résultat est attendu étant donné qu'en insérant le ratio de Poisson ν de 0.3113 du GaAs dans la relation B.2, on obtient que la déformation est distribuée presque équitablement sur la composante a_{\perp} et la composante a_{\parallel} .

Le pourcentage d'écart de 38 % entre le ξ du Bi_{As} et du As_{Ga} des simulations pseudomorphiques est similaire à la valeur de 41 % provenant des simulations relaxées. Le pourcentage d'écart ξ de 0.20 % du paramètre de maille perpendiculaire du système d'antisites As_{Ga} est plus faible que la valeur de 0.31 % obtenue par Staab et *al.* [39] alors que les résultats de Staab semblent bien reproduire les résultats de la littérature.

Une extrapolation à une concentration de défauts de 100 % du paramètre de maille relaxé du système Bi_{As} donne une valeur de paramètre de maille du GaBi supérieure de 2 % à la valeur de 6.47 Å pour la simulation du GaBi. Cet écart entre les deux valeurs pourrait être signe d'un léger *bowing* dans l'évolution du paramètre de maille pour les sites Bi_{As} , mais des simulations avec différentes concentrations de Bi_{As} sont nécessaires afin de vérifier cette hypothèse. L'évolution du paramètre de maille pour le système Bi_{As} s'apparente à l'augmentation du paramètre de maille obtenue par Menezla et *al.* [51] dans la région de concentration allant de 0 à 5 % de bismuth (voir la figure 2.17 pour une représentation des résultats de Menezla et *al.*).

Le bas du tableau 4.4 donne les ratios de Poisson permettant de passer du paramètre de maille relaxé au paramètre de maille perpendiculaire des systèmes cohérents à l'aide de l'équation B.2 présentée en annexe. Les ratios de Poisson obtenus sont relativement élevés pour une concentration de défauts de 3.125 %, bien qu'ils soient du même ordre que la valeur de 0.3113 ± 0.0012 du GaAs. Bien qu'il soit normal que le ratio de Poisson du GaBi soit plus élevé que celui des autres systèmes à cause de sa concentration effective beaucoup plus élevée de défauts, la valeur de 0.405 est passablement plus élevée que celle d'autres semiconducteurs binaires III-V (≈ 0.35 pour InP, InAs et InSb [3]).

Des valeurs différentes du paramètre de maille du GaBi ont été extrapolées expérimentalement entre ce projet ($a_{\text{GaBi}} = 6.28$ Å) et les études de Tixier ($a_{\text{GaBi}} = 6.33$ Å) et de Lewis ($a_{\text{GaBi}} = 6.37$ Å). Les valeurs de ξ obtenues par les simulations *DFT* permettent d'estimer à 0.078 et 0.15 % par pour cent de bismuth, respectivement, la concentration d'antisites dans les échantillons de Tixier et Lewis comblant l'écart avec les résultats expérimentaux de ce projet. Ces valeurs sont forcément plus élevées que celles obtenues avec les résultats de Staab et *al.*[39]

4.2.2 Déplacements des atomes autour de défauts ponctuels dans le GaAs

Les simulations *DFT* ont permis d'évaluer les déformations locales induites par l'incorporation de défauts ponctuels dans le GaAs. La distance moyenne d_{moyen} entre deux atomes plus proches voisins dans la maille, définie à l'aide de,

$$d_{moyen} = \sqrt{\left(a * \left(\frac{1}{4} - 0\right)\right)^2 + \left(b * \left(\frac{1}{4} - 0\right)\right)^2 + \left(c * \left(\frac{1}{4} - 0\right)\right)^2}, \quad (4.2)$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}, \quad (4.3)$$

ne fait que considérer deux atomes positionnés à leurs sites idéaux de $(0,0,0)$ et $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. La distance $d_{défaut}$ entre atomes plus proches voisins autour d'un défaut est calculée directement à partir des coordonnées atomiques des simulations. Dans le cas d'une lacune d'arsenic, la distance $d_{défaut}$ entre plus proches voisins pour les défauts correspond à la distance entre les atomes déplacés et le centre de la lacune

Le tableau 4.5 donne les valeurs de d_{moyen} et de $d_{défaut}$ pour les systèmes relaxés et pseudomorphiques ainsi que l'écart absolu et le pourcentage d'écart entre ces deux paramètres. Les pourcentages d'écart entre les valeurs de d_{moyen} et de $d_{défaut}$ ne sont pas normalisés pour une concentration de défauts de 1 % étant donné qu'il est peu probable qu'il y ait une relation linéaire entre ce pourcentage d'écart et la concentration de défauts. Pour de faibles concentrations de défauts, le rayon de déformation induit par la présence d'un défaut ponctuel est potentiellement indépendant de la concentration étant donné que les défauts sont trop peu nombreux pour ressentir leurs effets entre eux. Les pourcentages d'écart Δd_{moyen} et $\Delta d_{défaut}$ entre les valeurs de d_{moyen} et $d_{défaut}$ des simulations relaxées et pseudomorphiques sont donnés au bas du tableau 4.5.

Les plus importantes déformations locales sont pour les deux défauts ajoutant ou soustrayant des atomes, soit les Bi_{oct} et les As_{v} , ce qui est compréhensible. Des écarts d'environ 11 et -13 % existent entre la séparation moyenne de deux atomes plus proches voisins et de deux atomes plus proches voisins autour d'un défaut pour les Bi_{oct} et les As_{v} , respectivement. Dans le cas de la lacune d'arsenic, le signe négatif indique que les atomes se rapprochent de la lacune tandis que le signe positif des autres pourcentages d'écart indique que les atomes plus proches voisins sont repoussés par le défaut ponctuel.

La déformation locale imposée par le Bi_{As} est beaucoup plus importante que celle des antisites As_{Ga} , ce qui est probablement dû aux atomes de bismuth qui sont considérablement plus

Tableau 4.5 Distances moyennes d_{moyen} entre les atomes plus proches voisins de la maille et distances entre les défauts et leurs plus proches voisins $d_{défaut}$ pour les simulations relaxées et pseudomorphiques. Les écarts absolus et relatifs donnés sont entre d_{moyen} et $d_{défaut}$. La section du bas donne les pourcentages d'écart entre les résultats des simulations relaxées et pseudomorphiques pour d_{moyen} et $d_{défaut}$.

Paramètre	GaAs	Bi _{As}	Bi _{oct}	As _{Ga}	As _v	GaBi
Simulations relaxées						
d_{moyen} [Å]	2.489	2.501	2.521	2.497	2.481	2.802
$d_{défaut}$ [Å]	N/D	2.689	2.802	2.600	2.155	N/D
Écart absolu [Å]	N/D	0.19	0.28	0.10	-0.33	N/D
Pourcentage d'écart [%]	N/D	7.5	11.2	4.1	-13.1	N/D
Simulations pseudomorphiques						
d_{moyen} [Å]	2.489	2.496	2.510	2.494	2.484	2.758
$d_{défaut}$ [Å]	N/D	2.684	2.802	2.597	2.157	N/D
Écart absolu [Å]	N/D	0.19	0.29	0.10	-0.33	N/D
Pourcentage d'écart [%]	N/D	7.5	11.7	4.1	-13.2	N/D
Comparaison entre les simulations relaxées et pseudomorphiques						
Δd_{moyen} [%]	N/D	-0.17	-0.44	-0.12	0.12	-1.57
$\Delta d_{défaut}$ [%]	N/D	-0.17	-0.004	-0.10	0.06	N/D

gros que les atomes de gallium et d'arsenic. Pour des pourcentages d'écart ξ de variation du paramètre de maille relaxé de 0.149 et 0.106 % pour le Bi_{As} et le As_{Ga} respectivement (voir le tableau 4.4), l'augmentation de la séparation entre les plus proches voisins autour du défaut par rapport au GaAs est de 7.53 et 4.09 %. L'écart relatif entre les valeurs de ξ pour la variation de a_R est de 38 % tandis que l'écart relatif pour la variation de la distance entre les plus proches voisins autour du défaut comparativement à la moyenne dans la maille $a_{défaut}$ est de 84 %. Pour les simulations sur des systèmes pseudomorphiques, ces pourcentages d'écart sont de 38 % pour les valeurs de ξ et de 83 % pour la distance entre les plus proches voisins autour du défaut. En ignorant différents facteurs expérimentaux tels que les coefficients d'absorption pour le GaAs ou bien le pouvoir d'arrêt pour les mesures RBS, les sites Bi_{As} seront plus facilement détectables que les As_{Ga} sur des spectres angulaires RBS pour une même séparation angulaire sur une courbe XRD. La plus grande déformation locale pour une même augmentation du paramètre de maille a pour effet d'exposer plus significativement les atomes hors de leurs sites idéaux.

Les pourcentages d'écart donnés au bas du tableau 4.5 ont pour but de comparer les simulations relaxées et pseudomorphiques. De manière générale, ces pourcentages d'écart sont

plutôt faibles et sont légèrement plus élevés pour les systèmes de défauts induisant les plus grandes contraintes locales dans la couche, soient les Bi_{oct} (ce défaut affecte même significativement ses deuxièmes plus proches voisins) et le GaBi (la déformation tétragonale subie par ce système est très prononcée).

4.2.3 Déplacement dans le canal des atomes autour de défauts ponctuels dans le GaAs

Orienter un cristal épitaxial de GaAs ou de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ selon une direction cristalline donnée a pour effet de créer des rangées atomiques pour lesquelles les atomes de la couche sont alignés et les zones entre ces rangées atomiques sont communément désignées comme étant des canaux. Les courbes angulaires de spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford sont particulièrement sensibles au déplacement d'atomes dans ces canaux étant donné qu'ils deviennent alors exposés au passage des ions incidents tandis que les atomes sur leurs sites idéaux sont cachés derrière leur rangées atomiques.

Une conséquence des variations locales des distances atomiques entre un défaut ponctuel et ses atomes plus proches voisins est que ces atomes plus proches voisins sont déplacés dans les canaux, et donc hors de leurs rangées atomiques. L'amplitude du déplacement dans le canal de ces atomes projetée sur le plan d'acquisition est extraite des simulations *DFT-GGA*, ce qui va permettre une analyse quantitative de l'impact des défauts ponctuels sur les courbes angulaires RBS.

Les figures 4.24 et 4.25 montrent les positions atomiques finales selon différentes orientations cristallines pour les systèmes non contraints alors que les figures 4.26 et 4.27 montrent les mêmes défauts ponctuels pour les systèmes pseudomorphiques. Chaque système est représenté selon 3 orientations cristallines. La première orientation cristalline observée montre l'impact sur le paramètre de maille c qui sera affecté lors de la simulation de systèmes pseudomorphiques selon $(0\ 0\ 1)$. La seconde orientation cristalline donne la représentation de ce que les ions incidents ressentent lors de l'acquisition de courbes angulaires RBS selon $[0\ 0\ 1]$ tandis que la troisième orientation cristalline correspond à la structure rencontrée par les ions incidents lors de courbes angulaires RBS selon $[0\ 1\ 1]$. Les distances entre plus proches voisins affichées sur ces figures correspondent à leur projection dans le plan et sont récapitulées à la figure 4.28.

Les déplacements projetés dans le canal des systèmes Bi_{As} sont approximativement deux fois plus prononcés que ceux du As_{Ga} pour les simulations relaxées et pseudomorphiques, ce qui est consistant avec les résultats du tableau 4.5 discutés précédemment. Le déplacement dans le canal des atomes d'arsenic (de gallium) du Bi_{As} (As_{Ga}) pour les orientations cristallines

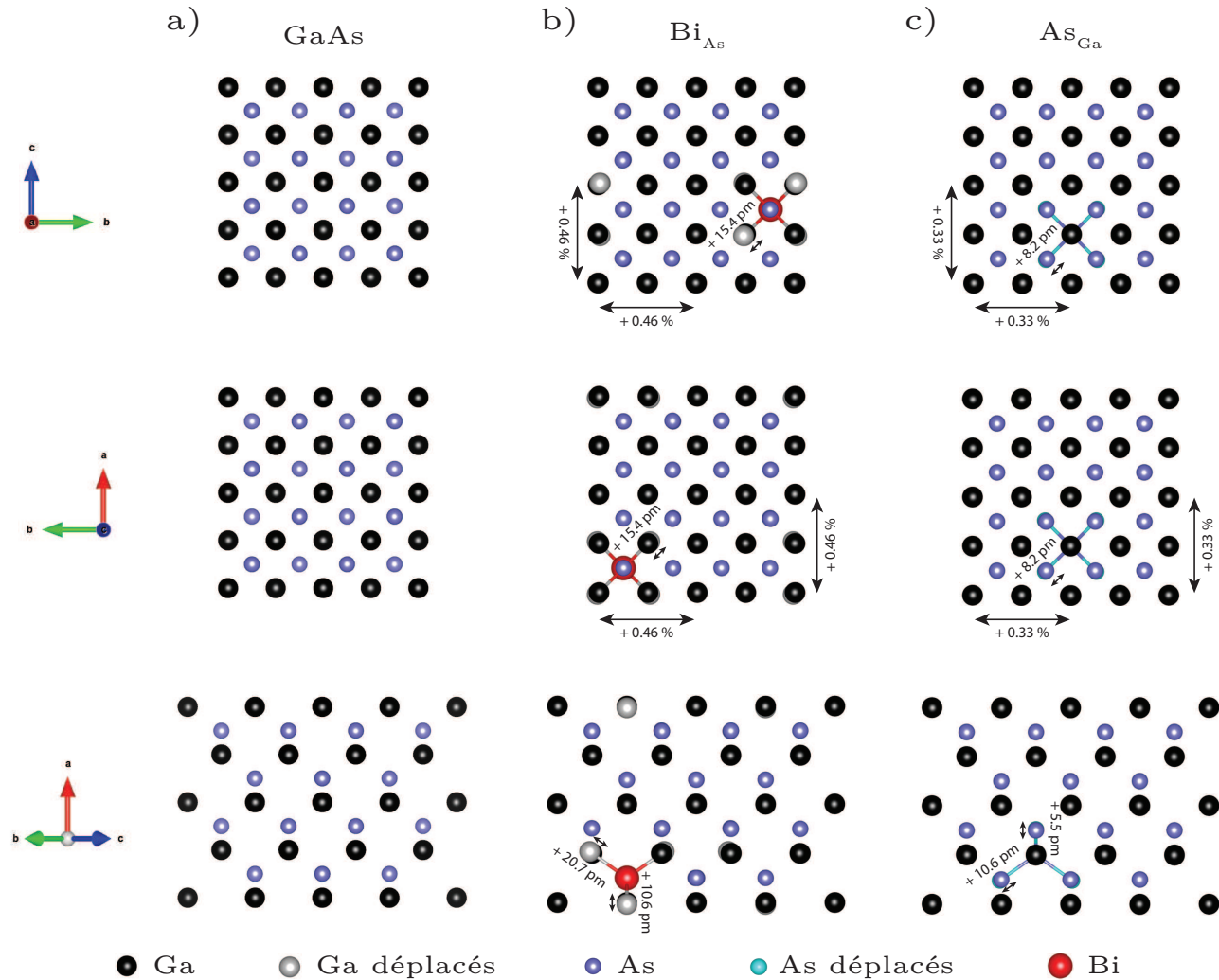


Figure 4.24 Représentation des positions atomiques finales des simulations relaxées pour le a) GaAs b) GaAsBi avec un Bi substitutionnel à un atome d'arsenic Bi_{As} et c) GaAs avec un antisite As_{Ga}. L'antisite se situe derrière un atome de gallium. Toutes les images montrent une maille 2x2x2 et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90].

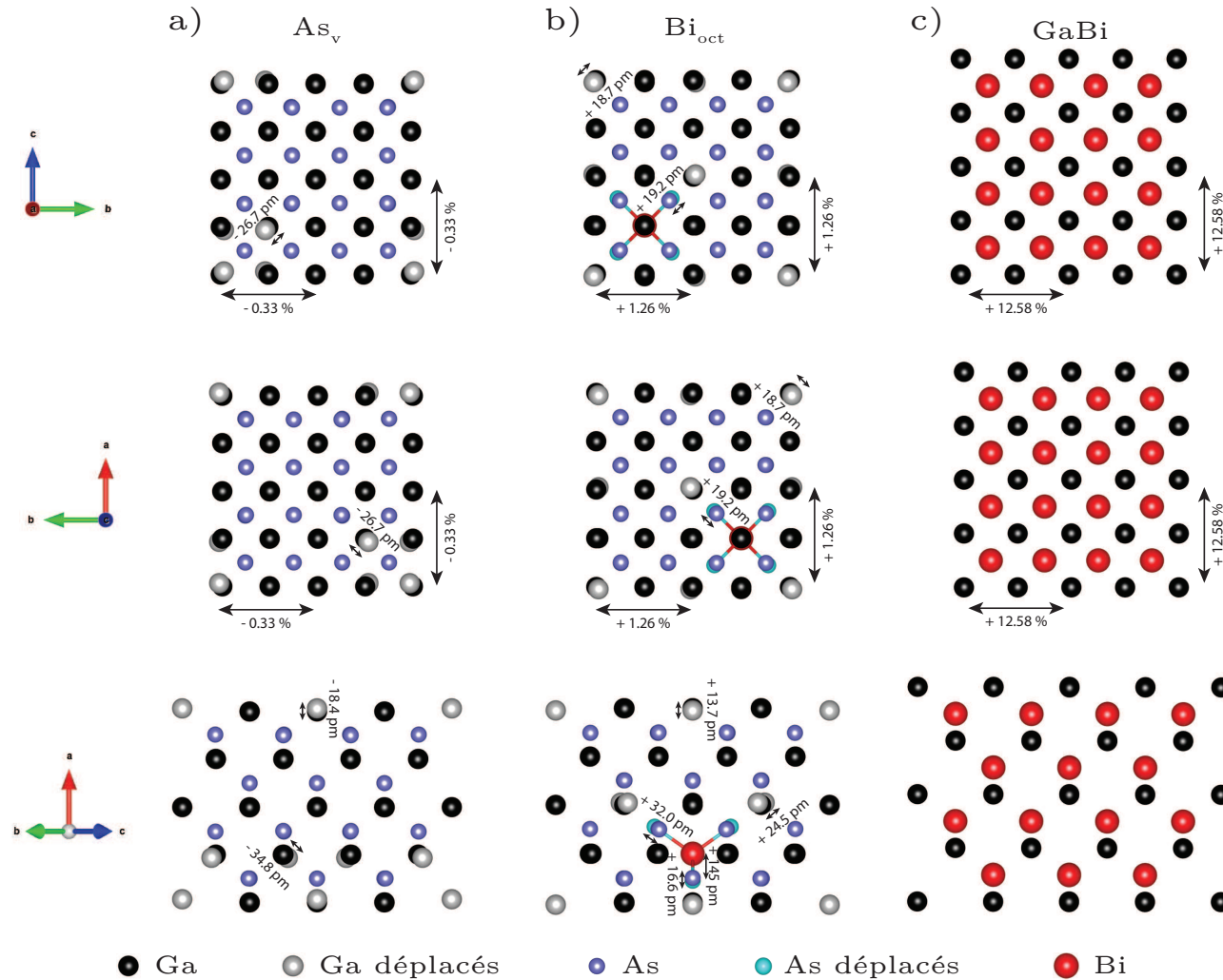


Figure 4.25 Représentation des positions atomiques finales des simulations relaxées pour le a) GaAs avec une lacune d'arsenic As_v b) GaAsBi avec un Bi interstitiel sur un site octaédrique Bi_{oct} et c) GaBi. Toutes les images montrent une maille $2 \times 2 \times 2$ et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90].

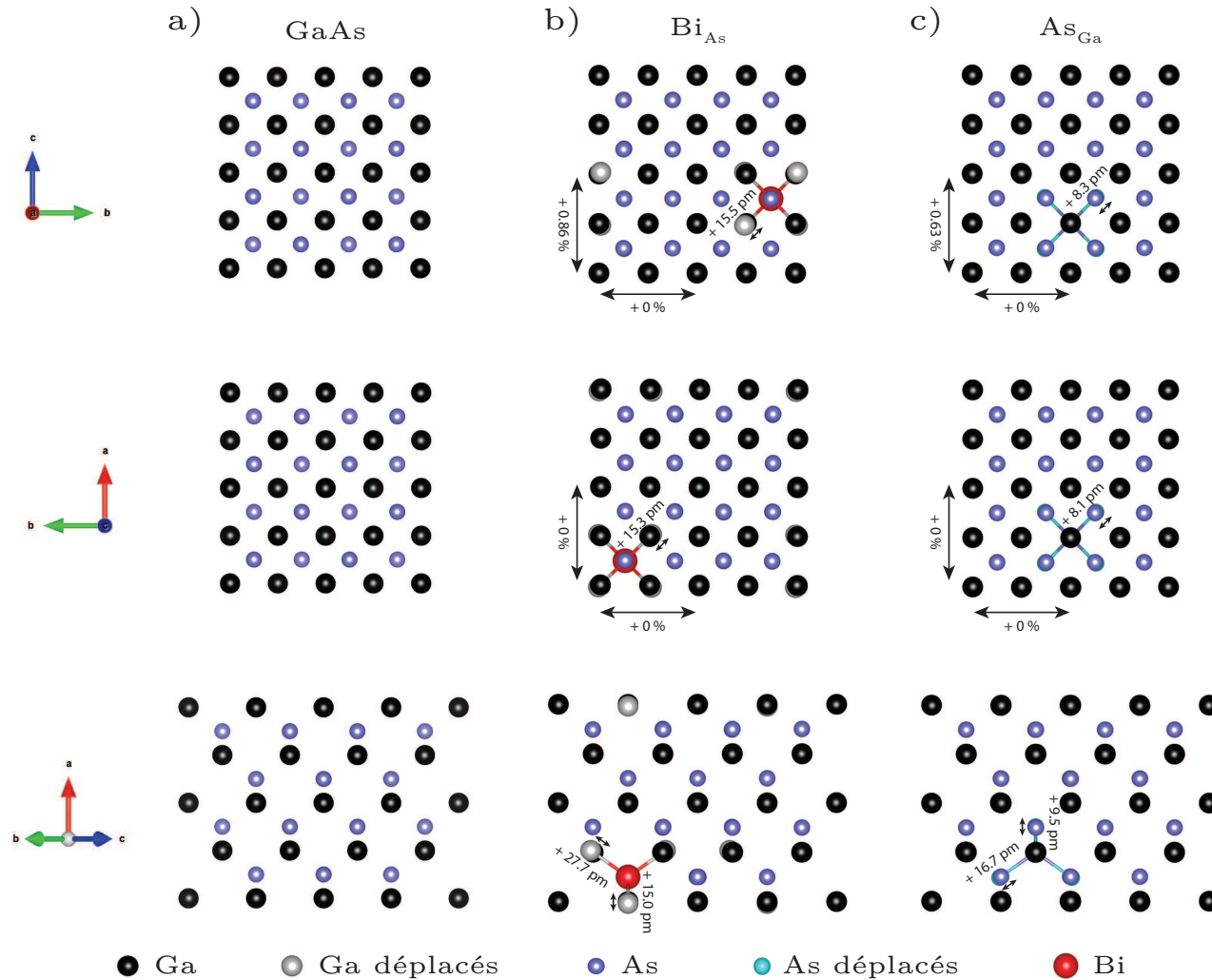


Figure 4.26 Représentation des positions atomiques finales des simulations pseudomorphiques pour le a) GaAs b) GaAsBi avec un Bi substitutionnel à un atome d'arsenic Bi_{As} et c) GaAs avec un antisite As_{Ga} . L'antisite se situe derrière un atome de gallium. Toutes les images montrent une maille $2 \times 2 \times 2$ et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90].

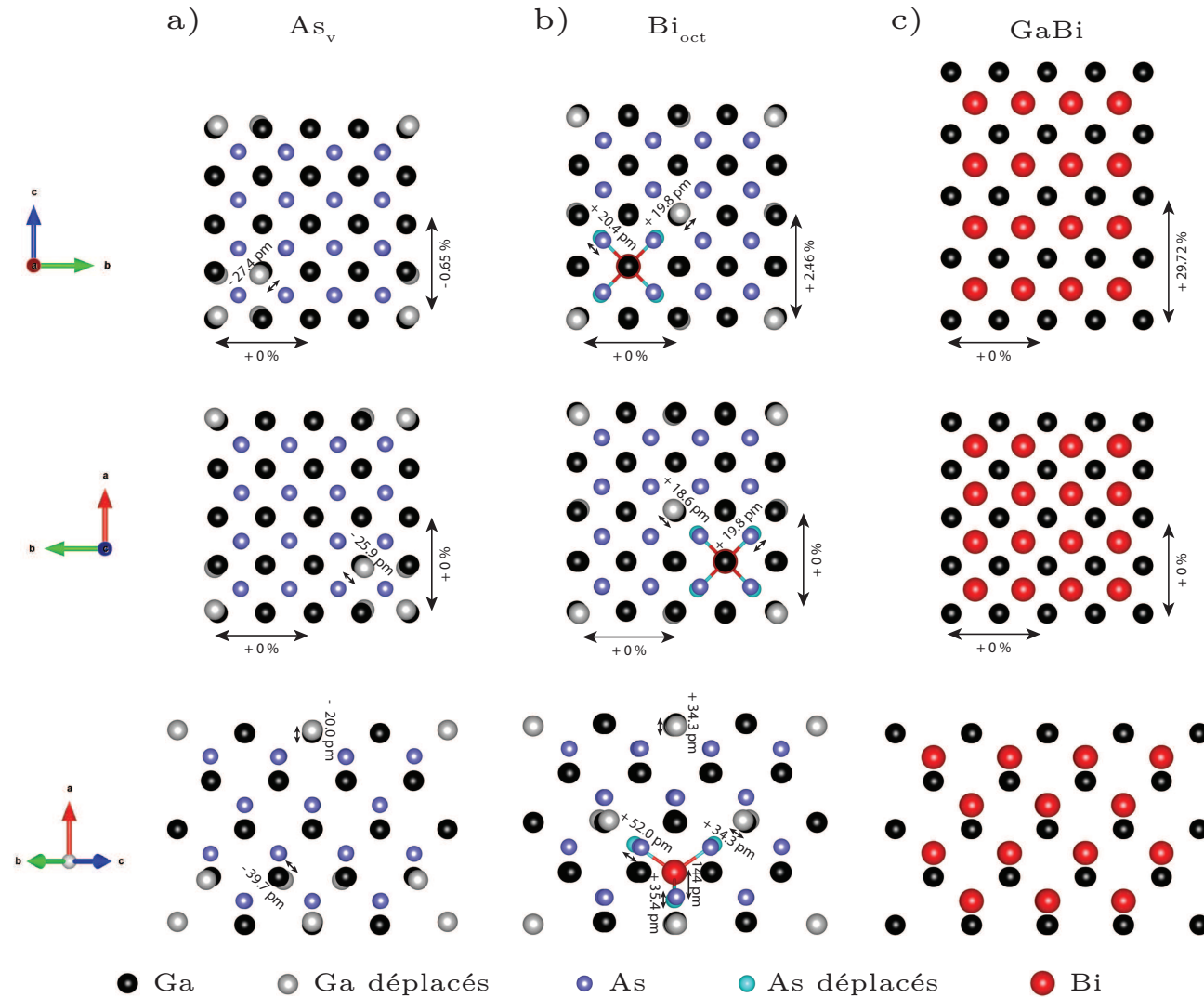


Figure 4.27 Représentation des positions atomiques finales des simulations contraintes pour le a) GaAs avec une lacune d'arsenic As_v b) GaAsBi avec un Bi interstitiel sur un site octaédrique Bi_{oct} et c) GaBi. Toutes les images montrent une maille $2 \times 2 \times 2$ et les liaisons atomiques entre les défauts simulés et leurs plus proches voisins sont montrées. Le pourcentage d'écart pour le paramètre de maille est relatif au paramètre de maille du GaAs simulé tandis que le déplacement absolu dans le canal pour les atomes plus proches voisins correspond au déplacement subi dans le plan, donc dans le canal. Chaque ligne correspond à une vision selon une direction détaillée selon les systèmes d'axes donnés. Les images ont été générées à l'aide du logiciel VESTA [90].

selon $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ est de 15.4 pm (8.2 pm) alors qu'il est de 20.7 et 10.6 pm (10.6 et 5.5 pm) pour la vue selon $[0\ 1\ 1]$. Le signal provenant des atomes de gallium ne pouvant être isolé de celui des atomes d'arsenic dans les spectres RBS étant donné les numéros atomiques rapprochés de ces éléments, il est probable que le signal provenant des atomes déplacés par une faible concentration d'antisites As_{Ga} soit masqué par le signal des atomes déplacés par les Bi_{As} plus nombreux.

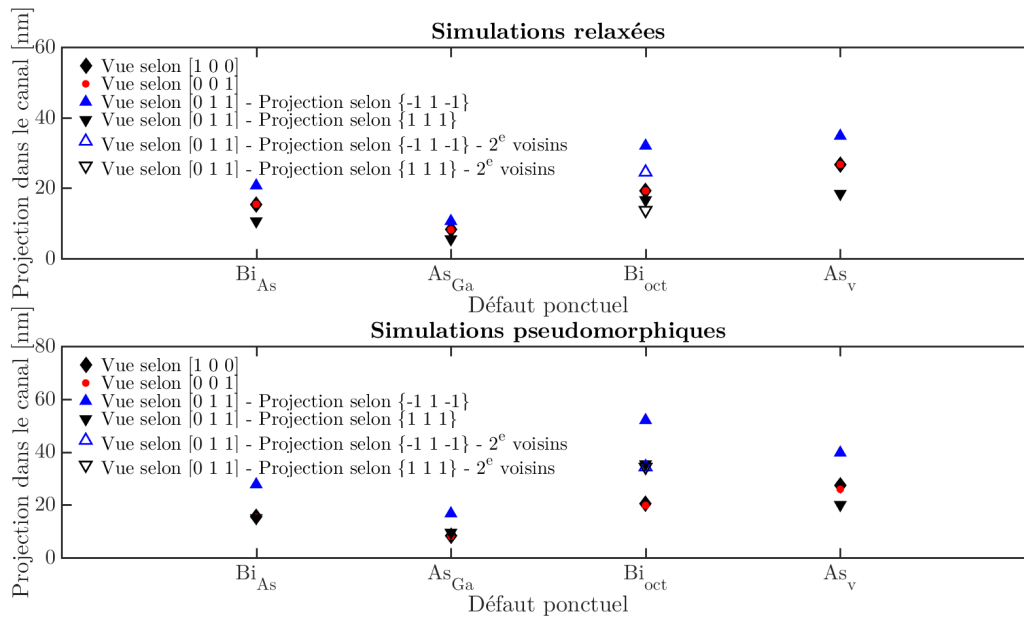


Figure 4.28 Récapitulatif des déplacements induits sur les atomes plus proches voisins et deuxièmes plus proches voisins pour différents défauts ponctuels dans le GaAs selon les simulations *DFT-GGA*. Les résultats pour les simulations relaxées et pseudomorphiques sont présentés.

Pour les lacunes d'arsenic As_v (atomes de Bi interstitiels octaédriques Bi_{oct}), les déplacements dans le canal sont de 26.7 pm (19.2 pm) selon $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ alors qu'elles sont de 34.8 et 18.4 pm (32.0 et 14.5 pm) selon $[0\ 1\ 1]$. Les déplacements induits par les lacunes d'arsenic sont légèrement plus grands que ceux du Bi_{oct} . Les atomes de bismuth interstitiels sur des sites octaédriques ont par contre la particularité d'affecter beaucoup plus fortement leurs deuxièmes plus proches voisins, les déplaçant dans le canal de 18.7 pm pour les orientations selon $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ et de 24.5 et 13.7 pm selon $[0\ 1\ 1]$. De plus, l'atome de Bi sur un site octaédrique est visible dans le canal et se situe approximativement à 145 pm d'un de ses atomes d'arsenic plus proches voisins, ce qui est largement supérieur comme déplacement dans le canal à ce que tous les autres défauts induisent et le rend particulièrement visible

pour des spectres angulaires RBS.

Les amplitudes de déplacement des atomes dans le canal obtenues des simulations pseudomorphiques pour les projections selon $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ sont très similaires à celles tirées des simulations relaxées, les faibles variations étant attribuées à la déformation tétragonale de la maille. Des considérations géométriques font en sorte que les déplacements dans le canal des simulations pseudomorphiques pour les projections selon $[0\ 1\ 1]$ augmentent d'environ 50 % comparativement aux simulations relaxées. Les conclusions générales tirées de l'analyse des simulations relaxées restent valides pour les simulations pseudomorphiques.

L'amplitude de ces déplacements ainsi que la variation du paramètre de maille de ces systèmes de défauts ponctuels sont nécessaires afin de quantifier leur impact sur les courbes angulaires RBS. Cette étude est faite à la section 4.3.1.3.

4.2.4 Coefficients du tenseur de rigidité élastique du GaAs avec des défauts ponctuels

Les coefficients du tenseur de rigidité élastique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ n'étant pas connus, ceux-ci sont habituellement approximés par ceux du GaAs. La détermination par *DFPT* des coefficients du tenseur d'élasticité du GaAs et du GaBi va permettre de quantifier l'impact d'une telle approximation.

Afin d'obtenir les coefficients d'élasticité d'un système, les simulations *DFPT* effectuent tout d'abord une relaxation du système, ce qui donne les positions atomiques et paramètres de maille minimisant les forces internes du système. Des perturbations de deuxième ordre sont par la suite effectuées sur cet état, soit une perturbation sur les vecteurs d'onde k et une perturbation sur les positions atomiques. La variation énergétique en fonction de ces perturbations est utilisée afin d'obtenir les coefficients d'élasticité du système, qui correspondent à la capacité d'un matériau à se déformer et sont donc reliés aux coûts énergétiques de ces déformations. Ces simulations ont été effectuées sur des systèmes de 16 atomes.

Les coefficients du tenseur de rigidité élastique et les ratios de Poisson qui en découlent selon l'équation B.3 sont listés au tableau 4.6. Les valeurs expérimentales de plusieurs semiconducteurs III-V sont également listées aux fins de comparaison.

Le ratio de Poisson pour le GaAs de 0.3123 obtenu dans le cadre de ce projet est très près des valeurs trouvées dans la littérature, se situant à seulement 0.19 % d'écart avec la valeur de 0.3117 obtenue expérimentalement par Bateman et *al.* Les coefficients du tenseur de rigidité élastiques du GaAs obtenus dans ce travail se situent à ≈ -1.5 % de ceux obtenus par Bateman et *al.*, ce qui est faible comme différence. Le ratio de Poisson du GaBi obtenu par simulation

Tableau 4.6 Coefficients du tenseur de rigidité élastique obtenus par simulations *DFPT-LDA* au cours de ce projet. Les coefficients expérimentaux du GaAs et de la majorité des semiconducteurs III-V sont donnés aux fins de comparaison. Les ratios de Poisson calculés à partir des coefficients du tenseur de rigidité élastique sont donnés à la dernière colonne.

Système	C_{11} [10 ² GPa]	C_{12} [10 ² GPa]	C_{44} [10 ² GPa]	ν
GaAs [†]	1.168	0.530	0.585	0.3123
GaBi [†]	0.671	0.352	0.326	0.3441
GaAs _{exp} [‡]	1.188	0.538	0.594	0.3117
AlP _{exp} ^{‡‡}	1.330	0.630	0.615	0.3214
AlAs _{exp} ^{‡‡}	1.250	0.534	0.542	0.2993
AlSb _{exp} ^{‡‡}	0.877	0.434	0.408	0.3311
GaP _{exp} ^{‡‡}	1.405	0.620	0.703	0.3063
GaSb _{exp} ^{‡‡}	0.884	0.403	0.432	0.3129
InP _{exp} ^{‡‡}	1.011	0.561	0.456	0.3569
InAs _{exp} ^{‡‡}	0.833	0.453	0.396	0.3521
InSb _{exp} ^{‡‡}	0.685	0.374	0.311	0.3530

†: Résultats *DFPT* de ce projet

‡: Résultats expérimentaux tirés de Bateman [81]

‡‡: Résultats expérimentaux tirés de Vurgaftman [3]

possède un écart relatif d'environ 10 % avec la valeur du GaAs, mais se situe tout de même dans la même plage de valeurs des semiconducteurs III-V. Le ratio de Poisson du GaBi obtenu au cours de ce projet se situe à l'intérieur de la plage de résultats théoriques de la littérature allant de 0.2562 [52] à 0.3629 [51] et passant par des valeurs intermédiaires [51, 79].

L'utilisation d'un ratio de Poisson par interpolation linéaire pour le GaAs_{1-x}Bi_x au lieu de l'approximer par celui du GaAs pour des échantillons entièrement contraints avec une concentration de 1, 5 et 20 % de Bi a pour effet de diminuer la concentration de bismuth à 0.999, 4.98 et 19.7 %, respectivement. L'impact de l'approximation du ratio de Poisson des échantillons du GaAs_{1-x}Bi_x par celui du GaAs n'est donc pas significatif pour la plage de concentrations de bismuth allant de 0.25 à 5 % pour les échantillons crus au cours de ce projet étant donné que l'incertitude maximale sur la mesure est supérieure à cette erreur d'approximation.

4.2.5 Fréquences phononiques du GaAs avec des défauts ponctuels

Les fréquences de vibration phononiques ont également été obtenues par des simulations *DFPT* afin de mieux analyser les résultats de spectroscopie Raman obtenus au cours de ce projet et les différents résultats présents dans la littérature. Ces simulations ont permis de calculer la fréquence de vibration des modes LO et TO du GaAs et du GaBi.

Similairement à la procédure permettant de calculer les coefficients du tenseur de rigidité élastique des systèmes simulés, la simulation des fréquences Raman débute par une relaxation du système donnant les coordonnées atomiques et les paramètres de maille minimisant les forces internes des systèmes. Des perturbations de troisième ordre sont par la suite effectuées sur ces états relaxés. Une dérivation seconde de l'énergie par rapport au champ électrique suivi d'une dérivée de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques sur ces états relaxés permettent de calculer les fréquences Raman des systèmes. Les simulations *DFPT* effectuées au cours de ce projet afin d'obtenir les fréquences de vibration Raman ne donnent pas des résultats valides si l'énergie de la bande interdite est nulle ou près d'être nulle, ce qui est le cas pour le GaBi. Les fréquences Raman obtenues pour ce composé binaire doivent donc être considérées avec prudence.

Les résultats des simulations *DFPT-LDA* pour les fréquences de vibration Raman sont donnés au tableau 4.7. Pour le GaAs, la fréquence du mode TO est très près de la valeur de 269 cm^{-1} accepté dans la littérature tandis que la fréquence du mode LO est légèrement différente de la valeur de 292 cm^{-1} normalement utilisée. Pour le GaBi, les fréquences des modes LO et TO sont de 193.4 cm^{-1} et 191.1 cm^{-1} , respectivement. La fréquence des modes LO et TO du GaBi sont plutôt proches comparativement à celles du GaAs, phénomène également noté dans l'étude de Shahri *et al.* [82] qui mentionne des fréquences de 172.64 et 170.76 cm^{-1} pour les modes LO et TO, respectivement. L'absence de résultats expérimentaux déterminant hors de tout doute la fréquence des modes LO et TO du GaBi, il est difficile de comparer la validité de ces deux résultats. Rappelons toutefois que le GaBi possède une énergie de bande interdite presque nulle, ce qui peut fausser la simulation de paramètres électriques tels que les fréquences de vibration.

La littérature attribue l'apparition de modes à 186 et 214 cm^{-1} pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ à des vibrations impliquant des atomes de bismuth (voir tableau 2.2). Les deux fréquences obtenues par *DFPT* sont particulièrement proches de la transition observée à 186 cm^{-1} . Les liaisons Ga-Bi présentes dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ étant en forte compression par rapport à la distance idéale de liaison pour un cristal de GaBi pur, et de telles contraintes ayant pour effet d'augmenter la fréquence de vibration phononique (voir la section D), il est possible que la transition observée à 214 cm^{-1} soit en fait la vibration due à une liaison Ga-Bi qui est décalée vers des fréquences plus élevées à cause des contraintes.

4.3 Investigation des sites d'incorporation et effet sur les propriétés

L'objectif principal de ce projet est la compréhension et le contrôle de l'incorporation d'atomes de bismuth sur des sites substitutionnels dans le GaAs. Afin d'atteindre cet objectif, des

Tableau 4.7 Fréquences de vibration des modes LO et TO obtenues par les simulations DFPT.

Mode	GaAs _{exp} [†]	GaAs	GaBi
LO [cm ⁻¹]	292.0	285.8	193.4
TO [cm ⁻¹]	269.0	268.8	191.1

†: Résultats expérimentaux de Tiong et *al.* [84]

échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x de bonne qualité cristalline ont été crûs, tel que démontré à la section 4.1. Les échantillons obtenus sont d'une épaisseur de 300 nm, de concentrations $0.25 \leq x \leq 5$ %, pseudomorphiques, et ont été crûs avec des températures du substrat T_{sub} allant de 248 à 330 °C.

Tel qu'il a déjà été mentionné, l'analyse des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x de la littérature suppose généralement que seuls des atomes de bismuth substitutionnels sont présents et la présence de défauts en concentrations notables est exclue. Ce faisant, il est impossible d'évaluer de manière critique la qualité des échantillons de la littérature ainsi que les propriétés qui en découlent. La présente section sonde de manière explicite et détaillée les sites d'incorporation des atomes dans les couches de GaAs_{1-x}Bi_x en plus de donner une borne supérieure à la concentration de défauts dans celles-ci. Une fois ces informations acquises, les propriétés obtenues ou extrapolées à partir des échantillons de ce projet pourront être analysées avec une plus grande confiance.

Cette section se sépare en deux sous-sections principales. Premièrement, à la section 4.3.1, une investigation des sites d'incorporation à l'aide des courbes angulaires RBS combinée aux déplacements des atomes dans le canal déterminés à la section 4.2.3 permettra une quantification de la présence de certains défauts. Par la suite, une évaluation plus qualitative de la qualité cristalline des échantillons est faite par spectroscopie Raman à la section 4.3.2 en étudiant le déplacement, l'apparition ainsi que la disparition de modes de vibration, affectés par les sites d'incorporation et la présence de défauts.

4.3.1 Investigation des sites d'incorporation par des courbes angulaires RBS

Des courbes angulaires de spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford ont été acquises afin de sonder les sites d'incorporation des atomes dans la couche. Les conditions expérimentales sont données à la section 3.5. Le signal dû au phénomène de *pile-up*, normalement traité par le logiciel SIMNRA, a dû être traité manuellement étant donné que SIMNRA ne peut simuler des configurations en canalisation. La procédure suivie pour soustraire le *pile-up* des données expérimentales est détaillée à l'annexe C. La justification de la plage d'intégration

des canaux est faite à l'annexe C tandis que l'annexe C montre l'impact de la charge collectée sur les courbes angulaires. Les démarches et résultats présentés à ces sections d'annexe sont primordiaux au bon traitement des données et permettent d'analyser les courbes angulaires en s'étant assuré que les caractéristiques observées sont bien réelles et non induites par le traitement des données.

Les échantillons analysés sont les échantillons GaAsBi 051 (BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 - $T_{sub} = 248$ °C), GaAsBi 052 (BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 - $T_{sub} = 289$ °C), GaAsBi 053 (BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 - $T_{sub} = 330$ °C), GaAsBi 054 (BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.051 - $T_{sub} = 248$ °C), ainsi qu'un substrat de GaAs. Les paramètres de croissance de ces échantillons ainsi que leurs paramètres d'acquisition pour les courbes angulaires RBS sont donnés au tableau 4.8. Les trois premiers échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x ont les mêmes paramètres de croissance sauf pour la température du substrat alors que le dernier se compare au premier, mais avec un flux de bismuth doublé, permettant ainsi d'isoler l'impact de la concentration de bismuth et de la température du substrat lors de la croissance sur les sites d'incorporation préférentiels et la concentration de défauts dans la couche.

L'acquisition de courbes angulaires RBS selon les directions cristallines [0 0 1] et [0 1 1] permet d'exposer tous les sites de la maille cristalline. L'échantillon GaAsBi 053 et le substrat de GaAs n'ont pas pu être analysés selon la direction cristalline [0 1 1] étant donné un bris de l'appareil de mesure. La normalisation des courbes angulaires des substrats de GaAs a été faite en imposant la moyenne des 5 données à plus petit angle à une valeur unitaire pour chaque courbe angulaire. Les angles les plus petits sont choisis pour la normalisation étant donné que les données à plus grands angles ont été acquises après un plus grand bombardement ionique et qu'une plus grande densité de défauts induits par la mesure est présente lors de l'acquisition à ces angles. La normalisation des courbes angulaires des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x a été effectuée en faisant correspondre la moyenne des données des cinq plus petits angles aux valeurs de rendement normalisé du substrat de GaAs à ces angles.

Les sites d'incorporation et la présence de défauts dans les couches affectent les courbes angulaires de trois façons principales. Premièrement, l'allure générale des courbes angulaires sera étudiée à la section 4.3.1.1. Par la suite, les largeurs à mi-hauteur et rendements minimum normalisés des courbes angulaires seront comparés à la section 4.3.1.2.

Les déplacements des atomes par des défauts dans le GaAs obtenus à l'aide des simulations *DFT*, seront mis à contribution à la section 4.3.1.3 afin de quantifier les sites d'incorporation et la présence de défauts dans les couches.

Tableau 4.8 Paramètres d'acquisition des spectres RBS ayant servi à la création des courbes angulaires.

Échantillon	BEPR Ga:As ₄ :Bi	T_{sub} [°C]	C_{Bi} [%]	Direction	Ions	Énergie du faisceau [keV]	Charge collectée [nC]	Angle [°]	Incrément [°]
Substrat GaAs	N/D	N/D	0	[0 0 1]	⁴ He ⁺	2039	90	-2 à +2	0.05
Substrat GaAs	N/D	N/D	0	[0 1 1]	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
GaAsBi 051	1:3.1:0.026	248	0.98	[0 0 1]	⁴ He ⁺	2039	100	-1.2 à +1.2	0.05
GaAsBi 052	1:3.1:0.026	289	0.90	[0 0 1]	⁴ He ⁺	2039	90	-1.5 à +1.5	0.05
GaAsBi 053	1:3.1:0.026	330	0.94	[0 0 1]	⁴ He ⁺	2039	120	-1.5 à +1.5	0.05
GaAsBi 054	1:3.1:0.051	248	1.8	[0 0 1]	⁴ He ⁺	2039	100	-1.4 à +1.4	0.05
GaAsBi 051	1:3.1:0.026	248	0.98	[0 1 1]	⁴ He ⁺	2475	100	-1.5 à +1.5	0.05
GaAsBi 052	1:3.1:0.026	289	0.90	[0 1 1]	⁴ He ⁺	2475	90	-1.5 à +1.5	0.05
GaAsBi 053	1:3.1:0.026	330	0.94	[0 1 1]	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
GaAsBi 054	1:3.1:0.051	248	1.8	[0 1 1]	⁴ He ⁺	2475	50	-1.4 à +1.4	0.05

Tableau 4.9 Largeur à mi-hauteur ψ_{FWHM} et rendement minimum normalisé χ_{min} pour les courbes angulaires.

Échantillon	Orientation	ψ_{FWHM}^{Ga+As} [°] ± 0.02 °	ψ_{FWHM}^{Bi} [°] ± 0.04 °	χ_{min}^{Ga+As} [%] ± 0.5 %	χ_{min}^{Bi} [%] ± 0.5 %
GaAs Substrat	[0 0 1]	0.872	N/D	6.3	N/D
GaAsBi 051	[0 0 1]	1.07	1.10	4.3	3.5
GaAsBi 052	[0 0 1]	0.96	0.97	4.3	4.6
GaAsBi 053	[0 0 1]	1.04	1.02	4.6	4.9
GaAsBi 054	[0 0 1]	1.08	1.09	4.6	5.4
GaAsBi 051	[0 1 1]	0.94	0.96	5.2	5.7
GaAsBi 052	[0 1 1]	0.93	0.93	4.3	4.3
GaAsBi 054	[0 1 1]	0.92	0.98	4.6	4.0

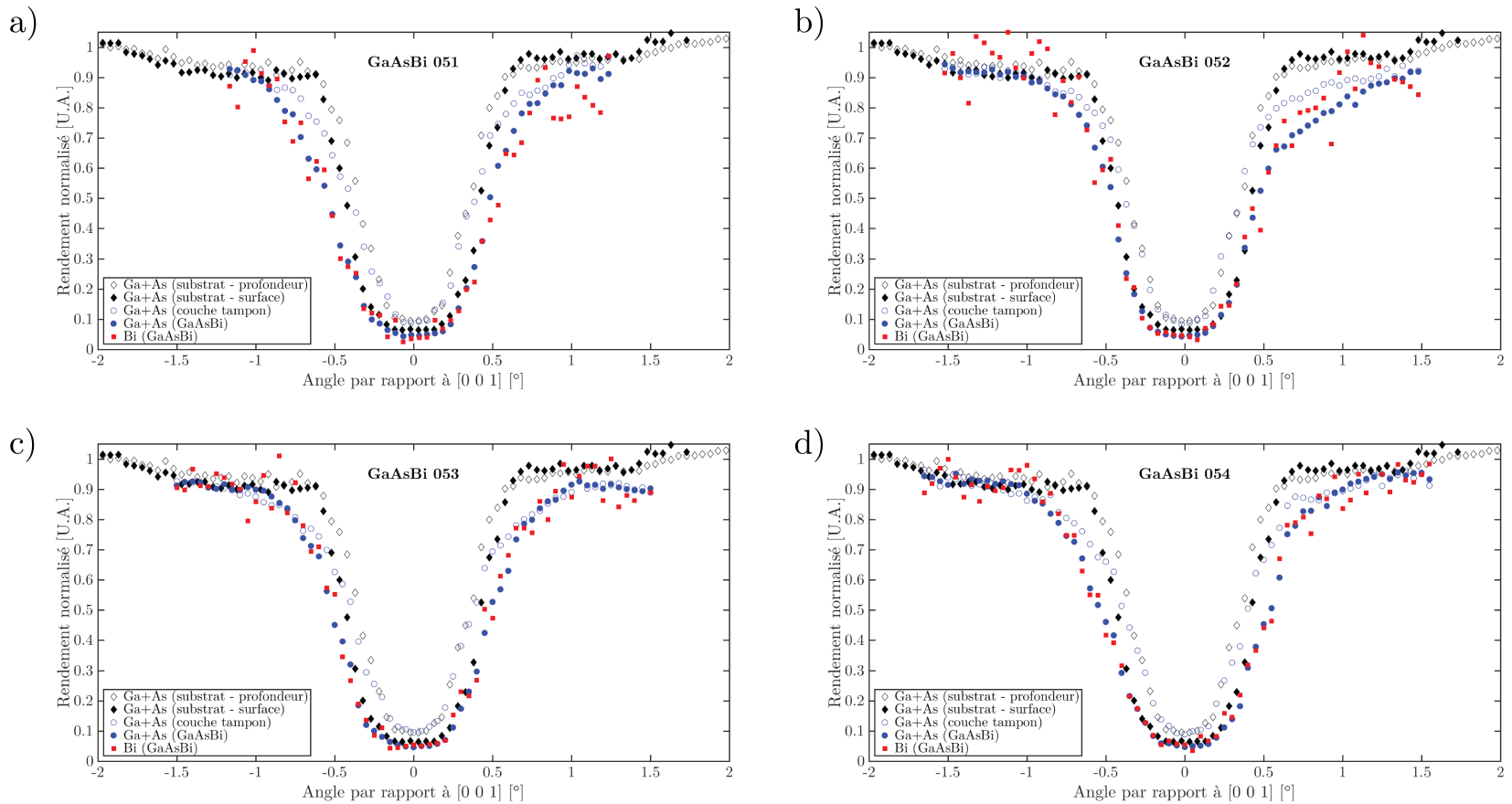


Figure 4.29 Courbes angulaires selon la direction [0 0 1] du signal de Ga+As et du signal de Bi provenant d'un substrat de GaAs ainsi que de la couche tampon de GaAs et de la couche épitaxiale de GaAs_{1-x}Bi_x de l'échantillon de a) GaAsBi 051 ($T_{sub} = 248$ °C; BEPR = 1:3.1:0.026), b) GaAsBi 052 ($T_{sub} = 289$ °C; BEPR = 1:3.1:0.026), c) GaAsBi 053 ($T_{sub} = 330$ °C; BEPR = 1:3.1:0.026) et d) GaAsBi 054 ($T_{sub} = 248$ °C; BEPR = 1:3.1:0.051). Les courbes angulaires ont été recentrées autour d'un angle de 0° et ne montrent donc pas l'écart angulaire entre le signal des couches de GaAs_{1-x}Bi_x et des couches tampons de GaAs provenant de la nature pseudomorphique du GaAs_{1-x}Bi_x.

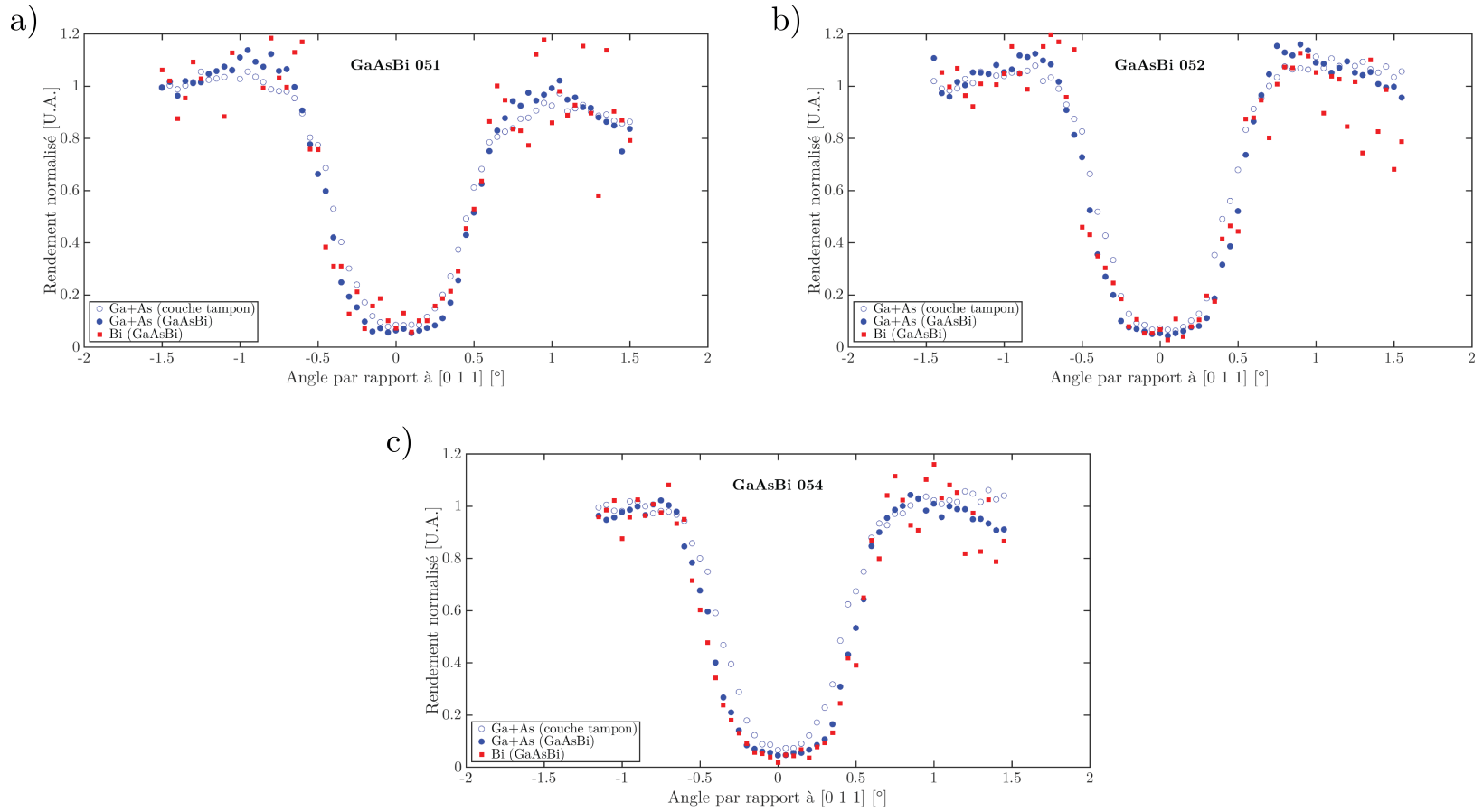


Figure 4.30 Courbes angulaires selon la direction $[0\ 1\ 1]$ du signal de Ga+As et du signal de Bi provenant d'un substrat de GaAs ainsi que de la couche tampon de GaAs et de la couche épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de l'échantillon de a) GaAsBi 051 ($T_{sub} = 248\text{ °C}$; BEPR = 1:3.1:0.026), b) GaAsBi 052 ($T_{sub} = 289\text{ °C}$; BEPR = 1:3.1:0.026) et c) GaAsBi 054 ($T_{sub} = 248\text{ °C}$; BEPR = 1:3.1:0.051). Les courbes angulaires ont été recentrées autour d'un angle de 0° et ne montrent donc pas l'écart angulaire entre le signal des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et des couches tampons de GaAs provenant de la nature pseudomorphique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

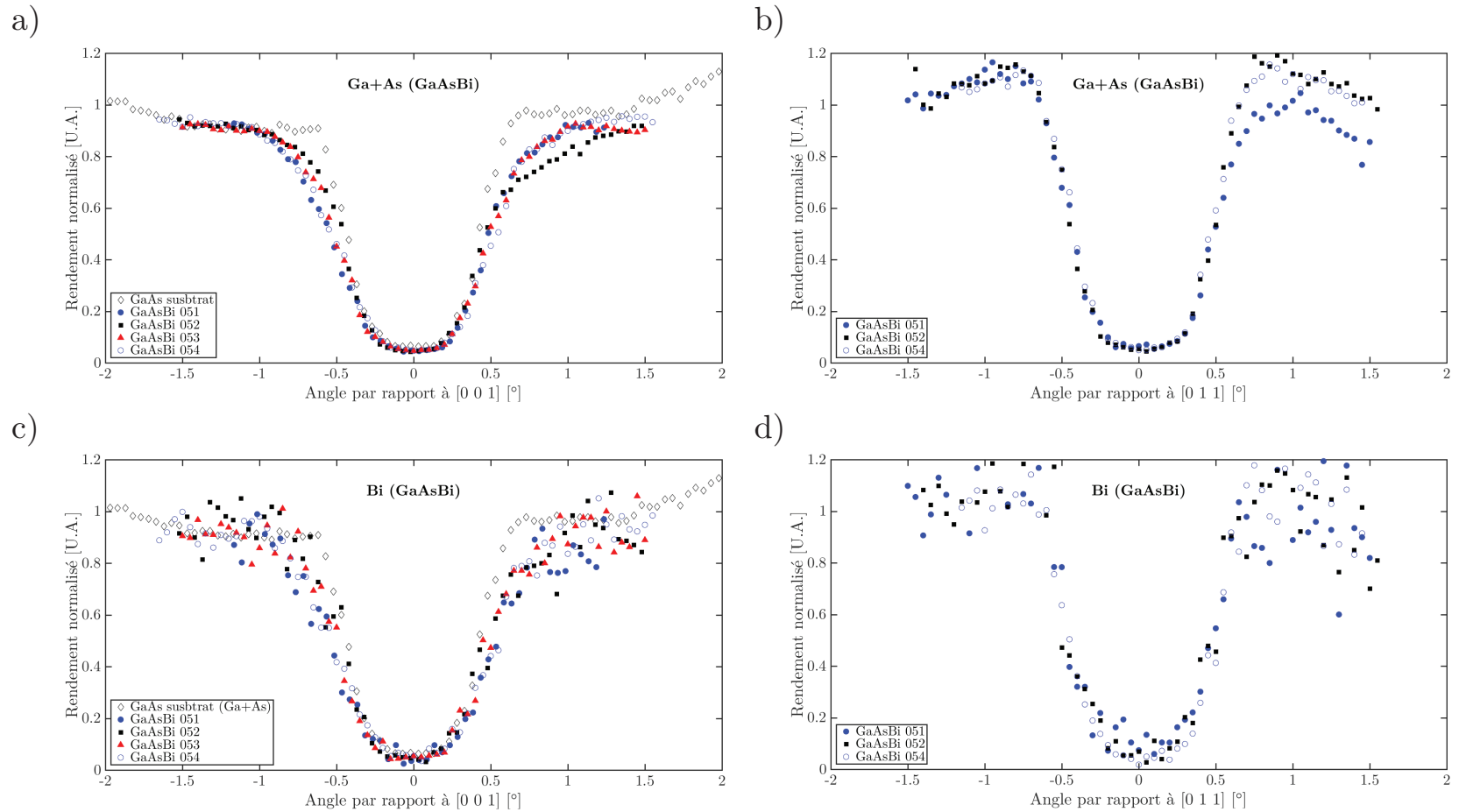


Figure 4.31 Superposition du signal de a) Ga+As selon [0 0 1], b) Ga+As selon [0 1 1], c) Bi selon [0 0 1] et d) Bi selon [0 1 1] provenant des échantillons GaAsBi 051 ($T_{sub} = 248$ °C ; BEPR = 1:3.1:0.026), GaAsBi 052 ($T_{sub} = 289$ °C ; BEPR = 1:3.1:0.026), GaAsBi 053 ($T_{sub} = 330$ °C ; BEPR = 1:3.1:0.026) et GaAsBi 054 ($T_{sub} = 248$ °C ; BEPR = 1:3.1:0.051). Les courbes angulaires ont été recentrées autour d'un angle de 0° et ne montrent donc pas l'écart angulaire entre le signal des couches de GaAs_{1-x}Bi_x et des couches tampons de GaAs provenant de la nature pseudomorphique du GaAs_{1-x}Bi_x.

4.3.1.1 Analyse de l'allure générale des courbes angulaires

Toutes les courbes angulaires ont un rendement normalisé plus élevé sur les ailes correspondant à une orientation aléatoire qui redescend pour atteindre un minimum lorsque la canalisation est maximale. L'absence d'un signal caractéristique de la présence de défauts dans la couche (voir la figure 3.5) sur les courbes angulaires des figures 4.29 et 4.30 permet d'exclure leur présence en concentration notable dans les échantillons et donnent un indice de la bonne qualité cristalline des échantillons. Par exemple, Man Yu et *al.* ont observé un épaulement autour de $\approx 0.35^\circ$ pour un échantillon de GaAs avec une concentration $\Delta [As]$ d'arsenic en excès aussi faible que $\approx 0.9\%$.

Une différence existant entre les courbes angulaires acquises selon $[0\ 0\ 1]$ et $[0\ 1\ 1]$ est l'allure des ailes de signal pour les angles inférieurs à $\approx -0.6^\circ$ et supérieurs à $\approx 0.6^\circ$. Le signal des mesures selon $[0\ 0\ 1]$ augmente de manière continue en s'éloignant d'un angle optimal de canalisation alors que le signal des mesures selon $[0\ 1\ 1]$ passe par un maximum de rendement normalisé avant de diminuer. Cette différence d'allure, facilement visible entre les figures 4.31a) et b), peut s'expliquer par la direction azimutale de la rotation des échantillons lors de l'acquisition des données et n'affecte pas l'analyse des données. Bien que cette hypothèse devrait être exacte, elle ne peut être confirmée étant donné que la direction azimutale de rotation n'a pas été notée lors de la prise de mesures.

Une autre différence notable est l'augmentation beaucoup plus abrupte du rendement normalisé du substrat de GaAs par rapport aux échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ de part et d'autre du maximum de canalisation (autour de -0.6° et 0.6°). Cette différence n'affecte pas les rendements minimum normalisés, mais pourrait être à l'origine, du moins en partie, de l'écart entre la largeur à mi-hauteur du substrat de GaAs et celles des échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$. Ces courbes angulaires ayant été construites pour des profondeurs de pénétration similaires d'approximativement 250 nm et leurs spectres RBS ayant été acquis selon les mêmes conditions expérimentales, cette différence d'allure ne peut donc pas être expliquée par ces critères.

L'allure des courbes angulaires autour de -0.6° et 0.6° semble indiquer qu'une partie des ions incidents est canalisée pour les échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$, réduisant ainsi le rendement normalisé, alors que ce n'est pas le cas pour le substrat de GaAs. La queue du signal de gallium et d'arsenic provenant du substrat de GaAs à la figure 4.32 possède une pente plus prononcée que celle provenant de l'échantillon GaAsBi 051, ce qui confirme qu'une décanalisation plus grande du faisceau se produit à cet angle pour cet échantillon. Bien qu'aucune réponse définitive ne puisse être donnée pour expliquer cette décanalisation plus grande dans le substrat de GaAs, il est possible que le numéro atomique plus élevé des atomes de bismuth contribue à défléchir plus fortement les ions incidents et forcent leur canalisation pour des angles in-

incidents qui commencent à impliquer leur décanalisation dans le GaAs. De plus, la présence de bismuth à la surface des échantillons, confirmée à la section 4.1.3, pourrait favoriser la canalisation des ions incidents par le même mécanisme. Le formalisme de Barrett, présenté à la section C, suppose une canalisation parfaite des ions incidents et ne modélise pas l'allure de la courbe angulaire en fonction de l'angle d'incidence. Dans tous les cas, cette différence n'empêche pas l'analyse de ces courbes angulaires, surtout en ce qui a trait aux rendements minimum normalisés.

Une dernière différence d'allure est le rendement minimum normalisé plus élevé et la largeur à mi-hauteur plus faible des courbes angulaires ayant été construites à l'aide de couches plus éloignées de la surface, comparativement à des couches sélectionnées tout près de la surface. Cette différence s'explique simplement par le fait que seuls les ions les plus canalisés peuvent se rendre à cette profondeur, réduisant ainsi la largeur à mi-hauteur de ces courbes angulaires. En se positionnant plus loin de la surface, le risque de collision des ions incidents avec les atomes de la couche augmente également, contribuant à l'augmentation du rendement minimum normalisé.

4.3.1.2 Largeurs à mi-hauteur et rendements minimum normalisés des courbes angulaires

Tel qu'il a été mentionné, outre leur allure générale, les largeurs à mi-hauteur et les rendements minimum normalisés des courbes angulaires des différents éléments dans la couche, résumés au tableau 4.9, peuvent être comparés afin d'obtenir des informations sur les sites d'incorporation et la présence de défauts dans les couches.

Les rendements minimum normalisés du signal de Ga+As et de Bi se situent entre 3.5 et 5.4 % pour les mesures selon $[0\ 0\ 1]$ et entre 4.0 et 5.7 % pour les mesures selon $[0\ 1\ 1]$. Ces très faibles valeurs, révélatrices de couches ayant peu de défauts ponctuels, sont légèrement plus faibles que la valeur de 6.1 % obtenue par Wei et *al.* pour les courbes angulaires de Ga+As et de Bi d'échantillons de $\text{GaAs}_{0.972}\text{N}_{0.015}\text{Bi}_{0.013}$ mesurées selon $[0\ 1\ 1]$.

Les largeurs à mi-hauteur plus grandes pour les mesures selon $[0\ 1\ 1]$ sont simplement dues à la géométrie d'acquisition. Les largeurs à mi-hauteur des courbes angulaires selon $[0\ 0\ 1]$ de l'échantillon GaAsBi 052 sont légèrement plus faibles que celles des autres échantillons, mais cet échantillon présente des rendements minimum normalisés similaires à ceux des autres échantillons. Similairement, l'échantillon GaAsBi 051 possède des rendements minimum normalisés légèrement supérieurs à ceux des autres échantillons pour les mesures selon $[0\ 1\ 1]$, mais aucun écart notable n'est présent pour les largeurs à mi-hauteur. Ces légères différences ne peuvent donc pas être clairement attribuées à la présence de défauts dans la couche, mais

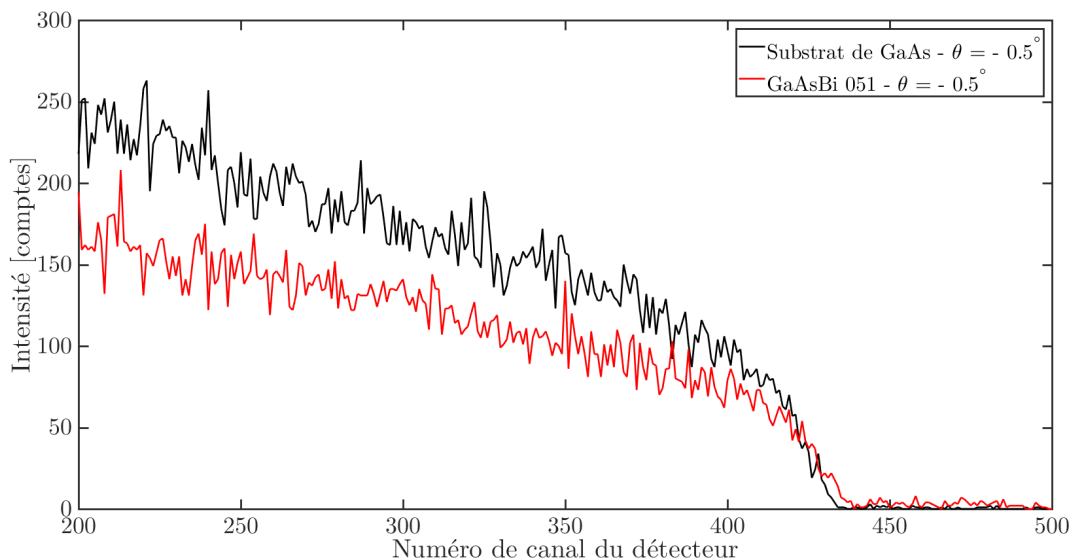


Figure 4.32 Spectres angulaires RBS d'un substrat de GaAs et de l'échantillon $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour un angle d'incidence des ions ${}^4\text{He}^+$ de -0.05° .

pourraient être dues à l'alignement lors de la prise de données.

Omettant l'écart entre les largeurs à mi-hauteur des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et du substrat de GaAs discuté plus tôt, seul l'écart entre le rendement minimum normalisé du substrat de GaAs et des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ reste. Les résultats du tableau C.3, obtenus à l'aide du formalisme de Barrett, confirment que les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ devraient avoir des rendements minimum normalisés légèrement plus faibles que celui d'un substrat de GaAs. Une partie de cet écart pourrait être expliquée par le processus de normalisation des courbes angulaires. Tel qu'il a été mentionné, les courbes angulaires des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ont été normalisées en multipliant la moyenne du rendement aux 5 plus petits angles de manière à valoir la moyenne du rendement normalisé du substrat de GaAs à ces angles. Une acquisition des courbes angulaires sur une plage angulaire plus vaste aurait permis d'avoir une meilleure vue d'ensemble du rendement en fonction de l'angle, et ainsi mieux voir l'évolution d'une géométrie en canalisation à une géométrie où le faisceau incident est décanalisé. Il aurait ainsi été possible de normaliser toutes les courbes indépendamment en faisant équivaloir leur maximum de rendement à une valeur unitaire. Par contre, ceci aurait grandement affecté la durée des mesures, et par le fait même les défauts induits dans la couche par le bombardement des ions incidents. Un compromis a donc été fait entre la plage angulaire sondée et les défauts induits dans la couche.

Il n'y a pas d'impact significatif de la concentration de bismuth dans les couches ou bien de la température du substrat lors de la croissance sur l'allure des courbes angulaires et leurs rendements minimum normalisés et largeurs à mi-hauteur pour les échantillons analysés. Une diminution de la température du substrat lors de la croissance ne semble donc pas induire les atomes de bismuth à occuper des sites autres que substitutionnels, et aucun indice d'une concentration d'antisites As_{Ga} de plus en plus grande n'est visible. La qualité structurale de ces échantillons a déjà été établie, et l'analyse des courbes angulaires permet d'affirmer, qualitativement à ce point, qu'aucun défaut n'est présent en concentration notable dans la couche et que les sites d'incorporations des atomes de bismuth sont substitutionnels.

4.3.1.3 Quantification de la densité de défauts ponctuels à partir des courbes angulaires et du formalisme de Barrett

L'absence d'un signal caractéristique de la présence d'atomes interstitiels ou de défauts pour les courbes angulaires obtenues exclut leur présence en concentration notable. Le formalisme de Barrett, basé sur des principes physiques et reproduisant empiriquement des simulations Monte-Carlo de trajectoires d'ions canalisés dans des structures cristallines, permet de calculer les rendements minimum normalisés et les largeurs à mi-hauteur de différents systèmes. Les résultats de variation de paramètre de maille et de déplacement des atomes voisins de défauts dans le GaAs, présentés à la section 4.2, seront insérés dans ce modèle afin de calculer une borne supérieure à la concentration de ces défauts dans les échantillons analysés.

Le formalisme de Barrett est expliqué à l'annexe C. L'application de ce formalisme aux défauts ponctuels dans le GaAs est détaillée à l'annexe C. Tel que discuté à cette section, l'amplitude de vibration thermique des différents systèmes analysés est modifiée afin d'y ajouter le déplacement des atomes plus proches voisins dans le canal. Par contre, un tel modèle suppose que tous les atomes du cristal sont déplacés alors qu'en réalité seuls les atomes plus proches voisins de défauts sont déplacés. Une normalisation est donc nécessaire afin d'appliquer l'impact des défauts ponctuels sur la bonne proportion d'atomes dans les couches. Une autre approximation implicite de ce modèle est que les déplacements dans le canal des atomes voisins des défauts ponctuels ne sont pas dépendants de la concentration de défauts. Cette approximation est justifiable à de faibles concentrations de défauts étant donné qu'ils seront en concentrations assez faibles afin de ne pas ressentir leurs effets entre eux.

Une concentration de bismuth de 0.95 % dans le $GaAs_{1-x}Bi_x$ est représentée par un système stœchiométrique de 105 atomes de gallium, 104 atomes d'arsenic et 1 atome de bismuth. En considérant que chaque atome de bismuth déplace 4 atomes de gallium plus proches voisins,

le système est donc composé de 4 atomes de gallium déplacés comme pour le système du Bi_{As} , 101 atomes de gallium non déplacés, 104 atomes d'arsenic non déplacés et 1 atome de bismuth non déplacé. On peut donc considérer une moyenne de signal entre 206 atomes provenant d'un système de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sans déplacements supplémentaires, soit les résultats du tableau C.3, et 4 atomes de gallium représentés par le signal du Bi_{As} , soit les résultats du tableau C.5.

Une concentration de 1.8 % de bismuth correspond à un système stœchiométrique de 55 atomes de gallium, 54 atomes d'arsenic et 1 atome de bismuth. Chaque atome de bismuth déplaçant 4 atomes de gallium plus proches voisins, il faut donc prendre en compte 106 atomes non déplacés du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et 4 atomes déplacés du signal de Bi_{As} pour des atomes de bismuth substitutionnels. Les largeurs à mi-hauteur et les rendements minimum normalisés de tels systèmes sont donnés au tableau 4.10.

Tableau 4.10 Largeur à mi-hauteur et rendement minimum normalisé de systèmes de Bi_{As} normalisés selon la proportion effective d'atomes plus proches voisins déplacés dans le canal.

Paramètre	GaAs	GaAsBi 051	GaAsBi 052	GaAsBi 053	GaAsBi 054
$\Psi_{FWHM}^{[001]} = 2 \cdot \Psi_{1/2}^{[001]}$ [deg]	1.125	1.121	1.120	1.121	1.115
$\Psi_{FWHM}^{[011]} = 2 \cdot \Psi_{1/2}^{[011]}$ [deg]	1.215	1.206	1.206	1.206	1.197
$\chi_{min}^{[001]}$ [%]	2.33	2.676	2.678	2.677	3.028
$\chi_{min}^{[011]}$ [%]	1.65	2.305	2.306	2.305	2.966

L'incorporation de bismuth sur des sites substitutionnels dans le GaAs a pour effet de diminuer la largeur à mi-hauteur et d'augmenter le rendement minimum normalisé des courbes angulaires. L'effet sur la largeur à mi-hauteur des courbes angulaires est inférieur aux incertitudes liées à ce paramètre, variant de seulement 0.01° (0.02°) entre les valeurs théoriques d'un substrat de GaAs et un échantillon de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec 1.8 % de bismuth substitutionnel selon $[0\ 0\ 1]$ ($[0\ 1\ 1]$). Ce critère ne peut donc être utilisé pour quantifier les sites d'incorporation ou la présence de défauts dans les couches.

L'impact de défauts ponctuels sur le rendement minimum normalisé des courbes angulaires est légèrement plus prononcé, valant $\approx 0.7\%$ lorsqu'on passe d'un substrat de GaAs à un échantillon contenant 1.8 % de bismuth substitutionnel. Le rendement minimum normalisé augmente de $\approx 0.35\%$ lorsqu'on passe d'une concentration de Bi_{As} de 0.95 à 1.8 %. Les résultats expérimentaux des courbes angulaires de l'échantillon GaAsBi 054 ($x = 0.018$) révèlent une légère augmentation du rendement minimum normalisé du signal de bismuth pour les mesures selon $[0\ 0\ 1]$, mais une réduction de ce paramètre pour les mesures selon $[0\ 1\ 1]$. Ces variations de rendements minimum normalisés se situent très près de l'incertitude

expérimentale de ces paramètres, et le site Bi_{As} ne devrait donc pas donner de signature distincte à ces concentrations.

Le tableau C.5 à l'annexe C révèle l'impact sur les largeurs à mi-hauteur et rendements minimum normalisés des défauts ponctuels simulés par *DFT-GGA*. Les antisites As_{Ga} ont un impact plus faible que les atomes Bi_{As} . De plus, tel que mentionné auparavant, le signal des atomes d'arsenic déplacés par les antisites As_{Ga} devrait normalement être dominé par la proportion beaucoup plus grande d'atomes d'arsenic déplacés par les Bi_{As} ou même masqués derrière les atomes de bismuth beaucoup plus volumineux.

Les lacunes d'arsenic ont un effet approximativement deux fois plus prononcé que les Bi_{As} . Tel que discuté à la section 4.1.6, une concentration d'antisites As_{Ga} d'environ 0.05 % par pour cent de bismuth dans le GaAs permettrait d'expliquer l'écart entre les résultats de ce projet et ceux de Tixier pour la relation entre le paramètre de maille de la couche et sa concentration de bismuth. Une telle concentration d'antisites pour des échantillons de 0.95 % de bismuth ferait passer le rendement minimum normalisé d'environ 2.677 à 2.702 % pour des mesures selon $[0\ 0\ 1]$ et de 2.305 à 2.3520 % pour des mesures selon $[0\ 1\ 1]$. De telles augmentations sont largement inférieures aux incertitudes liées à la lecture du rendement minimum normalisé sur les courbes angulaires expérimentales et ne sont donc pas observables par ces mesures.

Le rendement minimum normalisé des courbes angulaires d'un système contenant des atomes de bismuth sur des sites octaédriques augmente drastiquement pour les mesures selon $[0\ 1\ 1]$, tel que visible au tableau C.5. Une concentration de défauts Bi_{oct} de 0.1 % augmenterait le rendement minimum normalisé de 2.677 à 2.721 % selon $[0\ 1\ 1]$, ce qui se rapproche de l'incertitude reliée à ce paramètre. On rappelle par contre que l'effet des sites Bi_{As} sur les rendements minimum normalisés comble pratiquement en entier l'incertitude expérimentale de ce paramètre pour des concentrations de 0.95 % (et la comble en entier pour des concentrations de 1.8 %).

Le défaut ponctuel Bi_{oct} en particulier est assurément fortement sous-estimé par le modèle simple considéré actuellement. Premièrement, tel que mentionné, le modèle suppose que la projection de 144 nm de l'atome dans le canal est répartie aléatoirement dans toutes les directions, ce qui n'est pas le cas. De plus, un autre point majeur est le flux ionique incident à cette position dans le canal. Les ions devenant canalisés, leur flux est largement supérieur au centre d'un canal qu'à proximité d'une rangée atomique [94]. Ceci a pour effet de potentiellement surestimer la présence de défauts au centre d'un canal étant donné que la répartition des ions n'est pas uniforme, mais a également pour effet de rendre les courbes angulaires beaucoup plus sensibles aux défauts au centre d'un canal qu'aux défauts consistant en de faibles déplacements.

Le modèle simple proposé afin d'obtenir une estimation de la concentration maximale de défauts donne donc que les courbes angulaires des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pourraient être expliqués par des atomes de bismuth substitutionnels Bi_{As} . La concentration maximale d'atomes de bismuth sur des sites octaédriques est de 0.1 % selon le formalisme de Barrett utilisé, bien que cette valeur soit surestimée à cause des limites du modèle utilisé. Il faut rappeler que cette borne supérieure correspond à la concentration pour laquelle une augmentation notable du rendement minimum normalisé devrait être observée sur les courbes angulaires. Ne voyant pas de telle augmentation, la concentration d'atomes Bi_{oct} pourrait être largement inférieure à cette valeur.

4.3.2 Investigation des sites d'incorporation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une mesure très sensible à l'environnement local des atomes. Dans le cas du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, l'ajout de bismuth dans la matrice de GaAs pourrait avoir trois effets principaux. Premièrement, la fréquence des modes LO et TO du GaAs devrait varier étant donné que l'environnement local de ces atomes est affecté par la présence du bismuth. La présence de défauts modifie également l'environnement local des atomes et pourrait ainsi affecter la variation en fréquence de ces modes pour une concentration de bismuth donnée. Deuxièmement, certaines transitions Raman normalement interdites selon les règles de sélection données à l'annexe D pourraient commencer à augmenter en intensité étant donné que l'ajout de bismuth et la présence de défauts dans la couche réduisent la symétrie du cristal. Troisièmement, certains modes Raman pourraient apparaître étant donné l'ajout de bismuth. Il serait donc possible de voir naître les modes de vibration LO et TO du GaBi par exemple. Par contre, un survol rapide de la littérature semble indiquer que l'apparition de nouveaux modes est difficile pour de faibles concentrations (par exemple, le mode InSb n'est pas observé pour un échantillon de $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ pour $x = 0.09$ mais devient notable pour $x = 0.355$ à la référence [95]). De plus, certains modes de vibration associés à la présence de bismuth dans la littérature pourraient potentiellement être attribués à la présence de défauts s'ils n'apparaissent pas sur les spectres Raman des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de ce projet.

Une calibration angulaire du montage a été effectuée afin de s'assurer que les directions cristallines d'une même famille offrent la même réponse, que le signal de tous les échantillons sera comparable et que la polarisation du faisceau incident est bien alignée selon les directions cristallines recherchées. La figure 4.33 montre la calibration angulaire du montage, effectuée à l'aide d'un substrat de GaAs. Les angles permettant d'optimiser le signal en configuration directe ou croisée sont bien déterminés, et la rotation entre les deux configurations est bien de 45° comme il est prévu théoriquement. Les 4 lobes du mode LO_{GaAs} sont également visibles

avec une intensité comparable et une séparation angulaire uniforme de 90° .

Le spectre Raman d'un substrat de GaAs acquis en configuration directe est présenté à la figure 4.34. Seul le mode LO_{GaAs} vers 291 cm^{-1} est bien défini pour ce composé binaire, tel qu'attendu selon la symétrie de ce cristal et en l'absence de défauts pouvant réduire la symétrie du cristal (voir le tableau D.2 à l'annexe pour un résumé des transitions permises et interdites selon les configurations expérimentales). Un ajustement de courbes a été effectué à l'aide de trois fonctions de Lorentz sur la région d'intérêt des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} , soit entre 250 et 310 cm^{-1} approximativement. Le signal expérimental est très bien reproduit par deux fonctions de Lorentz pour le substrat de GaAs. La première, vers 291 cm^{-1} , correspond au mode LO_{GaAs} et est très bien définie. La seconde, vers 280 cm^{-1} , n'est associée à aucun mode dans la littérature et est plutôt attribuée au montage expérimental, potentiellement à une instabilité du laser. Ce signal semblant s'étendre légèrement jusqu'aux modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} , il devient donc crucial de l'inclure dans des ajustements de courbes à l'aide de fonctions de Lorentz afin d'obtenir les bonnes positions et largeurs à mi-hauteur des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} . Il n'a pas été possible de modéliser le mode TO_{GaAs} pour le substrat étant donné qu'il n'est pas suffisamment bien défini.

Les spectres Raman des échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ respectant les critères de qualité cristalline, soit ceux avec un BEPR Ga:As₄ de 1:3.1, sont présentés à la figure 4.35. Les substrats sont ajoutés sur chaque figure aux fins de comparaison.

Les modes LO_{GaAs} sont bien définis et sont très bien représentés par une fonction de Lorentz, tel que montré par l'ajustement de courbes à l'aide de 3 fonctions de Lorentz pour l'échantillon GaAsBi 051 présenté à la figure 4.36. De manière générale, les modes TO_{GaAs} n'ont pas une intensité très élevée, ce qui est attendu pour des échantillons avec une faible concentration de bismuth de 0.25 à 5 %, des atomes sur des sites substitutionnels et de faibles concentrations de défauts ponctuels contribuant à réduire la symétrie du système. Les deux échantillons analysés possédant les modes TO_{GaAs} les plus intenses sont l'échantillon possédant une concentration nominale de 10 % à $T_{sub} = 248\text{ }^\circ\text{C}$ et une concentration nominale de 5 % à $T_{sub} = 289\text{ }^\circ\text{C}$.

La largeur à mi-hauteur des modes LO_{GaAs} se situe entre 3 et 4 cm^{-1} , ce qui est la largeur attendue pour un cristal de GaAs pur [96]. Aucune asymétrie des pics des modes LO_{GaAs} n'a été observée lors d'une tentative de faire un ajustement de courbes de ces modes à l'aide d'une fonction de Lorentz asymétrique. Une telle asymétrie peut survenir [96, 97] lorsque la qualité cristalline d'échantillons est affectée par la présence de défauts par des échantillons implantés par exemple [84].

Tel que mentionné auparavant, une des conséquences de l'alliage de bismuth dans le GaAs est le déplacement du mode LO_{GaAs} étant donné que la présence de bismuth dans la maille de

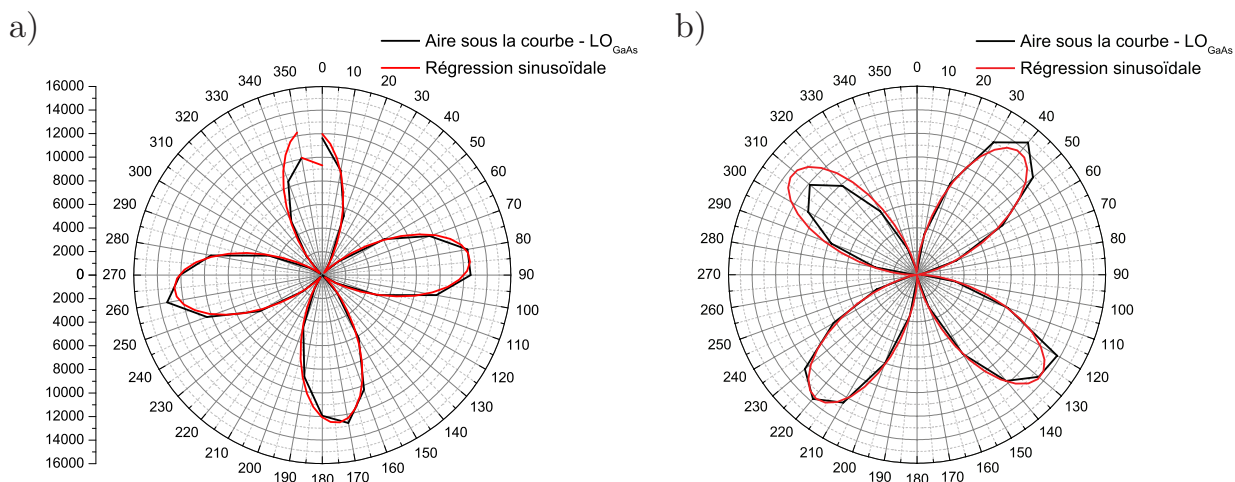


Figure 4.33 Calibration angulaire du montage Raman pour une configuration a) directe et b) croisée.

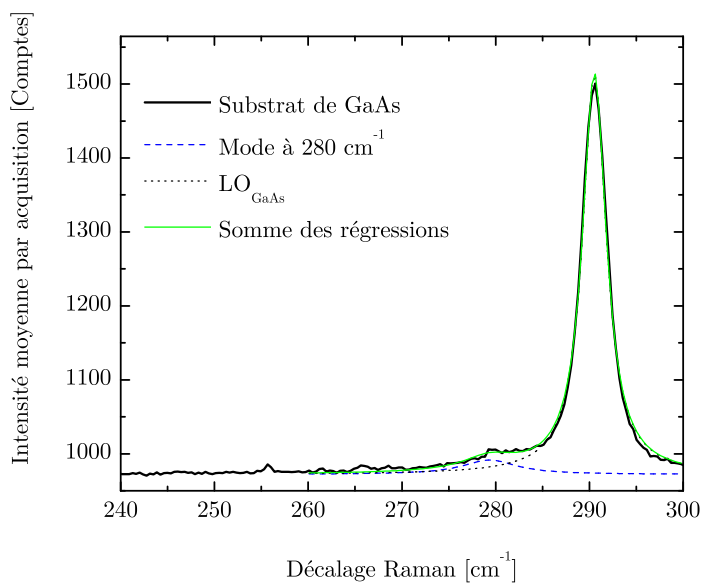


Figure 4.34 Régression de la région contenant les modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} à l'aide de 3 fonctions de Lorentz. Le signal vers les 268 cm^{-1} correspond au mode TO_{GaAs} alors que le signal vers les 291 cm^{-1} correspond au mode LO_{GaAs} . Le pic vers les 280 cm^{-1} n'est associé à aucun mode dans la littérature et son existence est attribuée au montage expérimental. Le spectre a été acquis selon la configuration $z(X, X)\bar{z}$.

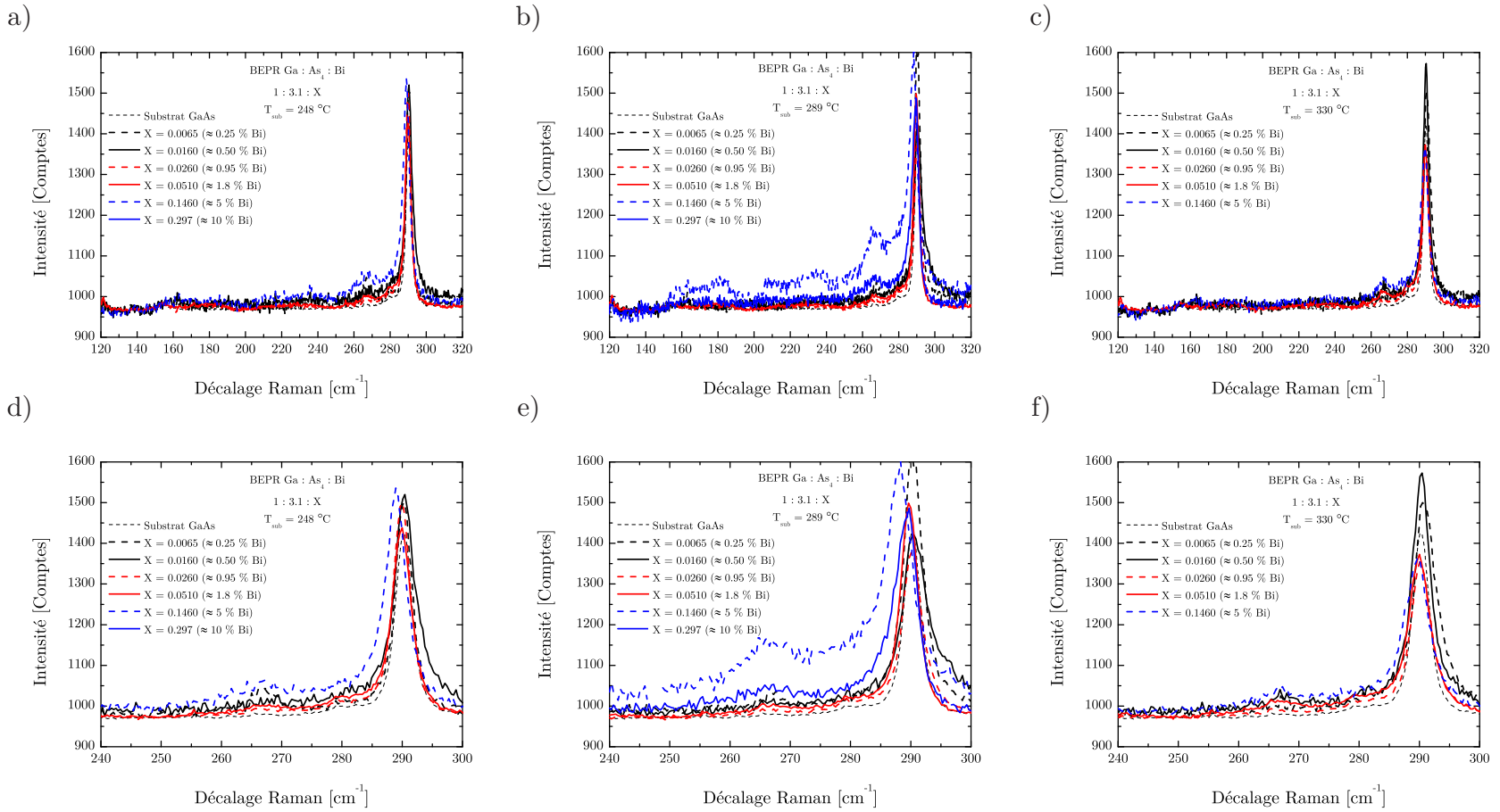


Figure 4.35 Superposition des spectres Raman pour les échantillons ayant une température de substrat T_{sub} durant la croissance de a) 248 °C, b) 289 °C et c) 330 °C. Les spectres d) à f) montrent les mêmes spectres Raman que a) à c) centrés sur la région entre 240 et 300 cm^{-1} . Tous les spectres ont été acquis selon $z(X, X)\bar{z}$.

GaAs affecte l'environnement local des atomes et donc les fréquences de vibration des modes de la couche. Un ajustement de courbes à l'aide de 3 fonctions de Lorentz a été effectué sur tous les spectres Raman acquis, ce qui a permis d'extraire la fréquence, la largeur à mi-hauteur et l'aire des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} .

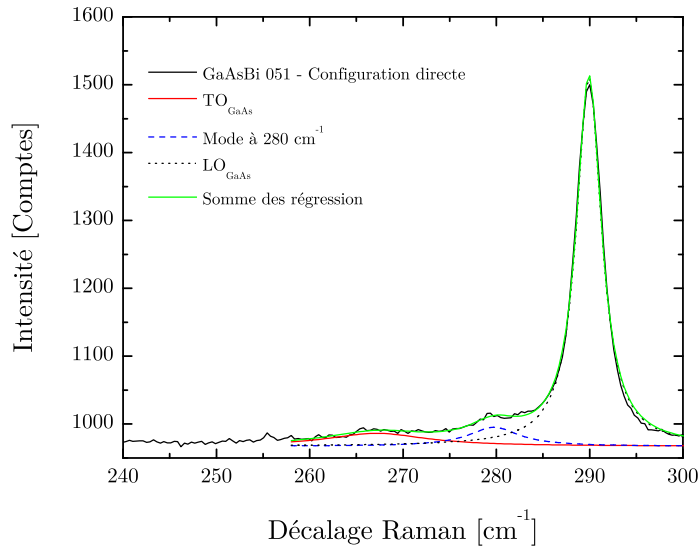


Figure 4.36 Régression de la région contenant les modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} à l'aide de 3 fonctions de Lorentz. Le signal vers les 268 cm^{-1} correspond au mode TO_{GaAs} alors que le signal vers les 291 cm^{-1} correspond au mode LO_{GaAs} . Le pic vers 280 cm^{-1} n'est pas associé à un mode dans la littérature et son existence est attribuée au montage expérimental.

Les fréquences de vibration des modes LO_{GaAs} en fonction des concentrations de bismuth dans les couches telles qu'obtenues par spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford sont données à la figure 4.37. Le graphe du haut à la figure 4.38 montre le déplacement du mode LO_{GaAs} par rapport à la position de ce mode pour un substrat de GaAs. Les pentes observées par différentes études de la littérature sont également incluses dans cette figure. L'incertitude de $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ associée aux résultats expérimentaux provient de l'amplitude de déplacement observée pour le mode LO_{GaAs} sur différents substrats de GaAs.

La régression linéaire effectuée sur $\Delta\omega_{LO}$ en fonction de la concentration de bismuth à la figure 4.38 donne une variation de la fréquence du mode LO_{GaAs} de $-0.33 \pm 0.03\text{ cm}^{-1}$ par pour cent de bismuth dans la couche. La valeur absolue de cette variation en fréquence pour les échantillons de ce projet est inférieure à celles de -0.71 et $-0.76\text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ de Steele et Joshya, respectivement.

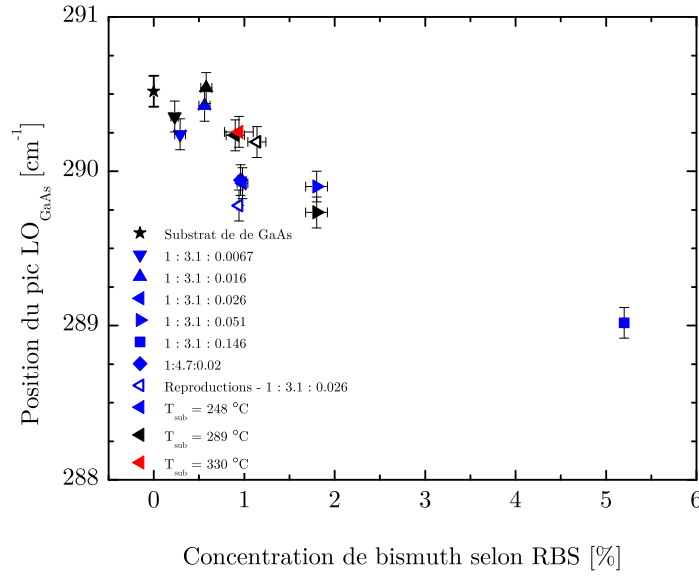


Figure 4.37 Fréquence de vibration du mode LO_{GaAs} d'un substrat de GaAs et des échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ pseudomorphiques. Les données expérimentales ont été acquises en configuration directe $z(X, X)\bar{z}$.

Joshya et *al.* [73] ne présentent pas de résultats XRD ou RBS permettant d'attester de la qualité cristalline de leurs échantillons, mais mentionnent que la largeur à mi-hauteur des modes LO_{GaAs} de leurs échantillons augmente rapidement, atteignant 9 cm^{-1} pour une concentration de bismuth de 3 %, ce qui est révélateur d'une diminution de qualité cristalline. Comparativement, la largeur à mi-hauteur des modes LO_{GaAs} de ce projet ne varie pas significativement avec la concentration de bismuth, se situant toujours entre 3 et 4 cm^{-1} . Les résultats XRD présentés par Steele et *al.* [64] dans l'article traitant de leurs résultats Raman montrent des échantillons d'une qualité cristalline beaucoup plus faible que ceux obtenus dans le cadre de ce projet. Les largeurs à mi-hauteur de leurs pics dus au $GaAs_{1-x}Bi_x$ sont $\approx 130\text{ arcsec}$ pour des échantillons de $\approx 1\ \mu\text{m}$ d'épais contrairement à $\approx 50\text{ arcsec}$ pour des échantillons de $\approx 0.3\ \mu\text{m}$ dans le cadre de ce projet. Les valeurs de décalage du mode LO_{GaAs} obtenues au cours de ce projet sont attribuées à la meilleure qualité cristalline de nos échantillons et par une concentration plus élevée de défauts qu'on attribue à des antisites As_{Ga} dans les échantillons de Steele.

La présence de contraintes dans une couche affecte la fréquence de vibration des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} . Le graphe du milieu de la figure 4.38 montre que le décalage $\Delta\omega_{LO-contraintes}$ des modes LO_{GaAs} dû à la présence de contraintes en compression dans les couches de

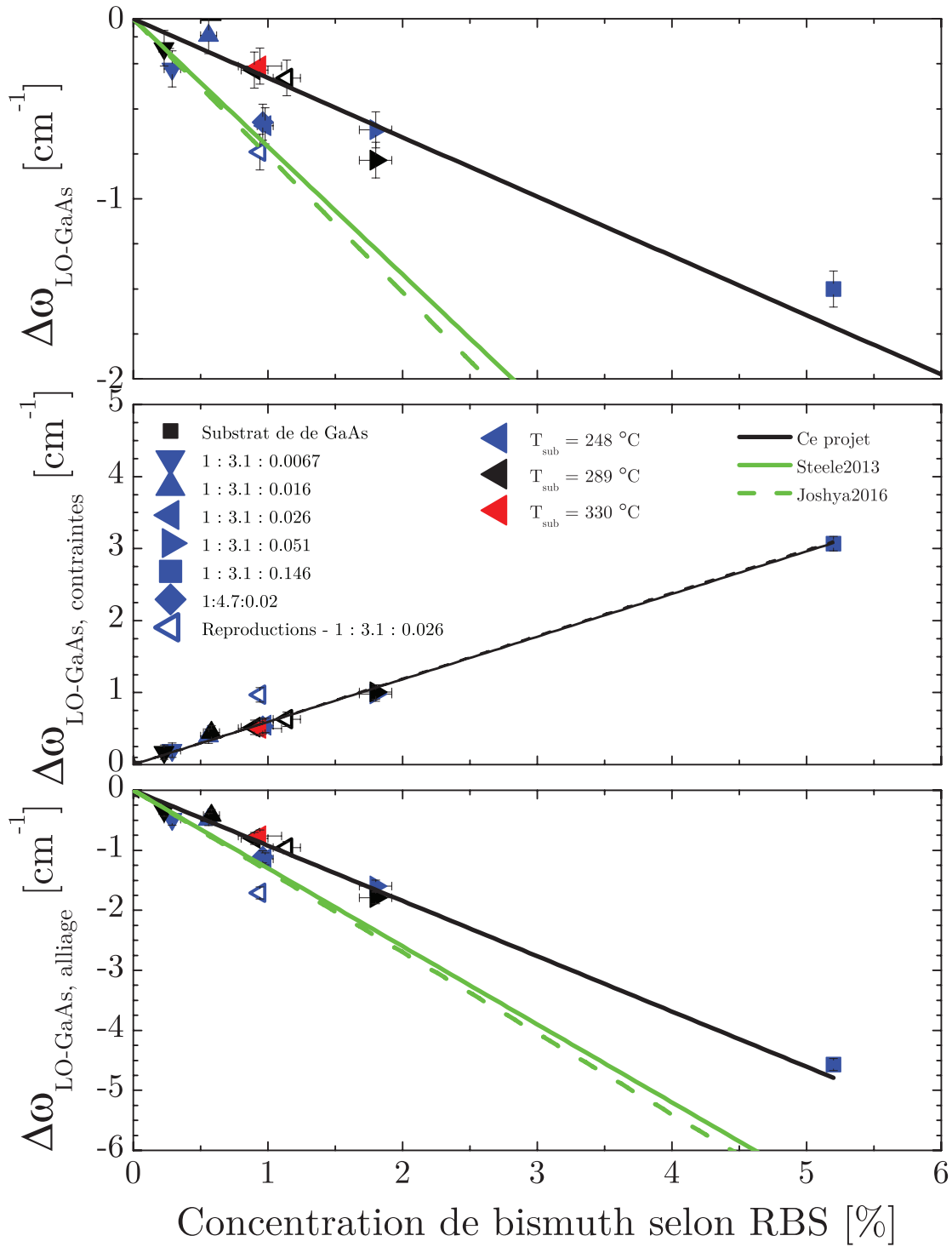


Figure 4.38 Décalages $\Delta\omega_{\text{LO}}$, $\Delta\omega_{\text{LO-contraintes}}$ et $\Delta\omega_{\text{LO-alliage}}$ du mode LO_{GaAs} en fonction de la concentration de bismuth dans la couche déterminée par RBS. Les lignes correspondent à des régressions linéaires sur les données de ce projet et des résultats corrigés de la littérature.

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ vaut $0.592 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$. Le détail des calculs ayant permis d'obtenir $\Delta\omega_{LO-\text{contraintes}}$ pour chaque échantillon est présenté à l'annexe D. Les valeurs de $\Delta\omega_{LO-\text{contraintes}}$ présentées à la figure 4.38 utilisent donc les valeurs de contraintes à l'intérieur des échantillons telles que déterminées par les mesures RSM et n'utilisent pas l'approximation de l'équation D.21 (cette approximation donne une valeur de $0.55 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ pour $a_{\text{GaBi}} = 6.283 \text{ \AA}$). Cette approximation suppose toutefois que la règle de Vegard est respectée pour les échantillons analysés et que les échantillons sont exempts de défauts. L'analyse de Steele approxime les contraintes dans leurs échantillons et ne les obtiennent pas de mesures XRD, ce qui empêche de voir si des contraintes supplémentaires sont présentes dans leurs échantillons et si elles peuvent expliquer une partie de l'écart entre leurs résultats et ceux de ce projet.

Le décalage $\Delta\omega_{LO-\text{alliage}}$ du mode LO_{GaAs} dû à l'alliage de bismuth dans la couche est obtenu en soustrayant les valeurs de $\Delta\omega_{LO-\text{contraintes}}$ aux valeurs de $\Delta\omega_{LO}$ et en considérant que la présence de contraintes en compression a pour effet d'augmenter la fréquence de vibration du mode LO_{GaAs} (voir l'annexe D). Une régression linéaire sur les données présentées au graphique du bas de la figure 4.38 donne une pente de $-0.92 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$. Il serait surprenant que le traitement approprié des contraintes dans les échantillons de Steele [64] et de Joshya [73] permette de passer de leurs valeurs de -1.30 et $-1.35 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ à la valeur de $-0.92 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ de ce projet. Ces valeurs ayant pris en compte l'effet des contraintes, il est plutôt probable que l'environnement local des atomes dans les échantillons de ce projet et ceux de Steele et Joshya diffèrent par la présence de défauts supplémentaires dans leurs échantillons. La plus faible qualité cristalline des échantillons de Steele [64] étant évidente lorsque les mesures XRD sont comparées, il est avancé que la valeur de $-0.92 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ obtenue pour les échantillons de ce projet représente donc l'évolution attendue de la fréquence du mode LO_{GaAs} pour des échantillons de bonne qualité cristalline avec des atomes de bismuth sur des sites substitutionnels.

La figure 4.39 montre que le mode TO_{GaAs} ne semble pas changer de fréquence en fonction de la concentration de bismuth dans la couche. La fréquence du mode TO_{GaAs} de deux échantillons est anormalement élevée, mais la très faible intensité du mode TO pour certains échantillons rend difficile une régression précise de ces transitions à l'aide de fonctions de Lorentz. Steele et *al.* [66] observent une légère diminution de la fréquence du mode TO_{GaAs} avec la concentration de bismuth dans leurs échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, mais il semble que la fréquence qu'ils obtiennent pour le mode TO_{GaAs} d'un substrat de GaAs devrait avoir une grande incertitude, laissant ainsi planer un doute sur la variation réelle en fréquence de ce mode. Il est possible que le déplacement du mode TO_{GaAs} dû à l'incorporation de bismuth dans la couche soit balancé par les contraintes dans la couche. La fréquence des modes vers 280 cm^{-1} (non présentée) ne semble pas influencée par la concentration de bismuth dans la

couche, ce qui est compatible avec son attribution au montage expérimental.

Une manière d'évaluer la qualité cristalline des échantillons est d'observer le ratio d'intensité entre les modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} . Tel que détaillé à l'annexe D, des règles de sélection interdisent l'apparition du mode TO_{GaAs} selon certaines configurations expérimentales. La présence de défauts ponctuels dans la couche contribue toutefois à réduire la symétrie du cristal et ainsi permettre l'apparition de ces modes. Une apparition plus prononcée du mode TO_{GaAs} à une concentration fixe de bismuth dans la couche peut donc être signe de la présence de défauts ponctuels supplémentaires. Le tableau 4.40 montre que le ratio d'aires des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} pour les échantillons de ce projet diminue rapidement, mais cela est normal considérant que l'aire du mode LO est presque nulle pour les substrats de GaAs. Ainsi, toute augmentation de l'aire sous la courbe du mode TO_{GaAs} aura un effet majeur sur le ratio d'aires. Il est également intéressant de noter que l'échantillon avec une concentration de 5% possède un ratio d'aires similaire à ceux des échantillons avec une concentration de bismuth de 1.8 % et il semble que la diminution du ratio d'aires s'atténue fortement après la forte diminution initiale. L'absence d'une telle étude dans la littérature rend impossible toute comparaison quantitative de ces échantillons avec ceux de différents groupes selon ce critère. Il est toutefois possible d'affirmer que le ratio des aires des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} est largement supérieur à ceux estimés pour les mesures Raman de certains autres groupes tels que Qiu [62] et Li [74] lorsque la concentration de bismuth se situe entre 2 et 5 %, ce qui démontre une fois de plus la plus grande qualité cristalline des échantillons de ce projet.

En omettant le mode à 280 cm^{-1} et le mode TO_{GaAs} , il n'y a pas de nouveaux modes de vibration qui apparaissent systématiquement dans les spectres Raman à la suite de l'alliage du GaAs avec du bismuth. Seulement 3 échantillons possèdent des modes de vibration additionnels par rapport au signal offert par un substrat de GaAs, et 2 de ceux-ci ne possèdent pas une bonne qualité cristalline selon les mesures XRD et RBS. Le signal de ces 3 échantillons et d'un substrat de GaAs est donné à la figure 4.41.

De ces trois échantillons, aucun n'a une concentration inférieure à 5 % même si plusieurs modes vers 186 et $210\text{-}240\text{ cm}^{-1}$ ont été associés à la présence de Bi pour des échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ d'une concentration de moins de 5 % dans la littérature [62, 63, 64, 73, 74]. L'échantillon GaAsBi 072, possédant une incorporation uniforme de bismuth de 5 % selon les mesures RBS, mais étant fortement relaxé selon les mesures RSM, est l'échantillon montrant le plus clairement l'apparition de nouveaux modes Raman. Tous ces échantillons montrent, à un degré variable, un signal entre 205 et 240 cm^{-1} approximativement. Un mode de vibration apparaît également vers 163 cm^{-1} et entre 170 et 180 cm^{-1} . Un mode vers 183 cm^{-1} se distingue pour l'échantillon 072, ce qui se rapproche des modes observés à 186 cm^{-1} dans la littérature.

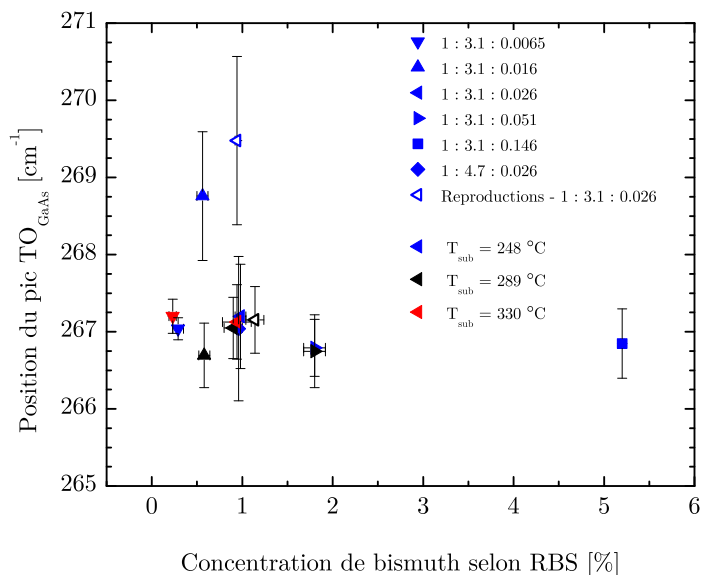


Figure 4.39 Fréquence des modes TO_{GaAs} en fonction de la concentration de bismuth selon les mesures RBS dans les échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$.

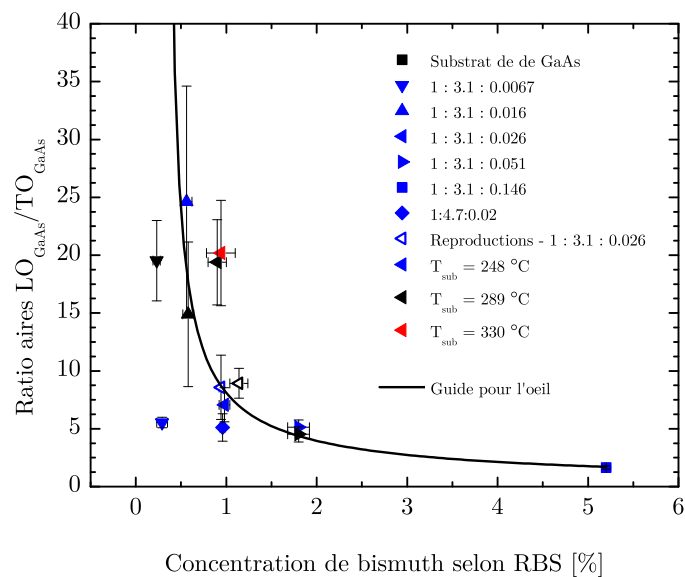


Figure 4.40 Ratio des aires sous la courbe des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} pour les échantillons de $GaAs_{1-x}Bi_x$ analysés en configuration directe.

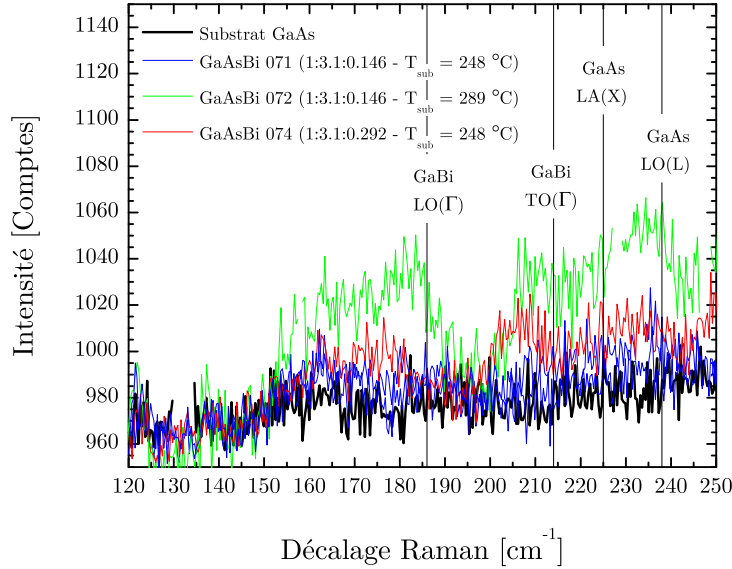


Figure 4.41 Spectres Raman de 3 échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ possédant des modes de vibration additionnels par rapport au signal d'un substrat de GaAs. Les lignes verticales correspondent à l'attribution des modes selon la littérature.

Un signal entre 205 et 240 cm^{-1} est également perceptible, ce qui correspond aux modes entre 210 et 240 cm^{-1} observés dans la littérature.

Il est difficile de tirer des conclusions précises sur l'apparition de ces nouveaux modes étant donné que ce phénomène n'est pas systématique pour tous les échantillons. Les pics vers 220 et 238 cm^{-1} sont attribués aux modes LA(X) et LO(L) du GaAs [64], et une plus grande concentration de défauts dans les échantillons de la littérature pourrait expliquer qu'ils soient beaucoup moins visibles pour les échantillons de ce projet. Les modes vers 186 et 214 cm^{-1} ont été attribués au GaBi, mais cette association est remise en question par Joshya [73]. Toufella et *al.* ont observé un mode d'une fréquence d'approximativement 210 cm^{-1} pour des échantillons non stœchiométriques recuits de LT-GaAs qu'ils ont attribués à des amas d'arsenic. La présence d'antisites As_{Ga} donnant naissance à des plus proches voisins $\text{As}_{\text{Ga}}\text{-As}_{\text{As}}$, il est possible que le mode de vibration vers 214 cm^{-1} des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ soit dû à ces antisites. Par ces arguments et la preuve qui a été faite des sites substitutionnels des atomes et de la bonne qualité cristalline de la couche, nous attribuons ces modes à la présence de défauts dans la couche.

La pente $\Delta\omega_{\text{LO-alliage}}$ de $-0.92 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ obtenue au cours de ce projet implique que le mode LO_{GaBi} se situerait autour de $200 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Aucun pic n'est visible pour

cette fréquence pour les échantillons analysés. La pente considérée est extrapolée à partir d'échantillons d'une concentration maximale de bismuth de 5 % et il est probable qu'une extrapolation linéaire ne permette pas de bien déterminer la fréquence du mode LO_{GaBi} .

CHAPITRE 5 DISCUSSION, CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Tel que nous l'avons mentionné en introduction, la ségrégation marquée du bismuth à la surface implique que la croissance de cet alliage doit se faire dans des conditions fortement hors équilibre et qu'un compromis doit être fait dans le choix des paramètres de croissance afin de permettre l'incorporation de bismuth dans la couche tout en minimisant les impacts sur sa qualité cristalline.

L'objectif de ce projet a été de comprendre et de contrôler l'incorporation d'atomes de bismuth dans la matrice de GaAs. La section 5.1 présente une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de ce projet. Une discussion de l'impact et des limitations de ces résultats est effectuée à la section 5.2. Une conclusion et des recommandations pour la suite du projet sont présentées à la section 5.3.

5.1 Synthèse des principaux résultats

Le premier défi consistait à déterminer la plage de ratios V/III permettant une incorporation des atomes de bismuth dans la couche tout en respectant tous les critères de qualité cristalline. Il a été trouvé qu'un BEPR Ga:As₄:Bi de 1:3.1:0.026 pour des températures de substrat T_{sub} de 248, 289 et 330 °C permet une croissance plane soutenue sur ≈ 300 nm. Ces échantillons possèdent une faible rugosité de surface se situant entre 0.27 et 0.36 nm, ce qui se compare avantageusement avec les résultats de la littérature. La qualité cristalline et la croissance pseudomorphique ont été confirmées par la cartographie de l'espace réciproque par diffraction des rayons X. Des oscillations de Pendellösung bien définies témoignent d'interfaces parallèles et d'une absence de dislocations. Une largeur à mi-hauteur de ≈ 50 arcsec dans les courbes $\omega - 2\theta$, proche de la largeur à mi-hauteur théorique, confirme la qualité structurale des échantillons. La répartition des atomes de bismuth dans la couche est uniforme et leur concentration se situe entre 0.9 et 0.98 % selon la spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford. Aucun écart de stœchiométrie n'est observé entre le gallium et l'arsenic à l'aide de ces mesures.

L'augmentation du BEPR d'arsenic à une valeur de 4.7 préserve la qualité cristalline des échantillons et n'inhibe pas l'incorporation des atomes de bismuth dans la couche. Une diminution de ce ratio à 2.4 a toutefois placé le système en déficience d'arsenic, ce qui a entraîné la création d'îlots composés majoritairement de gallium. Les futures croissances ont donc été effectuées avec un BEPR As₄/Ga de 3.1 afin d'obtenir des échantillons de bonne qualité tout

en minimisant le risque de création d'antisites As_{Ga} .

Les analyses RBS indiquent une relation linéaire entre le Bi incorporé et le flux relatif de bismuth fourni durant la croissance. Une concentration de bismuth dans les échantillons entre des valeurs de 0.25 et 5 % a donc été obtenue en faisant varier le BEPR Ga:As₄:Bi entre 1:3.1:0.0067 et 1:3.1:0.146. Bien que l'utilisation de ces BEPR ait permis l'obtention de couches de qualité, l'effet de surfactant du bismuth durant la croissance semblait avoir un impact significatif sur l'obtention de surfaces planes. Pour les plus faibles BEPR de bismuth, la création d'îlots à haute température a eue lieu, ce qui a été attribué à une légère déficience d'arsenic durant la croissance. La qualité cristalline des échantillons bénéficierait donc potentiellement d'une légère augmentation du flux d'arsenic pour des échantillons avec de faibles concentrations de bismuth.

Une relation linéaire entre le paramètre de maille des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et la fraction x de bismuth dans les couches a été observée, confirmant le respect de la règle de Vegard pour cette plage de concentrations. Une extrapolation à $x = 100\%$ a permis d'obtenir la valeur de $6.283 \pm 0.007 \text{ \AA}$ pour le paramètre de maille du GaBi, ce qui est légèrement plus faible que les valeurs extrapolées de 6.33 \AA obtenue par Tixier [2]) et de 6.37 \AA obtenue par Lewis [27]. L'écart avec les résultats de Tixier peut aisément être justifié par la meilleure qualité cristalline des échantillons de ce projet. Toutefois, les échantillons de Lewis semblent également être de bonne qualité cristalline. Il reste possible que des défauts soient présents dans les échantillons de Lewis ou nos échantillons sans que cela affecte significativement leur qualité cristalline. Les différents précurseurs d'arsenic utilisés (As_2 pour Lewis, contrairement à As_4 dans le cadre de ce projet) pourraient également être à l'origine de cet écart, tel que discuté à la prochaine section.

Les sites d'incorporation des atomes dans les couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pseudomorphiques ont été sondés à l'aide de courbes angulaires RBS. Les faibles rendements minimum normalisés entre 3.5 et 5.7 % ainsi que l'absence de signatures de défauts ponctuels indiquent l'obtention d'échantillons de bonne qualité cristalline avec des atomes se situant sur des sites substitutionnels. Les simulations *DFT* ont permis d'évaluer qu'une concentration de Bi_{oct} de 0.1 % aurait été nécessaire afin d'observer un impact notable sur les courbes angulaires, ce qui confirme que leur concentration est inférieure à cette valeur pour les échantillons contenant 0.95 et 1.8 % de Bi. Le formalisme de Barrett utilisé pour arriver à cette valeur fait toutefois plusieurs approximations, et cette concentration est probablement surestimée.

Des simulations *DFT* indiquent que des atomes de bismuth sur des sites substitutionnels Bi_{As} induisent une plus grande augmentation du paramètre de maille et un déplacement plus prononcé de leurs atomes plus proches voisins que des antisites As_{Ga} . Ce faisant, le Bi_{As} a

un impact plus significatif sur les courbes angulaires que les antisites As_{Ga} . Les résultats des simulations *DFT* permettent d'estimer qu'une concentration d'antisites As_{Ga} de 0.078 % par pour cent de bismuth dans les échantillons de Tixier parviennent à expliquer l'écart entre nos valeurs extrapolées de a_{GaBi} , ce qui est une concentration raisonnable d'antisites à retrouver dans des échantillons de GaAs crûs à basse température, mais tout de même trop faible pour être détectable selon de la diffraction des rayons X ou bien des courbes angulaires RBS.

Les analyses Raman ont permis d'établir que les modes LO_{GaAs} des échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pseudomorphiques sont bien définis, symétriques et avec des largeurs à mi-hauteur entre 3 et 4 cm^{-1} , ce qui se compare à une valeur provenant d'un substrat de GaAs. Le mode TO_{GaAs} apparait forcément étant donné que la présence d'atomes de bismuth sur des sites substitutionnels réduit la symétrie du système, mais les ratios d'aires LO/TO restent élevés et se comparent avantageusement avec les résultats de la littérature. Ceci qui confirme que peu de défauts ponctuels supplémentaires viennent contribuer à réduire la symétrie du système.

Le déplacement $\Delta\omega_{\text{LO-GaAs}}$ du mode LO_{GaAs} est de $-0.33 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$. En soustrayant l'impact $\Delta\omega_{\text{LO-GaAs,contraintes}} = 0.59 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ des contraintes en compression dans la couche, une variation $\Delta\omega_{\text{LO-GaAs,alliage}}$ dû à l'alliage du bismuth avec le GaAs de $-0.92 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ du mode LO_{GaAs} est calculée. La valeur absolue de $\Delta\omega_{\text{LO-GaAs,alliage}}$ obtenue au cours de ce projet est plus petite que celle des valeurs de -1.30 et $-1.35 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ dans la littérature. La meilleure qualité cristalline des échantillons de ce projet donne une grande confiance en la valeur obtenue de $-0.92 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ Bi}$ et la différence avec les résultats de la littérature est attribuée à une plus grande concentration de défauts dans les échantillons de ces derniers. Cette conclusion est corroborée par les ratio d'aires $\text{LO}_{\text{GaAs}}/\text{TO}_{\text{GaAs}}$ plus élevés que ceux de la littérature ayant été obtenus dans le cadre de ce projet.

Peu de modes dus à l'alliage de bismuth dans le GaAs sont visibles sur les spectres Raman des échantillons de ce projet. Seuls les échantillons d'une concentration de $\approx 5.0 \%$ pour $T_{\text{sub}} = 248$ et $289 \text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que l'échantillon avec une concentration nominale de bismuth de 10% et une valeur T_{sub} de $248 \text{ }^\circ\text{C}$ donnent naissance à un signal vers 183 cm^{-1} et entre 205 et 240 cm^{-1} . L'alliage de bismuth dans le GaAs avec des concentrations inférieures ou égales à 3.1% fait apparaître des modes vers 186 et 214 cm^{-1} dans la littérature, ce dernier faisant partie d'un complexe contenant plusieurs modes entre 200 et 240 cm^{-1} , dont les modes LA(X) et LO(L) vers 225 et 238 cm^{-1} , respectivement. Nous associons donc l'apparition de ces nouveaux modes à la présence de défauts ponctuels dans les échantillons. Ceux-ci peuvent donner naissance à la création de nouveaux modes de vibration, ou bien réduire la symétrie du système et permettre l'apparition de modes normalement interdits.

5.2 Discussion

Il a été déterminé au cours de ce projet que les sites d'incorporation des atomes de bismuth dans les échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pseudomorphiques avec $0.25 \leq x \leq 5 \%$ sont substitutionnels. Plusieurs questions restent toutefois en suspens au niveau de la concentration de défauts ponctuels dans nos échantillons, comparativement à ceux de la littérature, et de leurs impacts sur les propriétés du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Deux points principaux seront abordés. Premièrement, le choix des précurseurs d'arsenic durant la croissance constituant une différence majeure entre les échantillons de ce projet et ceux de la littérature, une discussion de leur impact potentiel sur l'incorporation de défauts ponctuels et sur les propriétés du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sera faite. Une autre distinction entre les résultats de ce projet et ceux de la littérature est la différente variation en fréquence du mode LO_{GaAs} en fonction de la proportion x de bismuth. L'impact attendu de la présence de défauts ponctuels dans le GaAs sur la fréquence de vibration de ce mode sera donc discuté.

Malgré une bonne qualité cristalline pour les échantillons de ce projet et ceux de Lewis, les propriétés obtenues pour nos alliages de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ diffèrent. N'offrant pas, par exemple, la même augmentation du paramètre de maille pour une même concentration de bismuth, une différence structurale doit être présente entre nos échantillons.

Les échantillons de Lewis ont été crûs à l'aide de dimères As_2 , comme pour la majorité des échantillons de la littérature et en contraste avec les tétramères As_4 utilisés lors de ce projet. Il a été prouvé que l'incorporation des atomes de bismuth se fait sur des sites substitutionnels pour les échantillons de ce projet, ce qui n'a pas été prouvé pour les échantillons de Lewis et du reste de la littérature. En considérant un écart de a_{GaBi} de 0.09 \AA et en prenant en compte que pour une concentration de bismuth fixe, un atome Bi_{oct} implique la perte d'un atome Bi_{As} , les résultats *DFT* de ce projet quantifient la concentration de Bi_{oct} dans les échantillons de Lewis à 0.06% par pourcent de Bi_{As} pour expliquer l'écart entre nos résultats. Similairement, une concentration de lacunes d'arsenic As_v dans nos échantillons de 0.15% par pour cent de Bi_{As} expliquerait l'écart entre nos résultats. Ces concentrations sont trop faibles pour être détectées avec les méthodes de caractérisation utilisées au cours de ce projet, mais sont clairement suffisamment élevées pour induire des différences notables de propriétés.

La dynamique de croissance n'étant pas la même lorsque des dimères As_2 ou des tétramères As_4 sont utilisés, il est possible qu'un de ces précurseurs favorise l'incorporation de défauts ponctuels tels que les As_{Ga} lors de la croissance. Il est difficile de comparer les paramètres de croissance entre les différents échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ de la littérature étant donné que le

ratio de flux atomique est rarement donné. Des arguments qualitatifs par rapport aux faibles BEPR As/Ga durant les croissances sont souvent avancés afin de justifier l'absence d'antisites dans les échantillons. En se basant sur les études de Richards [44], on voit que notre ratio BEPR Ga:As₄ de 3.1, qui correspond à un ratio de flux atomique de ≈ 1.62 tel que calculé à la section A, se situe au début du plateau de ratios de flux atomiques Ga:As permettant une incorporation maximale d'atomes de bismuth dans la couche. La majorité des croissances de Lewis semblent avoir été faites à l'aide d'un ratio de flux atomique As/Ga ≥ 1 , ce qui les positionne près de la retombée du plateau de concentration maximale de bismuth. À ces ratios de flux atomiques, l'incorporation de bismuth semble donc inhibée par un flux trop élevé d'arsenic, qui pourrait potentiellement mener à une création d'antisites.

Une détermination plus précise des types de défauts présents dans nos échantillons ainsi que leurs concentrations relatives permettrait non seulement de mieux comprendre l'impact des précurseurs sur les mécanismes d'incorporation des défauts ponctuels, mais également d'évaluer l'impact de ces défauts sur les propriétés structurales, vibrationnelles et optoélectroniques du GaAs_{1-x}Bi_x.

Tel que mentionné, il y a un écart considérable entre les résultats de ce projet et ceux de la littérature en ce qui a trait aux variations en fréquence $\Delta\omega_{LO}$ et $\Delta\omega_{LO-alliage}$ du mode LO_{GaAs} des échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x. L'explication la plus probable pour expliquer cet écart est la présence de défauts ponctuels venant modifier l'environnement local des atomes. Gant et *al.* [70] ont trouvé qu'une concentration d'antisites As_{Ga} entre 0.6 et 0.9 % dans le GaAs donne une réduction de la fréquence $\Delta\omega_{LO}$ du mode LO_{GaAs} de 0.6 cm⁻¹. Ces résultats permettent d'estimer entre 0.38 et 0.57 % la concentration d'antisites As_{Ga} par pour cent de bismuth dans les échantillons de Steele. Similairement, les résultats Raman sur des couches de LT-GaAs par Lee et *al.* [67] estiment à 0.31 % par pour cent de bismuth la concentration de As_{Ga} dans les échantillons de Steele. Ces concentrations sont significativement plus élevées que les concentrations d'antisites entre 0.05 et 0.078 % par pour cent de bismuth nécessaires afin d'expliquer l'écart entre les paramètres de maille extrapolés du GaBi, mais contribuent tout de même à diminuer la fréquence de vibration des modes LO_{GaAs}, ce qui permettrait d'expliquer les plus grandes valeurs absolues de $\Delta\omega_{LO}$ et $\Delta\omega_{LO-alliage}$ obtenues par le reste de la littérature.

Il a été détaillé par Burns et *al.* [98] par le biais d'études sur des substrats de GaAs bombardés par des ions que la présence de lacunes dans le GaAs a pour effet de réduire la fréquence de vibration du mode LO_{GaAs}. Cette réduction de fréquence est due à la perte de liaisons induite par la lacune ainsi que par la réduction marquée de la fréquence de vibration des 4 atomes ayant perdu une liaison atomique avec chacun de leurs 3 autres atomes plus proches voisins.

Une concentration de lacunes As_v d'environ 0.3 % par pour cent de bismuth dans les échantillons de Steele et Joshya permettrait d'expliquer l'écart entre nos valeurs de $\Delta\omega_{LO-\text{alliage}}$, alors que nous avons avancé l'hypothèse d'une plus grande concentration de lacunes dans nos échantillons afin d'expliquer l'écart entre les valeurs de a_{GaBi} de ce projet et ceux de la littérature. La présence de lacunes dans nos échantillons ne permet donc pas d'expliquer la différence entre les propriétés de nos échantillons et ceux de la littérature, et il est plutôt probable que d'autres défauts ponctuels soient à l'origine de ces écarts.

Enfin, il peut être raisonné que la présence d'atomes de bismuth sur des sites interstitiels a également pour effet de réduire la fréquence de vibration des modes LO_{GaAs} . En représentant les vibrations dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par un modèle simple de ressorts, l'incorporation d'un atome de bismuth avec un numéro atomique Z approximativement 2.6 fois plus élevé que ceux du gallium et de l'arsenic a pour effet d'augmenter la masse réduite du système, et ainsi réduire la fréquence de vibration des liaisons. D'un autre côté, bien que l'atome interstitiel crée de fortes contraintes dans son environnement local, son effet à plus grande échelle est d'augmenter le paramètre de maille, et ainsi contribuer à diminuer la fréquence de vibration des liaisons dans le cristal. Tous les types de défauts considérés devraient donc contribuer à une diminution de la fréquence de vibration du mode LO_{GaAs} dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Ainsi, la différence de pente de $\Delta\omega_{LO}$ entre les résultats de ce projet et ceux de la littérature ne peut s'expliquer que par une plus grande densité de défauts ponctuels dans les échantillons de la littérature.

5.3 Conclusion et recommandations

La croissance d'échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ à des concentrations $0.25 \leq x \leq 5$ % a été effectuée et il a été déterminé que les atomes de bismuth occupaient des sites substitutionnels. La suite de ce projet devrait maintenant se pencher sur des aspects nécessaires à l'utilisation de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ au sein de dispositifs.

Les propriétés les plus attrayantes de cet alliage en vue d'applications technologiques étant sa forte réduction d'énergie de bande interdite en fonction de la concentration de bismuth ainsi que son grand couplage spin-orbite, il est impératif de sonder ces propriétés optoélectroniques à l'aide de mesures de photoluminescence ou d'électrorélectance, par exemple. Ces propriétés ont déjà été étudiées dans la littérature, mais la qualité cristalline de ces échantillons n'était pas optimale et leurs sites d'incorporation n'ont jamais été sondés de manière détaillée.

L'utilisation de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ au sein de dispositifs se fait sous la forme d'hétérostructures. Connaissant les paramètres de croissance fortement hors équilibre requis afin de permettre l'incorporation d'atomes de bismuth dans le GaAs, on peut s'attendre à un problème de

ségrégation et d'interdiffusion entre les interfaces des hétérostructures si des températures de substrat trop élevées sont requises dans les procédés de croissance. Des recuits effectués à 600 °C dans des échantillons de GaAs crû à basse température induisent une modification de leurs propriétés structurales et vibrationnelles par l'accumulation d'antisites As_{Ga} dans des amas [34, 67, 70]. Cette température est problématique étant donné la température de croissance idéale du GaAs d'environ 560 °C, et pourrait nécessiter sa diminution, au détriment potentiel de la qualité cristalline et des propriétés des couches de GaAs. Une augmentation de l'énergie et de l'intensité du signal de la bande interdite du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ a été observée en photoluminescence pour des températures de recuits supérieures ou égales à 450 °C [99, 100], renforçant la nécessité d'étudier l'impact de recuits sur les propriétés de cet alliage.

Un dernier aspect à étudier n'ayant pu être effectué dans le cadre de ce projet est la quantification de la concentration des défauts ponctuels dans nos échantillons. Une telle étude serait bénéfique pour comprendre le mécanisme d'incorporation de défauts ponctuels dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et pourrait expliquer les propriétés différentes entre nos échantillons et ceux de la littérature. De plus, le recuit d'échantillons possédant des antisites donnant lieu à une modification des propriétés structurales et optoélectroniques des couches, une détermination de leur existence pourrait prédire ou prévenir certains problèmes lors de l'intégration du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ dans des hétérostructures. Afin de déterminer la présence de ces défauts ponctuels, des mesures de *EXFAS* (*extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy*), de *DLTS* (*deep level transient spectroscopy*) ou de spectroscopie par annihilation des positrons devraient être envisagées.

RÉFÉRENCES

- [1] FRANCOEUR, S., SEONG, M.-J., MASCARENHAS, A., TIXIER, S., ADAMCYK, M. et TIEDJE, T. (2003). Band gap of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, $0 < x < 3.6\%$. *Applied Physics Letters*, 82(22):3874–3876.
- [2] TIXIER, S., ADAMCYK, M., TIEDJE, T., FRANCOEUR, S., MASCARENHAS, A., WEI, P. et SCHIETTEKATTE, F. (2003). Molecular beam epitaxy growth of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. *Applied Physics Letters*, 82(14):2245–2247.
- [3] VURGAFTMAN, I., MEYER, J. R. et RAM-MOHAN, L. R. (2001). Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11): 5815–5875.
- [4] RICHARDS, R., MELLOR, A., HARUN, F., CHEONG, J., HYLTON, N., WILSON, T., THOMAS, T., ROBERTS, J., EKINS-DAUKES, N. et DAVID, J. (2017). Photovoltaic characterisation of $\text{GaAsBi}/\text{GaAs}$ multiple quantum well devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172:238 – 243.
- [5] ACHOUR, H., LOUHIBI, S., AMRANI, B., TEBBOUNE, A. et SEKKAL, N. (2008). Structural and electronic properties of GaAsBi . *Superlattices and Microstructures*, 44(2):223 – 229.
- [6] ABDICHE, A., ABID, H., RIANE, R. et BOUAZA, A. (2010). Structural and electronic properties of zinc blend $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ solid solutions. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9):2311 – 2316.
- [7] RESHAK, A. H., KAMARUDIN, H., AULUCK, S. et KITYK, I. (2012). Bismuth in gallium arsenide: Structural and electronic properties of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys. *Journal of Solid State Chemistry*, 186(Supplement C):47 – 53.
- [8] GERD, K. (2003). *Optical Fiber Communications*. American Cancer Society.
- [9] YOSHIDA, J., KITA, T., WADA, O. et OE, K. (2003). Temperature Dependence of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ Band Gap Studied by Photoreflectance Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(2R):371.
- [10] LEWIS, R., BEATON, D., LU, X. et TIEDJE, T. (2009). $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ light emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, 311(7):1872 – 1875. International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV).
- [11] BERGER, P. R., DUTTA, N. K., CHOQUETTE, K. D., HASNAIN, G. et CHAND, N. (1991). Monolithically Peltier-cooled vertical-cavity surface-emitting lasers. *Applied Physics Letters*, 59(1):117–119.

- [12] ZHANG, Y., FLUEGEL, B., HANNA, M. C., GEISZ, J. F., WANG, L. et MASCARENHAS, A. (2003). Effects of heavy nitrogen doping in III–V semiconductors – How well does the conventional wisdom hold for the dilute nitrogen III–V–N alloys? *physica status solidi (b)*, 240(2):396–403.
- [13] BUYANOVA, I. A., CHEN, W. M. et MONEMAR, B. (2001). Electronic Properties of Ga(In)NAs Alloys. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 6:e2.
- [14] ZHANG, Y., MASCARENHAS, A. et WANG, L.-W. (2005). Similar and dissimilar aspects of III–V semiconductors containing Bi versus N. *Phys. Rev. B*, 71:155201.
- [15] REASON, M., JIN, Y., MCKAY, H. A., MANGAN, N., MAO, D., GOLDMAN, R. S., BAI, X. et KURDAK, C. (2007). Influence of N on the electronic properties of GaAsN alloy films and heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 102(10):103710.
- [16] COOKE, D. G., HEGMANN, F. A., YOUNG, E. C. et TIEDJE, T. (2006). Electron mobility in dilute GaAs bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 89(12):122103.
- [17] ASAHI, H. (2017). *Temperature-Insensitive Band-Gap III-V Semiconductors: Tl-III-V and III-V-Bi*. Springer International Publishing, Cham.
- [18] MADELUNG, O. (2004). III–V compounds. In *Semiconductors: Data Handbook*, pages 71–172. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [19] FLUEGEL, B., FRANCOEUR, S., MASCARENHAS, A., TIXIER, S., YOUNG, E. C. et TIEDJE, T. (2006). Giant Spin-Orbit Bowing in GaAs_{1-x}Bi_x. *Phys. Rev. Lett.*, 97:067205.
- [20] DATTA, S. et DAS, B. (1990). Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7):665–667.
- [21] KOPACZEK, J., LINHART, W. M., BARANOWSKI, M., RICHARDS, R. D., BASTIMAN, F., DAVID, J. P. R. et KUDRAWIEC, R. (2015). Optical properties of GaAsBi/GaAs quantum wells: Photoreflectance, photoluminescence and time-resolved photoluminescence study. *Semiconductor Science and Technology*, 30(9):094005.
- [22] PATIL, P. K., LUNA, E., MATSUDA, T., YAMADA, K., KAMIYA, K., ISHIKAWA, F. et SHIMOMURA, S. (2017). GaAsBi/GaAs multi-quantum well LED grown by molecular beam epitaxy using a two-substrate-temperature technique. *Nanotechnology*, 28(10):105702.
- [23] LIU, J., PAN, W., WU, X., CAO, C., LI, Y., CHEN, X., ZHANG, Y., WANG, L., YAN, J., ZHANG, D., SONG, Y., SHAO, J. et WANG, S. (2017). Electrically injected GaAsBi/GaAs single quantum well laser diodes. *AIP Advances*, 7(11):115006.

- [24] K., Y., M., Y. et K., O. (2014). Temperature-insensitive refractive index of GaAsBi alloy for laser diode in WDM optical communication. *physica status solidi c*, 3(3):693–696.
- [25] RICHARDS, R., BASTIMAN, F., HUNTER, C. J., MOHMAD, A. R., DAVID, J. P. R. et EKINS-DAUKES, N. (2013). GaAsBi MQWs for multi-junction photovoltaics. In *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 0303–0305.
- [26] GUTER, W., SCHÖNE, J., PHILIPPS, S. P., STEINER, M., SIEFER, G., WEKKELI, A., WELSER, E., OLIVA, E., BETT, A. W. et DIMROTH, F. (2009). Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight. *Applied Physics Letters*, 94(22):223504.
- [27] LEWIS, R. B. (2014). *Molecular beam epitaxy growth technology and properties of GaAsBi alloys*. Thèse de doctorat, University of British Columbia.
- [28] NORMAN, A. G., FRANCE, R. et PTAK, A. J. (2011). Atomic ordering and phase separation in MBE GaAs_{1-x}Bi_x. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29(3):03C121.
- [29] ARTHUR, J. (1974). Surface stoichiometry and structure of GaAs. *Surface Science*, 43(2):449 – 461.
- [30] FOXON, C. et JOYCE, B. (1977). Interaction kinetics of As₂ and Ga on {100} GaAs surfaces. *Surface Science*, 64(1):293 – 304.
- [31] FOXON, C. T. (1983). MBE growth of GaAs and III-V alloys. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 1(2):293–297.
- [32] FOXON, C. et JOYCE, B. (1975). Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique. *Surface Science*, 50(2):434 – 450.
- [33] SMITH, F. W., CALAWA, A. R., CHEN, C. L., MANFRA, M. J. et MAHONEY, L. J. (1988). New MBE buffer used to eliminate backgating in GaAs MESFETs. *IEEE Electron Device Letters*, 9(2):77–80.
- [34] KAMINSKA, M., LILIENTAL-WEBER, Z., WEBER, E. R., GEORGE, T., KORTRIGHT, J. B., SMITH, F. W., TSAUR, B. et CALAWA, A. R. (1989). Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. *Applied Physics Letters*, 54(19):1881–1883.
- [35] LILIENTAL-WEBER, Z., SWIDER, W., YU, K. M., KORTRIGHT, J., SMITH, F. W. et CALAWA, A. R. (1991). Breakdown of crystallinity in low-temperature-grown GaAs layers. *Applied Physics Letters*, 58(19):2153–2155.

- [36] YU, K. M., KAMINSKA, M. et LILIENTAL-WEBER, Z. (1992). Characterization of GaAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy using ion beam techniques. *Journal of Applied Physics*, 72(7):2850–2856.
- [37] MISSOUS, M. (1996). Stoichiometric low temperature (SLT) GaAs and AlGaAs grown by molecular beam epitaxy. *Microelectronics Journal*, 27(4):393 – 409. LDS: Epitaxial Deposition Techniques and Materials Systems.
- [38] LUYBERG, M., SOHN, H., PRASAD, A., SPECHT, P., LILIENTAL-WEBER, Z., WEBER, E. R., GEBAUER, J. et KRAUSE-REHBERG, R. (1998). Effects of the growth temperature and As/Ga flux ratio on the incorporation of excess As into low temperature grown GaAs. *Journal of Applied Physics*, 83(1):561–566.
- [39] STAAB, T. E. M., NIEMINEN, R. M., GEBAUER, J., KRAUSE-REHBERG, R., LUYBERG, M., HAUGK, M. et FRAUENHEIM, T. (2001). Do Arsenic Interstitials Really Exist in As-Rich GaAs? *Phys. Rev. Lett.*, 87:045504.
- [40] FARROW, R. F. C. (1983). The stabilization of metastable phases by epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 1(2): 222–228.
- [41] FISCHER, A. K. (1966). Vapor pressure of bismuth. *The Journal of Chemical Physics*, 45(1):375–377.
- [42] YOSHIMOTO, M., MURATA, S., CHAYAHARA, A., HORINO, Y., SARAIE, J. et OE, K. (2003). Metastable GaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(10B):L1235.
- [43] LEWIS, R. B., MASNADI-SHIRAZI, M. et TIEDJE, T. (2012). Growth of high Bi concentration GaAs_{1-x}Bi_x by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 101(8):082112.
- [44] RICHARDS, R. D., BASTIMAN, F., HUNTER, C. J., MENDES, D. F., MOHMAD, A. R., ROBERTS, J. S. et DAVID, J. P. (2014). Molecular beam epitaxy growth of GaAsBi using As₂ and As₄. *Journal of Crystal Growth*, 390:120 – 124.
- [45] COPEL, M., REUTER, M. C., Horn von HOEGEN, M. et TROMP, R. M. (1990). Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001). *Phys. Rev. B*, 42:11682–11689.
- [46] PILLAI, M. R., KIM, S.-S., HO, S. T. et BARNETT, S. A. (2000). Growth of In_xGa_{1-x}As/GaAs heterostructures using Bi as a surfactant. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 18(3):1232–1236.
- [47] MARKOV, I. (1994). Kinetics of surfactant-mediated epitaxial growth. *Phys. Rev. B*, 50:11271–11274.

- [48] LU, X., BEATON, D. A., LEWIS, R. B., TIEDJE, T. et WHITWICK, M. B. (2008). Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs_{1-x}Bi_x. *Applied Physics Letters*, 92(19):192110.
- [49] PTAK, A., FRANCE, R., BEATON, D., ALBERI, K., SIMON, J., MASCARENHAS, A. et JIANG, C.-S. (2012). Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 338(1):107 – 110.
- [50] MADOURI, D., BOUKRA, A., ZAOUI, A. et FERHAT, M. (2008). Bismuth alloying in GaAs: a first-principles study. *Computational Materials Science*, 43(4):818 – 822.
- [51] MENEZLA, S., KADRI, A., ZITOUNI, K., DJELAL, A., DJERMOUNI, M., HALLOUCHE, A. et ZAOUI, A. (2015). Ab-initio DFT FP-LAPW GGA and LDA TB-mBJ and SO theoretical study of structural and elastic properties of Zinc-Blende crystal phase GaAs_{1-x}Bi_x alloys. *Superlattices and Microstructures*, 88(Supplement C):18 – 31.
- [52] FERHAT, M. et ZAOUI, A. (2006). Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds. *Phys. Rev. B*, 73:115107.
- [53] GRILLI, E., GUZZI, M., ZAMBONI, R. et PAVESI, L. (1992). High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide. *Phys. Rev. B*, 45:1638–1644.
- [54] STREETMAN, B. G. et BANERJEE, S. K. (2005). *Solid State Electronic Devices*. Prentice Hall, sixth édition.
- [55] ASPNES, D. E. et STUDNA, A. A. (1973). Schottky-Barrier Electroreflectance: Application to GaAs. *Phys. Rev. B*, 7:4605–4625.
- [56] TAKEHARA, Y., YOSHIMOTO, M., HUANG, W., SARAIE, J., OE, K., CHAYAHARA, A. et HORINO, Y. (2006). Lattice Distortion of GaAsBi Alloy Grown on GaAs by Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(1R):67.
- [57] OE, K. (2002). Characteristics of Semiconductor Alloy GaAs_{1-x}Bi_x. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(5R):2801.
- [58] YOUNG, E. C., WHITWICK, M. B., TIEDJE, T. et BEATON, D. A. (2007). Bismuth incorporation in GaAs_{1-x}Bi_x grown by molecular beam epitaxy with in-situ light scattering. *physica status solidi c*, 4(5):1707–1710.
- [59] VARDAR, G., PALEG, S. W., WARREN, M. V., KANG, M., JEON, S. et GOLDMAN, R. S. (2013). Mechanisms of droplet formation and Bi incorporation during molecular beam epitaxy of GaAsBi. *Applied Physics Letters*, 102(4):042106.
- [60] ROY, I. S. (2012). *Characterization of Bismuth Containing Compounds*. Thèse de doctorat, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY.

- [61] WEI, P., TIXIER, S., CHICOINE, M., FRANCOEUR, S., MASCARENHAS, A., TIEDJE, T. et SCHIETTEKATTE, F. (2004). Ion beam characterization of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ epitaxial layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220:671 – 675. Proceedings of the Sixteenth International Conference on Ion Beam Analysis.
- [62] QIU, W., WANG, X., LI, N. et CHEN, P. (2015). Composition dependent Raman intensity ratio between GaBi and GaAs mode in GaAsBi. *In International Photonics and OptoElectronics*, page JW3A.23. Optical Society of America.
- [63] WANG, P., PAN, W., WU, X., CAO, C., WANG, S. et GONG, Q. (2016). Heteroepitaxy growth of GaAsBi on Ge(100) substrate by gas source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Express*, 9(4):045502.
- [64] STEELE, J. A., LEWIS, R. A., HENINI, M., LEMINE, O. M. et ALKAOUD, A. (2013). Raman scattering studies of strain effects in (100) and (311)B $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ epitaxial layers. *Journal of Applied Physics*, 114(19):193516.
- [65] PRABHAT VERMA, Martin Herms, G. I. M. Y. H. O. K. O. (2000). Raman probe of new laser materials $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ and $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.
- [66] STEELE, J. A., LEWIS, R. A., HENINI, M., LEMINE, O. M., FAN, D., MAZUR, Y. I., DOROGAN, V. G., GRANT, P. C., YU, S.-Q. et SALAMO, G. J. (2014). Raman scattering reveals strong LO-phonon-hole-plasmon coupling in nominally undoped GaAsBi: optical determination of carrier concentration. *Opt. Express*, 22(10):11680–11689.
- [67] LEE, W., HSU, T., CHYI, J.-I., LEE, G., LI, W.-H. et LEE, K. (1996). Characterization of low temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy. *Applied Surface Science*, 92:66 – 69. Proceedings of the Seventh International Conference on Solid Films and Surfaces.
- [68] WARREN, A. C., WOODALL, J. M., FREEOUF, J. L., GRISCHKOWSKY, D., MCINTURFF, D. T., MELLOCH, M. R. et OTSUKA, N. (1990). Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of GaAs buffer layers grown by low-temperature molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 57(13):1331–1333.
- [69] YOUN, D.-H., LEE, S.-H., RYU, H.-C., JUNG, S.-Y., KANG, S.-B., KWACK, M.-H., KIM, S., CHOI, S.-K., BAEK, M.-C., KANG, K.-Y., KIM, C.-S., YEE, K.-J., JI, Y.-B., LEE, E.-S., JEON, T.-I., KIM, S.-J., KUMAR, S. et KIM, G.-H. (2008). Effects of post-growth annealing on the structure and electro-optical properties of low-temperature grown GaAs. *Journal of Applied Physics*, 103(12):123528.
- [70] GANT, T. A., SHEN, H., FLEMISH, J. R., FOTIADIS, L. et DUTTA, M. (1992). Raman study of low growth temperature GaAs. *Applied Physics Letters*, 60(12):1453–1455.

- [71] PUECH, P., TOUFELLA, M., CARLES, R., SIRVIN, R., BEDEL, E., FONTAINE, C., STELLMACHER, M., BISARO, R., NAGLE, J., CLAVERIE, A. et BENASSAYAG, G. (2000). Non-stoichiometry in (001) low temperature GaAs by Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(13):2895.
- [72] EROL, A., AKALIN, E., KARA, K., ASLAN, M., BAHRAMI-YEKTA, V., LEWIS, R. et TIEDJE, T. (2017). Raman and AFM studies on nominally undoped, p- and n-type GaAsBi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 722:339 – 343.
- [73] JOSHUA, R. S., RAJAJI, V., NARAYANA, C., MASCARENHAS, A. et KINI, R. N. (2016). Anharmonicity in light scattering by optical phonons in GaAs_{1-x}Bi_x. *Journal of Applied Physics*, 119(20):205706.
- [74] LI, J., FORGHANI, K., GUAN, Y., JIAO, W., KONG, W., COLLAR, K., KIM, T.-H., KUECH, T. F. et BROWN, A. S. (2015). GaAs_{1-y}Bi_y Raman signatures: illuminating relationships between the electrical and optical properties of GaAs_{1-y}Bi_y and Bi incorporation. *AIP Advances*, 5(6):067103.
- [75] SARCAN, F., DÖNMEZ, Ö., KARA, K., EROL, A., AKALIN, E., ÇETIN ARIKAN, M., MAKHLOUFI, H., ARNOULT, A. et FONTAINE, C. (2014). Bismuth-induced effects on optical, lattice vibrational, and structural properties of bulk GaAsBi alloys. *Nanoscale Research Letters*, 9(1):119.
- [76] SEONG, M., FRANCOEUR, S., YOON, S., MASCARENHAS, A., TIXIER, S., ADAMCYK, M. et TIEDJE, T. (2005). Bi-induced vibrational modes in GaAsBi. *Superlattices and Microstructures*, 37(6):394 – 400.
- [77] PUNKKINEN, M. P. J., LAUKKANEN, P., KUZMIN, M., LEVÄMÄKI, H., LÅNG, J., TUOMINEN, M., YASIR, M., DAHL, J., LU, S., DELCZEG-CZIRJAK, E. K., VITOS, L. et KOKKO, K. (2014). Does Bi form clusters in GaAs_{1-x}Bi_x alloys? *Semiconductor Science and Technology*, 29(11):115007.
- [78] EL-MELLOUHI, F. et MOUSSEAU, N. (2005). Self-vacancies in gallium arsenide: An ab initio calculation. *Phys. Rev. B*, 71:125207.
- [79] Q., W. S. et Q., Y. H. (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds. *physica status solidi (b)*, 240(1):45–54.
- [80] BEYA-WAKATA, A., PRODHOMME, P.-Y. et BESTER, G. (2011). First- and second-order piezoelectricity in III-V semiconductors. *Phys. Rev. B*, 84:195207.
- [81] BATEMAN, T. B., MCSKIMIN, H. J. et WHELAN, J. M. (1959). Elastic Moduli of Single-Crystal Gallium Arsenide. *Journal of Applied Physics*, 30(4):544–545.

- [82] SHAHRI, R. P. et AKHTAR, A. (2017). First principles study and comparison of vibrational and thermodynamic properties of X Bi (X = In, Ga, B, Al). *Chinese Physics B*, 26(9):093107.
- [83] GIANNOZZI, P., de GIRONCOLI, S., PAVONE, P. et BARONI, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 43:7231–7242.
- [84] TIONG, K. K., AMIRTHARAJ, P. M., POLLAK, F. H. et ASPNES, D. E. (1984). Effects of As⁺ ion implantation on the Raman spectra of GaAs: “Spatial correlation” interpretation. *Applied Physics Letters*, 44(1):122–124.
- [85] JOHNSON, S. R., LAVOIE, C., TIEDJE, T. et MACKENZIE, J. A. (1993). Semiconductor substrate temperature measurement by diffuse reflectance spectroscopy in molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 11(3):1007–1010.
- [86] ROTH, J. A., LYON, T. J. D. et ADEL, M. E. (1993). In Situ Substrate Temperature Measurement During MBE by Band-Edge Reflection Spectroscopy. *MRS Proceedings*, 324:353.
- [87] KROST, A., BAUER, G. et WOITOK, J. (1996). *High Resolution X-Ray Diffraction*, pages 287–391. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [88] MAYER, M. (2017). *SIMNRA User’s Guide*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik. En ligne: <http://home.mpcdf.mpg.de/mam/SIMNRA-Users-Guide.pdf>.
- [89] HOWE, L., SWANSON, M. et DAVIES, J. (1983). 4.2. Channeling Studies of Lattice Defects. In MUNDY, J., ROTHMAN, S., FLUSS, M. et SMEDSKJAER, L., éditeurs : *Solid State: Nuclear Methods*, volume 21 de *Methods in Experimental Physics*, pages 275 – 359. Academic Press.
- [90] MOMMA, K. et IZUMI, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276.
- [91] JOLLET, F., TORRENT, M. et HOLZWARTH, N. (2014). Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format. *Computer Physics Communications*, 185(4):1246 – 1254.
- [92] TESMER, J. et NASTASI, M. (1995). *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Mrs Symposium Proceedings Series. Materials Research Society.
- [93] ESSER, N. et GEURTS, J. (1996). Raman Spectroscopy. In BAUER, G. et RICHTER, W., éditeurs : *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, pages 129–202. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

- [94] MATSUNAMI, N., SWANSON, M. L. et HOWE, L. M. (1978). The determination of solute atom displacements in mixed dumbbell interstitials for the face-centered-cubic lattice. *Canadian Journal of Physics*, 56(8):1057–1070.
- [95] LIU, H. J. AND ZHANG, Y. AND STEENDERGEN, E. H. AND LIU, S. AND LIN, Z. AND ZHANG, Y.-H. AND KIN, J. AND JI, M.-H. AND DETCHPROHM, T. AND DUPUIS, R. D. ABD KI, J. K. ABD HAWKINS, S. D. AND KLEM, J. F. (2017). Raman Scattering Study of Lattice Vibrations in the Type-II Superlattice InAs/InAs_{1-x}Sb_x. *Phys. Rev. Applied*, 8:034028.
- [96] PARAYANTHAL, P. et POLLAK, F. H. (1984). Raman Scattering in Alloy Semiconductors: "Spatial Correlation" Model. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1822–1825.
- [97] OLEGO, D. J., RACCAH, P. M. et FAURIE, J. P. (1986). Compositional dependence of the Raman frequencies and line shapes of Cd_{1-x}Zn_xTe determined with films grown by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 33:3819–3822.
- [98] BURNS, G., DACOL, F., WIE, C., BURSTEIN, E. et CARDONA, M. (1987). Phonon shifts in ion bombarded GaAs: Raman measurements. *Solid State Communications*, 62(7):449 – 454.
- [99] GRANT, P. C., FAN, D., MOSLEH, A., YU, S.-Q., DOROGAN, V. G., HAWKRIDGE, M. E., MAZUR, Y. I., BENAMARA, M., SALAMO, G. J. et JOHNSON, S. R. (2014). Rapid thermal annealing effect on GaAsBi/GaAs single quantum wells grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 32(2):02C119.
- [100] MOUSSA, I., FITOURI, H., CHINE, Z., REBEY, A. et JANI, B. E. (2008). Effect of thermal annealing on structural and optical properties of the GaAs_{0.963}Bi_{0.037} alloy. *Semiconductor Science and Technology*, 23(12):125034.
- [101] HONIG, R. E. et KRAMER, D. A., éditeurs (1969). *Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements*, volume 30 de *RCA Review*, pages 285 – 305.
- [102] DROWART, J. et HONIG, R. E. (1957). Mass Spectrometric Study of Gallium and Indium. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 66(1):411–412.
- [103] FOXON, C. et JOYCE, B. (1978). Surface processes controlling the growth of GaInAs and GaInP alloy films by MBE. *Journal of Crystal Growth*, 44(1):75 – 83.
- [104] GARCIA, J. C., BARSKI, A., CONTOUR, J. P. et MASSIES, J. (1987). Dimer arsenic source using a high efficiency catalytic cracking oven for molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 51(8):593–595.
- [105] ROUILLARD, Y., LAMBERT, B., TOUDIC, Y., BAUDET, M. et GAUNEAU, M. (1995). On the use of dimeric antimony in molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 156:30–38.

- [106] WOOD, C. E. C., DESIMONE, D., SINGER, K. et WICKS, G. W. (1982). Magnesium- and calcium-doping behavior in molecular-beam epitaxial III-V compounds. *Journal of Applied Physics*, 53(6):4230–4235.
- [107] MASKIL, N. et DEUTSCH, M. (1988). Structure and wavelength of the Cu $K\alpha_2$ x-ray emission line. *Phys. Rev. A*, 37:2947–2952.
- [108] DEUTSCH, M. et HART, M. (1982). Wavelength, energy shape, and structure of the $CuK\alpha_1$ x-ray emission line. *Phys. Rev. B*, 26:5558–5567.
- [109] BARRETT, J. H. (1971). Monte Carlo Channeling Calculations. *Phys. Rev. B*, 3:1527–1547.
- [110] FIRSOV, O. B. (1958). Screening functions. *Soviet Phys, JETP* 6:534.
- [111] G., M. (1947). Formulation of interatomic potential. *Z. Naturf.*, a 2:133.
- [112] M., B. (1955). pages 7,377. Springer-Verlag Berlin, Berlin, Heidelberg.
- [113] SUN, Y., NISHIDA, T. et THOMPSON, S. E. (2010). Stress, Strain, Piezoresistivity, and Piezoelectricity. *In Strain Effect in Semiconductors: Theory and Device Applications*, pages 9–21. Springer US, Boston, MA.
- [114] POLLAK, F. H. (1990). Chapter 2 Effects of Homogeneous Strain on the Electronic and Vibrational Levels in Semiconductors. *In PEARSALL, T. P., éditeur : Strained-Layer Superlattices: Physics*, volume 32 de *Semiconductors and Semimetals*, pages 17 – 53. Elsevier.
- [115] IIKAWA, F., CERDEIRA, F., VAZQUEZ-LOPEZ, C., MOTISUKE, P., SACILOTTI, M., ROTH, A. et MASUT, R. (1988). Raman Scattering from InGaAs/GaAs strained-layer superlattices. *Solid State Communications*, 68(2):211 – 214.
- [116] LANDA, G., CARLES, R., FONTAINE, C., BEDEL, E. et MUÑOZ-YAGÜE, A. (1989). Optical determination of strains in heterostructures: GaAs/Si as an example. *Journal of Applied Physics*, 66(1):196–200.
- [117] ROJAS-LÓPEZ, M., NAVARRO-CONTRERAS, H., DESJARDINS, P., GURDAL, O., TAYLOR, N., CARLSSON, J. R. A. et GREENE, J. E. (1998). Raman scattering from fully strained $Ge_{1-x}Sn_x$ ($x \leq 0.22$) alloys grown on Ge(001) 2x1 by low-temperature molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 84(4):2219–2223.
- [118] SU, S., WANG, W., CHENG, B., HU, W., ZHANG, G., XUE, C., ZUO, Y. et WANG, Q. (2011). The contributions of composition and strain to the phonon shift in $Ge_{1-x}Sn_x$ alloys. *Solid State Communications*, 151(8):647 – 650.
- [119] ATTOLINI, G., FRANCESIO, L., FRANZOSI, P., PELOSI, C., GENNARI, S. et LOTTICI, P. P. (1994). Raman scattering study of residual strain in GaAs/InP heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 75(8):4156–4160.

- [120] FREUNDLICH, A., NEU, G., LEYCURAS, A., CARLES, R. et VERIE, C. (1988). Heterogeneous Strain Relaxation in GaAs on Si (100). *MRS Proceedings*, 116:251.
- [121] WU, C., LAO, P. et SHEN, S. C. (1991). Raman scattering from $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices. *Applied Physics Letters*, 58(14):1491–1493.

ANNEXE A CONCEPTS RELATIFS À LA CROISSANCE PAR ÉPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES

Cette annexe détaille certains points relatifs à l'épitanie par jets moléculaires. L'annexe A discute de la forme sous laquelle les espèces sont évaporées des cellules de Knudsen lors d'une croissance par épitanie par jets moléculaires alors que l'annexe A détaille les calculs permettant de passer d'un ratio de pression de flux équivalent à un ratio de flux atomique.

A.1 PRESSION DE VAPEUR ET FORME DES ÉLÉMENTS ÉVAPORÉS PAR UNE CELLULE D'EFFUSION

Lors d'une croissance, la température des creusets influence le flux et la forme atomique des espèces fournies par les cellules. La figure A.1 donne les courbes de pression vapeur de différents éléments. Ces pressions ne correspondent pas directement aux pressions de flux des éléments, mais permettent tout de même d'estimer les flux relatifs des différents éléments ainsi que l'augmentation de la pression dans la chambre lors de la croissance.

Une étude de la proportion relative des espèces fournies par les cellules d'effusion en fonction des paramètres de croissance est effectuée pour chaque cellule du montage. À noter que les cellules d'antimoine et d'indium ont un obturateur en position fermée en tout temps, alors ces éléments ne devraient pas se rendre à l'échantillon lors d'une croissance. Les cellules d'arsenic et d'antimoine sont équipées d'un étage de dissociation permettant de réduire en plus petites espèces les éléments s'évaporant du creuset.

A.1.1 GALLIUM

Jean Drowart et Richard Honig [102] ont effectué plusieurs études sur la composition de substances sous phase vapeur. Des études de spectrométrie de masse sur l'évaporation de gallium permettent d'estimer que le gallium s'évapore principalement sous forme de Ga monoatomique avec un ratio $\frac{Ga}{Ga_2} \geq 20000$ [102]. Un article par Foxon [31] détaillant les modes de croissance du GaAs mentionne également que le Ga est toujours fourni sous forme monoatomique Ga. De manière générale, les éléments III sont sous forme monoatomique lorsqu'ils sont évaporés [103].

A.1.2 ARSENIC

Garcia et *al.*[104] ont étudié l'efficacité de dissociation de l'arsenic sous forme As_4 en fonction

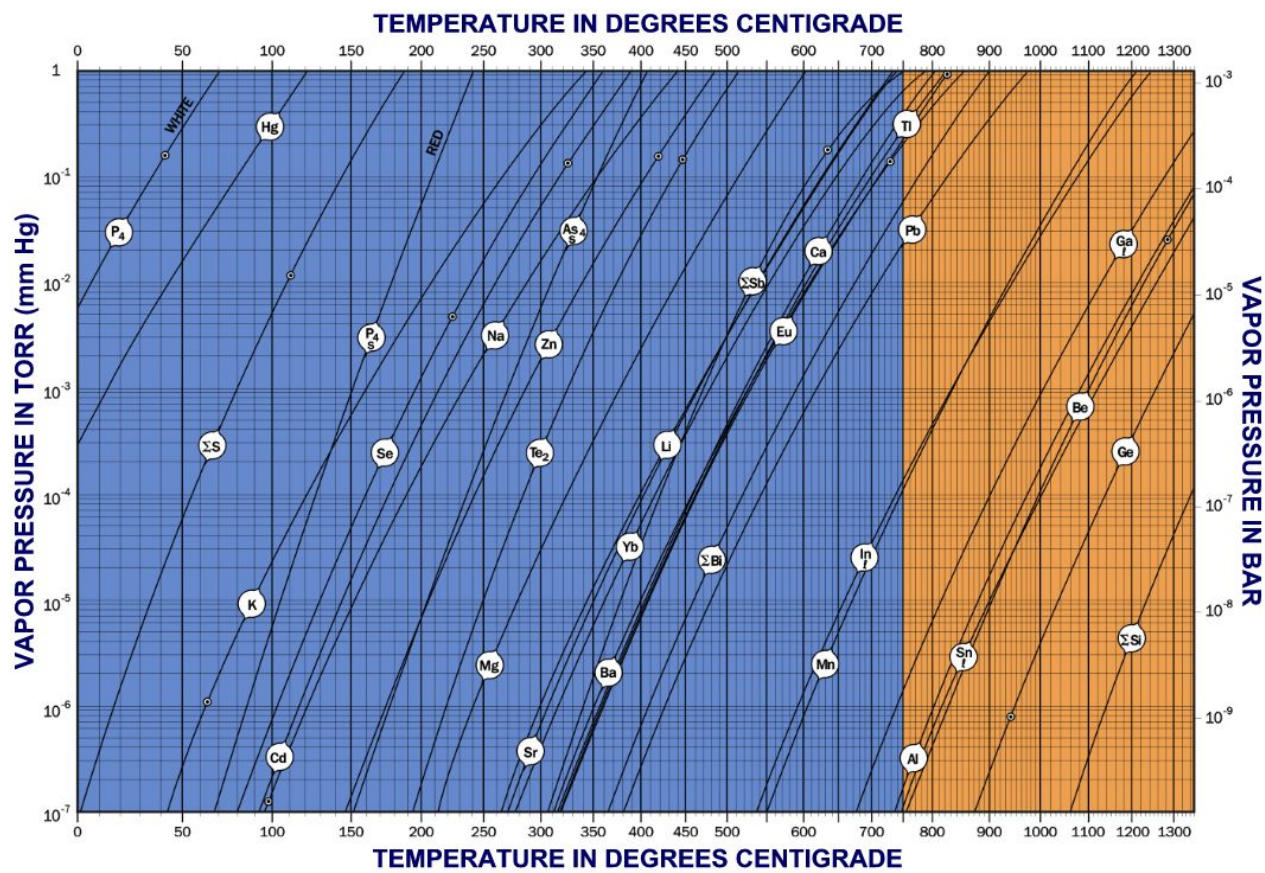


Figure A.1 Courbes de pression vapeur de différents éléments. Reproduit de [101].

de la température et du matériau de l'étage de dissociation. La figure A.2 résume leurs résultats. Pour la cellule d'arsenic utilisée au cours de ce doctorat, l'étage de dissociation est constitué de tantale (ce qui correspond aux symboles ▲ à la figure A.2) et sa température est de 465 ± 5 °C. L'arsenic incident à la surface des échantillons est donc principalement sous forme As_4 , avec environ 5 % ayant été réduit sous forme As_2 .

A.1.3 BISMUTH

Bien qu'aucune étude exhaustive des espèces obtenues lors de l'évaporation de Bi dans une cellule de type Knudsen n'ait été effectuée, Farrow *et al.* [40] ont estimé que du Bi et Bi_2 se retrouvaient en proportion similaire pour du Bi évaporé à 580 °C. Cette température est plus élevée que le 395 °C des croissances effectuées au cours de ce doctorat, mais on ne s'attend pas à ce que cela ait un impact sur la proportion des atomes et dimères de bismuth présents. Une étude par Fischer [41] à température beaucoup plus élevée (entre 1196 et 1268 K) détermine

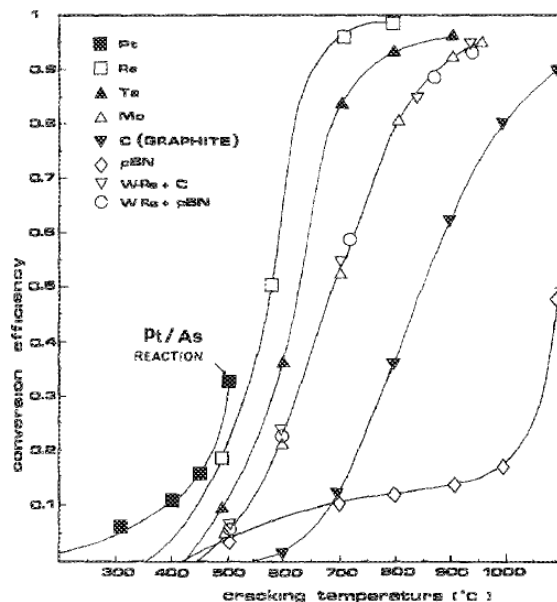


Figure A.2 Efficacité de la dissociation du As_4 en As_2 en fonction de la température de l'étage de dissociation pour différents matériaux le composant. (Pt: ■, Re: □, Ta: ▲, Mo: △, C (Graphite): ▼, pBN: ◇, W-Re (26%) + C: ▽, W-Re (26 %) + pBN: ○). Tiré de [104].

que le flux de bismuth évaporé est composé à 57 % de Bi_2 et à 43 % de Bi, ce qui est un résultat similaire à Farrow et renforce ainsi l'idée que la température du creuset ait un effet négligeable sur la proportion relative des espèces évaporées.

A.1.4 INDIUM

Tel que mentionné pour le gallium, l'indium est fourni sous forme monoatomique étant donné qu'il s'agit d'un élément III [103]. La température de veille du creuset étant de 250 °C (se référer à la figure A.1) et un obturateur bloquant le flux à la sortie de la cellule, le flux d'In se rendant à la surface de l'échantillon lors d'une croissance est négligeable.

A.1.5 ANTIMOINE

Rouillard et *al.* [105] ont étudié l'impact de la température de l'étage de dissociation sur l'efficacité de la réduction en Sb_2 ou en Sb du Sb_4 . Leurs résultats sont présentés à la figure A.3 et montrent qu'avec l'étage de dissociation à une température de veille de 250 °C, l'antimoine quittant la cellule sera sous forme Sb_4 . Le flux quittant la cellule à sa température de veille de 250 °C durant la croissance étant très faible selon la figure A.1 combiné à l'obturateur en position fermée à la sortie de la cellule permettent d'affirmer que le flux d'antimoine se

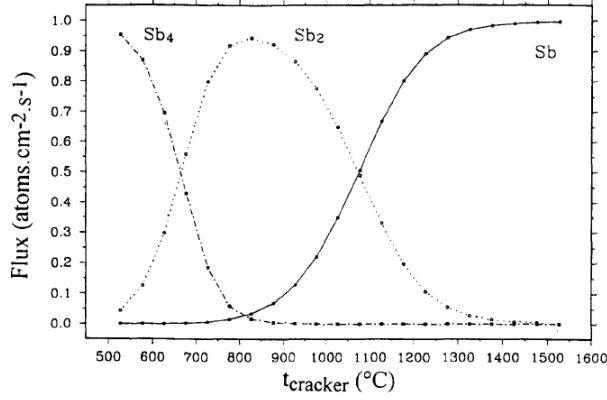


Figure A.3 Efficacité de la dissociation du Sb_4 en Sb_2 et en Sb en fonction de la température de l'étage de dissociation. Tiré de [105].

rendant à l'échantillon durant la croissance est négligeable.

A.2 BEPR VS FLUX

Tel que mentionné à la section 3.1, l'utilisation d'une jauge de pression rétractable permet d'évaluer la pression de flux d'un élément près du substrat. Afin de convertir les pressions partielles en flux d'éléments, la relation,

$$\frac{J_x}{J_y} = \frac{P_x \eta_y}{P_y \eta_x} \sqrt{\frac{T_x M_y}{T_y M_x}}, \quad (\text{A.1})$$

tirée de Wood et *al.*, [106] est utilisée. Les indices x et y réfèrent à différents composés, P est la pression du faisceau, T est la température absolue du creuset et M est la masse moléculaire. η est l'efficacité d'ionisation d'un composé (relativement à l'azote) et est donnée par la relation empirique,

$$\frac{\eta}{\eta_{N_2}} = \frac{0.4Z}{14} + 0.6, \quad (\text{A.2})$$

où Z est le numéro atomique du composé.

Le tableau A.1 donne les propriétés des éléments pertinents à la croissance du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Considérons le BEPR de 1:3.1:0.026 de l'échantillon GaAsBi 051. La température des molécules de As_4 correspond à la température de l'étage de dissociation, soit 738 K et la pression de flux est de 2.4×10^{-7} mbar. Pour le gallium, la température des atomes est de 1153 K et la pression de flux est de 7.7×10^{-8} mbar. On obtient donc un ratio de flux $\frac{J_{As_4}}{J_{Ga}} = 0.4060$ et donc

Tableau A.1 Paramètres des éléments pertinents à la croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Paramètre	Ga	As	As ₂	As ₄	Bi
M [g/mol]	69.723	74.9216	149.8432	299.6864	208.9804
Z	31	33	66	132	83
η [1/ η_{N_2}]	1.4757	1.5429	2.4857	4.3714	2.9714

un ratio de flux atomique de 1.62. Le ratio de flux $\frac{J_{Bi}}{J_{As_4}}$ est de 0.0138 pour la température des atomes de Bi de 656 K et la pression partielle de 2×10^{-9} mbar.

ANNEXE B ANALYSE DES COURBES DE DIFFRACTION DES RAYONS X À HAUTE RÉOLUTION

La présente annexe discute de points relatifs à la diffraction des rayons X. Les angles théoriques permettant d'observer les plans (004), (115) et $(\bar{1}\bar{1}5)$ sont tout d'abord donnés. Le concept de déformation tétragonale pour des couches contraintes en compression ou en tension est ensuite abordé ainsi que la relation entre les paramètres de maille d'un système contraint et celui d'un système équivalent relaxé.

B.1 DÉFINITION DES ANGLES RELATIFS À LA DIFFRACTION DES RAYONS X

La relation représentant la diffraction de structures cristallines est la loi de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta), \quad (\text{B.1})$$

où n vaut typiquement 1 et correspond à l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} est l'espacement entre les plans (h k l) sondés et θ est l'angle entre le faisceau incident et la normale au plan (h k l). Un monochromateur permet de filtrer la raie $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$. Le tableau B.1 donne les longueurs d'onde et les intensités relatives des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre.

Tableau B.1 Longueurs d'onde pour les raies $K\alpha$ du cuivre.

Raie	Intensité relative [%]	λ [\AA]
$K\alpha_1$	2/3 [107]	1.54060 [108]
$K\alpha_2$	1/3 [107]	1.54443 [107]
$K\alpha$	1	1.5418

L'angle ω correspond à l'angle entre le faisceau incident et le porte-échantillon, soit l'angle utilisé lors de l'acquisition de mesures. Dans le cas d'un plan dit symétrique, la normale au plan sondé (h k l) est parallèle à la normale de la surface de l'échantillon et le porte-échantillon doit être positionné à un angle $\omega = \theta$ alors que le détecteur est positionné à un angle 2θ .

Pour des mesures sur des plans asymétriques, la normale au plan sondé forme un angle ϕ avec

la normale de l'échantillon et le porte-échantillon doit être positionné à un angle $\omega = \theta \pm \phi$ tandis que le détecteur reste positionné à un angle de 2θ .

Le tableau B.2 donne les valeurs théoriques de θ , ϕ , ω et 2θ pour les plans analysés, ce qui donne une première estimation de la configuration angulaire nécessaire du XRD afin de pouvoir sonder ces plans.

Tableau B.2 Angles spécifiques aux plans étudiés pour un substrat orienté selon $[0\ 0\ 1]$.

Plan sondé	θ [°]	ϕ [°]	ω [°]	2θ [°]
(004)	33.026	0	33.026	66.052
(115)	45.07	15.8	29.27	90.14
($\bar{1}\bar{1}5$)	45.07	15.8	60.87	90.14

B.2 MATÉRIAUX SOUS CONTRAINTES ET RELAXATION

Lors de la croissance d'une couche épitaxiale sur un substrat, trois scénarios sont typiquement possibles. Si la couche n'atteint pas une épaisseur critique t_c et que le paramètre de maille de la couche épitaxiale a_e est supérieur à celui du substrat a_s , la couche épitaxiale est alors en compression (fig B.1a). Dans ce cas, le paramètre de maille parallèle a_{\parallel} de la couche épitaxiale est contraint à celui du substrat a_s tandis que le paramètre de maille perpendiculaire a_{\perp} de la couche épitaxiale est supérieur à a_s . Si l'épaisseur critique t_c n'est pas atteinte et a_e est inférieur à a_s , la couche épitaxiale est alors en tension (fig B.1b). Similairement au système en compression, un système en tension voit sa valeur a_{\parallel} imposée à a_s mais a_{\perp} est plus petit que a_s . Dans le cas où l'épaisseur de la couche épitaxiale est plus grande que l'épaisseur critique t_c , il devient favorable énergétiquement pour le système de se relaxer par des dislocations et le cas à la figure B.1c est atteint.

Les paramètres de maille de la couche épitaxiale et du substrat n'étant pas les mêmes, ces deux couches possèdent des pics de diffraction distincts qui seront distinguables si l'écart de paramètre de maille est suffisamment grand.

La capacité d'une couche à se déformer est donnée à travers le ratio de Poisson ν d'un matériau. La formule,

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

relie le paramètre de maille parallèle a_{\parallel} et perpendiculaire a_{\perp} d'une couche au paramètre de

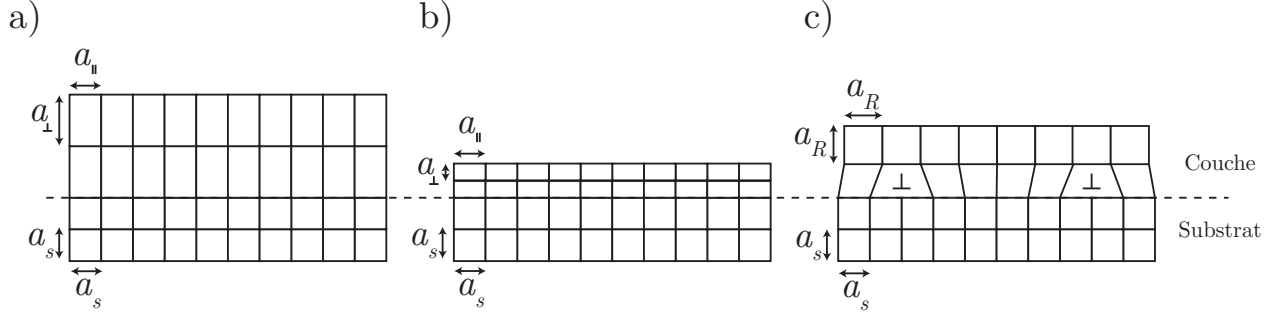


Figure B.1 Schématisation de la distorsion de la maille pour un système a) en compression (relaxation nulle et $a_{couche} > a_{substrat}$), b) en tension (relaxation nulle et $a_{couche} < a_{substrat}$) et c) relaxé.

maille relaxé a_R qu'aurait cette couche en l'absence de contraintes. Le ratio de Poisson peut être estimé à l'aide de,

$$v = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}, \quad (\text{B.3})$$

où C_{11} et C_{12} sont des éléments du tenseur de rigidité élastique du matériau. Le degré de relaxation d'une couche est quant à lui donné par,

$$R = \frac{a_{||} - a_s}{a_R - a_s}. \quad (\text{B.4})$$

Pour un système contraint à 100 %, $a_{||} = a_s$ et $R = 0$ tandis que $a_{||} = a^R$ et donc $R = 1$ pour un système 100 % relaxé.

Pour le système $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, une fois le paramètre de maille relaxé a_R de la couche épitaxiale connu, il est commun de déterminer la concentration de Bi en faisant une interpolation linéaire entre le paramètre de maille du GaAs et du GaBi. Cette approximation, connue sous le nom de règle de Vegard, correspond à,

$$a_{\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x} = xa_{\text{GaBi}} + (1-x)a_{\text{GaAs}}. \quad (\text{B.5})$$

ANNEXE C SPECTROMÉTRIE PAR RÉTRODIFFUSION RUTHERFORD

Cette section relative aux mesures RBS détaille tout d'abord la procédure et les résultats du traitement du *pile-up*. Par la suite, une analyse de l'impact de la plage de canaux considérée ainsi que de la charge collectée sur les spectres angulaires est faite, ce qui permet de justifier la procédure d'acquisition et de traitement des données.

C.1 TRAITEMENT DU *PILE-UP*

Le *pile-up* présent dans les spectres RBS d'orientations aléatoires a été analysé à l'aide du logiciel SIMNRA. Ce logiciel ne pouvant simuler des spectres obtenus en canalisation, une régression manuelle a été faite à l'aide du modèle rapide *fast model* considéré par SIMNRA. Le lecteur est référé au guide d'utilisateur du logiciel SIMNRA pour des explications plus exhaustives [88].

Le *fast model* considère que deux impulsions qui se superposent temporellement au détecteur arrivent exactement au même moment. L'utilisation d'un système de rejet du *pile-up* rejette les comptes se superposant temporellement au détecteur s'ils sont séparés par une valeur critique t_c . Un tel système de rejet du *pile-up* permet donc l'utilisation du *fast model*, tel que confirmé par le manuel d'utilisation du logiciel SIMNRA.

Dans le cadre de ce modèle, la perte L_k de comptes dans un canal k vaut,

$$L_k = 2ANn_k, \quad (\text{C.1})$$

alors que le gain G_k de comptes dans un canal k vaut,

$$G_k = A \sum_{i=1}^{k-1} n_i n_{k-i}, \quad (\text{C.2})$$

où n_i représente le nombre de comptes dans le canal i , A est un paramètre ajustable et N est la sommation des comptes sur le nombre total m de canaux,

$$N = \sum_{i=1}^m n_i, \quad (\text{C.3})$$

Le nombre de comptes pour un canal donné après traitement du *pile-up*, n_k^{PU} est donc exprimé

par,

$$n_k^{PU} = n_k - L_k + G_k \quad (\text{C.4})$$

$$= n_k - 2ANn_k + A \sum_{i=1}^{k-1} n_i n_{k-i}. \quad (\text{C.5})$$

À titre d'exemple, le traitement par SIMNRA de l'échantillon GaAsBi 051 analysé en orientation aléatoire est présenté à la figure C.1 qui montre clairement la nécessité de considérer le *pile-up* lors du traitement de données RBS. En omettant de considérer le *pile-up*, la concentration de bismuth nécessaire afin de reproduire les résultats expérimentaux serait artificiellement plus élevée et aurait un impact majeur sur toutes les propriétés se basant sur cette valeur. Le *pile-up* est positif pour toute la région où le signal du bismuth est observé, ce qui implique un gain de comptes. Le *pile-up* devient par contre négatif et enlève des comptes au signal du gallium et de l'arsenic. Ce résultat, fourni par SIMNRA et le modèle implémenté dans Matlab, est logique lorsqu'on sait que les canaux du détecteur représentent en réalité une échelle d'énergie et que des comptes de *pile-up* induits à plus haute énergie doivent avoir été créés par deux comptes de plus faible énergie. Ainsi, la perte de comptes pour le gallium et l'arsenic signifie que des comptes ont été perdus pour ces deux éléments afin de donner des comptes de plus haute énergie et qu'une concentration supérieure aux résultats expérimentaux devrait en réalité bien représenter la couche épitaxiale.

Les résultats pour un traitement du *pile-up* avec le modèle rapide de SIMNRA ayant été utilisé au cours de ce projet et avec le modèle plus précis de SIMNRA sont affichés à la figure C.1. Les deux signaux se superposent bien et s'éloignent dans la région de transition entre le signal de bismuth et celui du gallium et de l'arsenic. Cette région n'étant pas considérée pour l'intégration des comptes nécessaire à l'obtention de spectres angulaires (voir la section C) donne confiance en l'utilisation du modèle rapide. Un total de 4199 comptes est dû au bismuth entre les canaux 495 et 536. La somme des comptes dus au modèle précis et au modèle rapide du traitement du *pile-up* pour cette même plage d'intégration du signal est de ≈ 482 comptes et de ≈ 485 comptes respectivement, donnant une différence de ≈ 3 comptes entre les deux signaux. Ceci correspond à un pourcentage d'écart de 0.09 % par rapport aux 3199 comptes obtenus expérimentalement sur cette plage. Une analyse similaire est faite pour le signal dû au gallium et à l'arsenic entre les canaux 416 et 456. Cette plage d'intégration permet d'éviter les pics dus aux atomes en surface et correspond à la même plage d'intégration en énergie que ce qui a été considéré pour le bismuth. Un nombre total de $\approx 1.2 \times 10^{-5}$ comptes sont détectés dans cette plage, tandis que les modèles précis et rapides donnent une perte de

≈ 239 et de ≈ 225 comptes respectivement. Ceci correspond à un pourcentage d'écart de 0.011 %. Il est donc conclu que le modèle rapide tel que détaillé par SIMNRA et utilisé dans le traitement de données des spectres angulaires de ce projet donne des résultats représentant bien la réalité physique du détecteur lors de la prise de mesures et se compare très bien au modèle précis de SIMNRA.

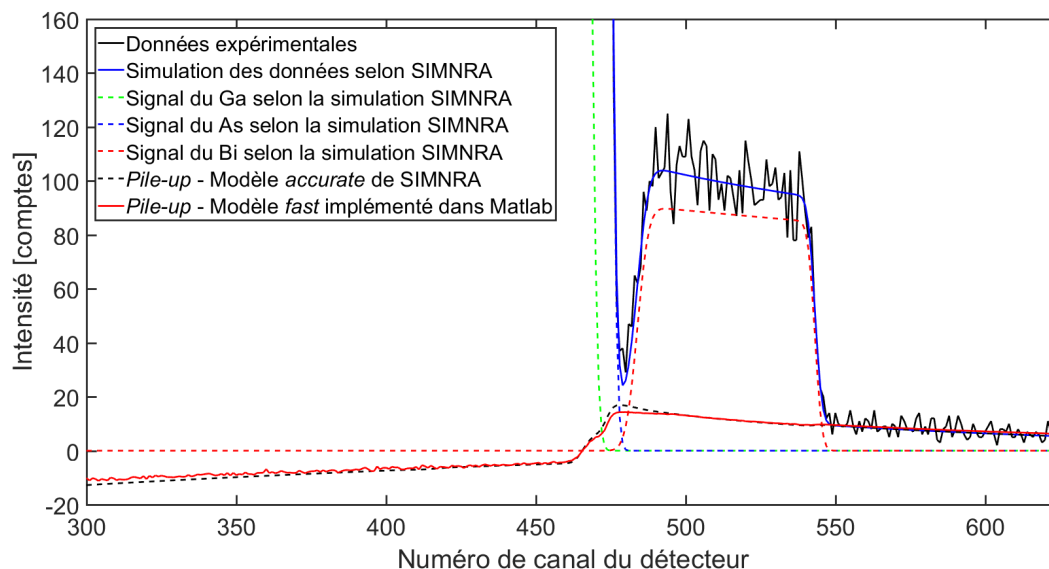


Figure C.1 Superposition des données expérimentales et des données simulées selon le logiciel SIMNRA pour l'échantillon GaAsBi 051 analysé en orientation aléatoire. Le *pile-up* selon la version *accurate* de SIMNRA et la version *fast* de SIMNRA implémentée dans MATLAB ayant été utilisées pour le traitement des données des spectres angulaires sont également présentés.

Des tests ont été faits afin de s'assurer que les propriétés des spectres angulaires obtenus soient bien réelles et non créées artificiellement par le traitement du *pile-up*. À noter que les plages d'intégration considérées pour les spectres présentés à cette section correspondent à celles justifiées à la section C. Les mesures RBS ayant été obtenues en canalisation (ou près d'un axe de canalisation) offrent beaucoup moins de comptes qu'un spectre acquis en orientation aléatoire étant donné que la plupart des atomes sont cachés derrière leur rangée atomique. Une charge collectée beaucoup plus faible doit également être utilisée pour une mesure en canalisation afin de ne pas induire de défauts dans le cristal et ainsi induire un changement dans les spectres angulaires, ce qui n'est pas un critère requis pour une mesure en orientation aléatoire pour laquelle l'échantillon est en rotation continue. Le signal d'une mesure en canalisation est beaucoup plus bruité et ce bruit peut avoir un impact majeur sur

le traitement du *pile-up*.

La figure C.2 montre différentes manières d'obtenir le facteur d'ajustement A du *pile-up*. La valeur du paramètre A déterminé selon la méthode donnant les symboles \diamond devrait être relativement constante d'un angle à l'autre considérant que les spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (en excluant les petites variations d'angle d'acquisition). Cette variation peut avoir deux origines, soit l'incertitude induite par le faible nombre de comptes et la possibilité d'une légère fluctuation de l'intensité du faisceau lors de la prise de mesures. Un polynôme d'ordre 5 passant parmi tous les points \diamond a également été considéré afin d'approximer le facteur A , mais il a été jugé qu'une telle méthode ne représentait pas nécessairement bien les conditions expérimentales pouvant changer durant l'acquisition et aurait pour effet d'artificiallement uniformiser à tort ce facteur. Par contre, l'utilisation du polynôme d'ordre 5 devient pertinente pour ajuster manuellement certains points ayant un paramètre A artificiellement trop faible ou trop élevé dû à l'incertitude induite par le faible ratio signal sur bruit des spectres analysés.

La figure C.3 montre le traitement du *pile-up* sur le spectre RBS de l'échantillon GaAsBi 051 obtenu pour un angle de -1.2° par rapport à la direction $[0\ 0\ 1]$. Le signal dû au *pile-up* reproduit bien la queue présente après le signal de bismuth et offre le comportement attendu dans la région du signal due au bismuth et celle due au gallium et à l'arsenic. Le paramètre d'ajustement A n'ayant pas été imposé à valoir celui du polynôme d'ordre 5 pour cet angle d'analyse, il n'y a pas d'écart entre les différentes courbes de signal de *pile-up* ainsi qu'entre les différentes courbes représentant les données expérimentales avec le *pile-up* soustrait. La figure équivalente pour un angle d'analyse de 0° montrée à la figure C.4 présente un scénario différent. Trois comptes sont présents dans la région d'intérêt de calcul du facteur A du *pile-up* tandis que les spectres obtenus pour les angles les plus proches de part et d'autre ont plutôt un compte dans cette région. Cette augmentation artificielle localisée de signal dans cette région a pour effet de surestimer le *pile-up*. Un phénomène similaire peut survenir lorsqu'aucun compte n'est détecté dans la région d'intérêt.

L'impact du choix de paramètre A sur les données expérimentales auxquelles le *pile-up* est soustrait est également visible à la figure C.4. Les figures C.5 et C.6 montrent l'impact du paramètre A sur les spectres angulaires du signal de Ga+As et du signal de Bi respectivement. L'impact sur le signal de Ga+As est plutôt faible étant donné le nombre plus élevé de comptes dans cette région. L'impact n'est pas visible à l'oeil nu pour les angles les plus canalisés et tend à élever la courbe vers les épaules où la canalisation est moins prononcée étant donné que le phénomène de *pile-up* devient plus prononcé. L'allure du spectre angulaire pour le bismuth est plus fortement affectée par le choix du facteur A . Deux conclusions importantes semblent

s'appliquer à toutes les méthodes de traitement du *pile-up*. Premièrement, le rendement normalisé minimum des spectres angulaires de bismuth est plus faible que celui du spectre dû au signal de gallium et d'arsenic. Deuxièmement, la largeur à mi-hauteur du signal de bismuth semble légèrement plus élevée que celle du signal de gallium et d'arsenic provenant de la même couche. La méthode d'application du traitement nécessaire du *pile-up* ne modifie donc pas les conclusions tirées pour les spectres angulaires.

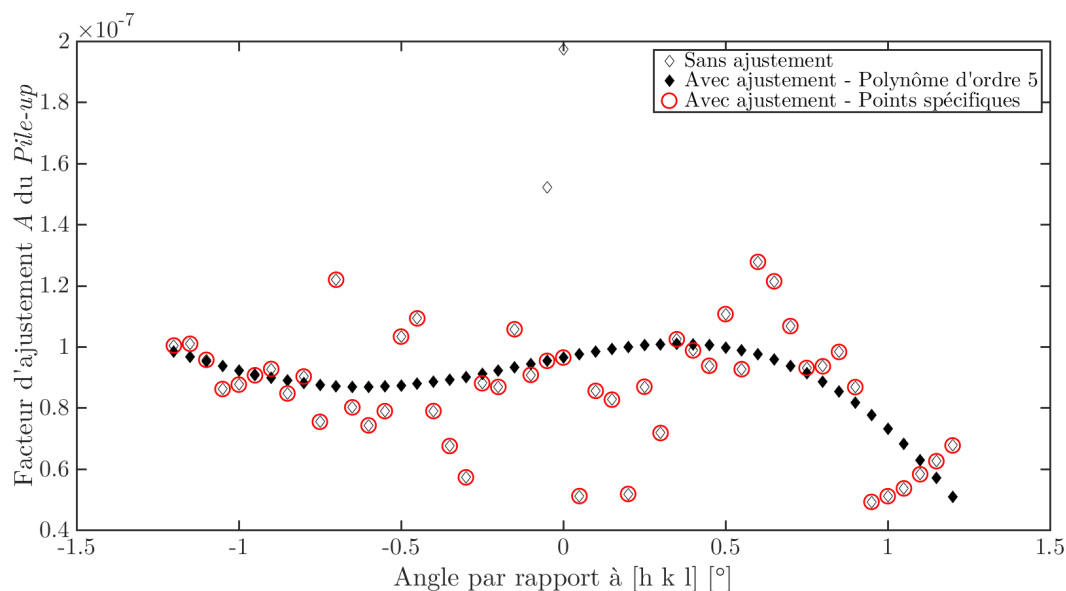


Figure C.2 Facteur d'ajustement A pour chaque angle mesuré de l'échantillon GaAsBi 051. Pour un angle donné et pour une plage de canaux sélectionnée, le nombre de comptes dans chaque canal des données expérimentales est divisé par le nombre de comptes dans chaque canal associé au *pile-up*. La moyenne de ces fractions est ensuite prise et donne le facteur d'ajustement A . La plage de canaux sélectionnée permettant d'obtenir le facteur A correspond à la queue après le signal de bismuth, soit des canaux 505 à 600 dans le cas présent. Les losanges ouverts \diamond correspondent à cette méthode d'obtention du facteur d'ajustement A . Les symboles \blacklozenge sont obtenus en faisant une régression avec un polynôme d'ordre 5 sur les données \diamond . Les cercles ouverts \circ correspondent au facteur d'ajustement A obtenu selon la méthode pour les symboles \diamond avec quelques points choisis manuellement comme valant les symboles \blacklozenge .

C.2 JUSTIFICATION DE LA PLAGE D'INTÉGRATION DES CANAUX

Les spectres angulaires sont fortement influencés par la plage de canaux ou d'énergie sur laquelle le signal des différents atomes est intégré. La figure C.7 montre l'impact sur le signal

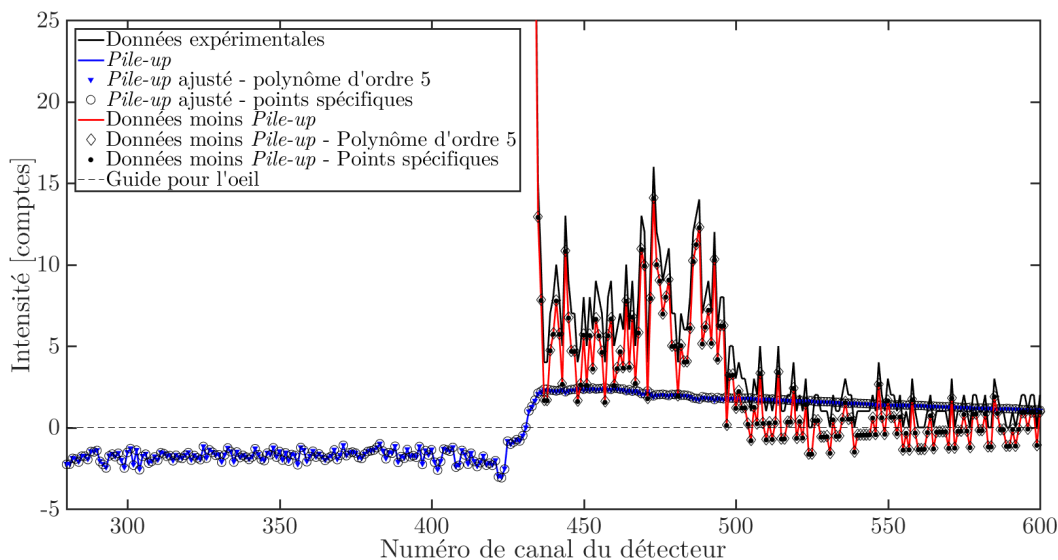


Figure C.3 Spectres RBS et traitement du *pile-up* en fonction du facteur d'ajustement A pour l'échantillon GaAsBi 051 avec un angle α de -1.2° par rapport à la direction $[001]$.

de Ga+As en fonction de différentes plages d'intégration pour l'échantillon GaAsBi 053. Le rendement minimum normalisé du signal de Ga+As a tendance à diminuer alors que sa largeur à mi-hauteur augmente lorsque la plage d'intégration passe des canaux 360 à 400 pour aller de 380 à 420, donc plus près de la surface de l'échantillon.

La justification de la plage d'intégration à considérer pour le traitement des données passe par l'analyse des mesures RBS à l'origine des spectres angulaires. La figure C.8 montre un spectre RBS de l'échantillon GaAsBi 053 obtenu avec un angle de 0.1° par rapport à la direction cristalline $[0\ 0\ 1]$. Les pics dus aux atomes présents à la surface pour le gallium, l'arsenic et le bismuth sont clairement visibles et centrés autour des canaux 425, 433 et 498 respectivement. Ces pics de surface sont exclus de la plage d'intégration étant donné que seuls les atomes dans la couche veulent être considérés pour les spectres angulaires. De plus, le même nombre de canaux doit constituer la plage d'intégration du bismuth et celle du gallium et de l'arsenic. Ces deux éléments étant indiscernables étant donné leur numéro atomique rapproché, seul un spectre angulaire consistant au signal total de ces deux atomes peut être obtenu. Le choix des canaux 450 à 490 comme région d'intérêt pour le bismuth impose des restrictions sur la plage du signal de gallium et d'arsenic. La région d'analyse du bismuth la plus proche de la surface se situe au canal 490, soit 8 canaux derrière la position centrale du pic de surface de cet élément. Afin de s'assurer de comparer les atomes se situant à la même profondeur

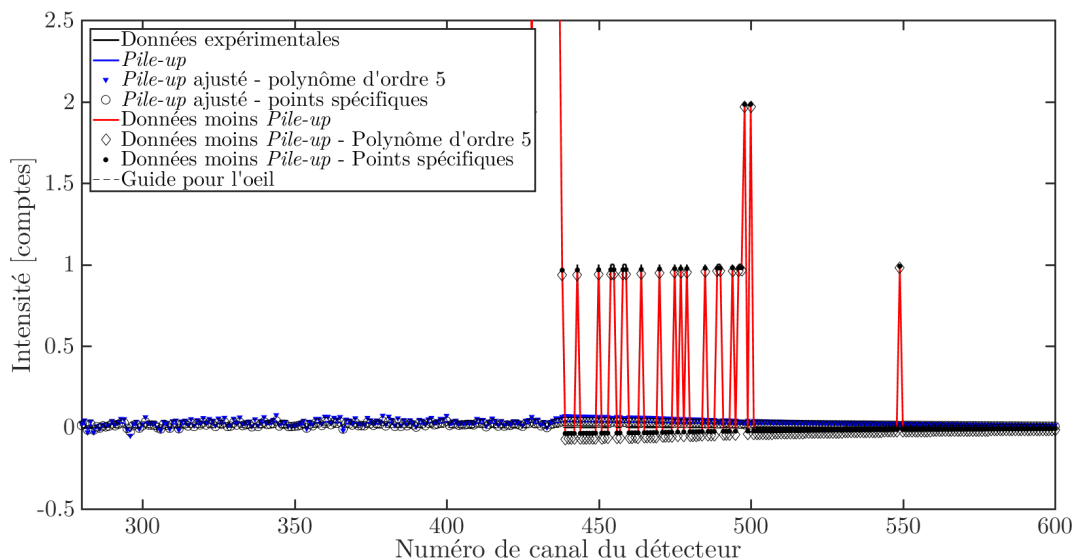


Figure C.4 Spectres RBS et traitement du *pile-up* en fonction du facteur d'ajustement A pour l'échantillon GaAsBi 051 avec un angle α de 0.05° par rapport à la direction $[001]$.

dans la couche épitaxiale, la région d'intérêt du signal de gallium et d'arsenic doit suivre une logique similaire. La position moyenne des pics de surface du gallium et de l'arsenic est le canal 429. Se positionner 8 canaux plus profonds dans la couche impose le canal 421, soit tout juste à côté du canal 420 choisi. L'écart de 8 canaux entre le début des régions d'intérêt et les pics de surface permet de s'éloigner suffisamment du pic de surface de gallium et ainsi s'assurer de l'exclure des analyses. De plus, tel que visible à la figure C.9, la position des pics de surface varie légèrement en fonction de l'angle d'analyse. Cette distance de 8 canaux offre également une protection contre cette tendance. Finalement, il est possible d'estimer à l'aide de la figure C.9 que le bismuth offre un signal entre les canaux 442 et 494 si on exclut le pic de surface. Cette plage de 52 canaux correspond à la profondeur de la couche, soit environ 330 nm, et la plage de 40 canaux considérée implique une profondeur effective d'analyse de 230 nm. En estimant le début du signal de l'arsenic et du gallium au canal 429, une distance de 52 canaux renvoie au canal 377. Une plage de canaux allant de 360 à 400 et de 370 à 410 implique l'analyse d'atomes de gallium et d'arsenic présents dans la couche tampon de GaAs et non la couche épitaxiale de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. La région allant des canaux 380 à 420 est donc la plage à considérer afin de se limiter à la couche épitaxiale et analyser la même profondeur dans l'échantillon que la plage allant des canaux 450 à 490 pour le bismuth. La combinaison de ces deux plages permet également d'exclure le signal des atomes présents à la surface des

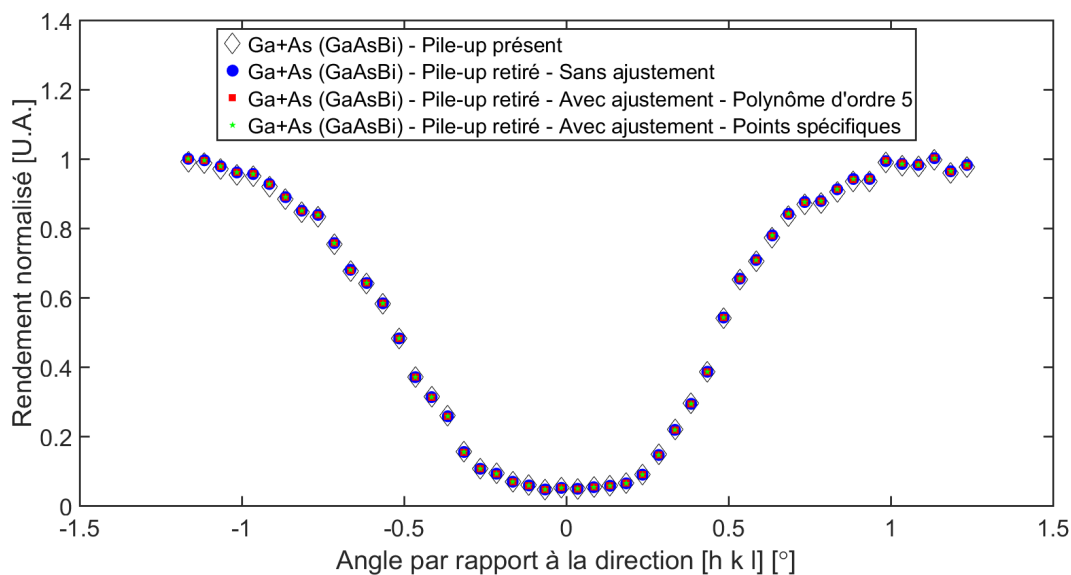


Figure C.5 Spectres angulaires pour le signal de Ga+As en fonction du facteur d'ajustement A du *pile-up*. L'échantillon analysé est le GaAsBi 051 selon la direction $[001]$.

échantillons. Le signal du gallium et de l'arsenic provenant de la couche épitaxiale arrêtant dans les environs du canal 370, le signal de ces deux atomes provenant de la couche tampon est intégré des canaux 320 à 360. La plage de 40 canaux ne contient que le signal provenant de la couche tampon de GaAs considérant qu'elle a une épaisseur d'environ 200 nm de plus que la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Les spectres angulaires des échantillons orientés selon la direction $[0\ 1\ 1]$ ont été acquis avec une énergie de faisceau de 2.475 MeV, contrairement à une énergie de 2 MeV pour les mesures selon $[0\ 0\ 1]$ et les canaux à considérer ne sont donc pas les mêmes pour les mesures selon les deux directions. Un échantillon épais de 300 nm selon $[0\ 0\ 1]$ possède une épaisseur effective de 424 nm selon $[0\ 1\ 1]$. Une énergie de 2.475 MeV permet donc de ne pas superposer le signal du bismuth au signal de gallium et d'arsenic et ainsi pouvoir les découpler pour l'obtention de courbes angulaires. La même logique détaillée plus haut est appliquée pour la sélection de canaux des mesures selon $[0\ 1\ 1]$ dont un exemple est montré à la figure C.10. Les différentes régions d'intérêt et pics de surface ne sont pas facilement visibles sur un seul spectre, mais une étude d'une multitude de ces spectres permet d'avoir une meilleure idée de leur emplacement. La plage d'intégration du bismuth des canaux 530 à 570 permet d'exclure une fois de plus les atomes de bismuth se situant à la surface de l'échantillon étant donné l'écart d'environ 8 canaux entre les deux positions. La plage des canaux 449 à 489

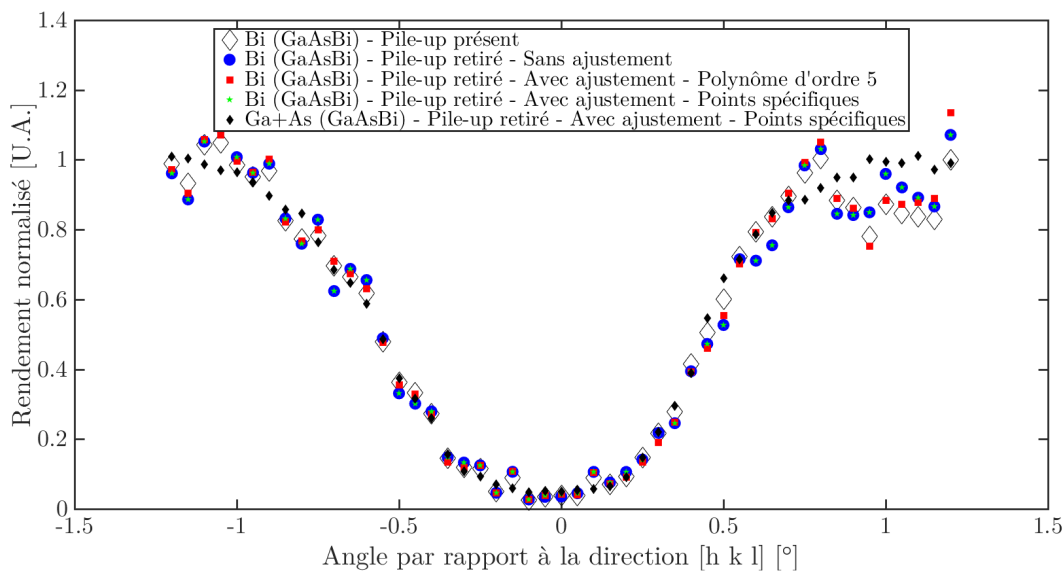


Figure C.6 Spectres angulaires pour le signal de Bi en fonction du facteur d'ajustement A du *pile-up*. L'échantillon analysé est le GaAsBi 051 selon la direction [001]. Le spectre angulaire du signal de Ga+As ajusté avec la méthode des points spécifiques est ajouté aux fins de comparaison.

considérée pour le signal de gallium et d'arsenic est de même longueur que celle du bismuth et se positionne environ 8 canaux derrière la position moyenne des pics de surface de ces deux éléments. En estimant que le signal de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ se situe entre les canaux 512 et 574 et l'angle d'environ 45° que forme le faisceau avec la normale de l'échantillon, on obtient que ces 62 canaux sondent une profondeur de 467 nm. La plage de 40 canaux considérée implique donc une profondeur d'analyse de 301 nm, ce qui correspond à une profondeur effective perpendiculairement à la surface d'environ 213 nm. Cette distance se compare bien avec la distance sondée selon les analyses en orientation [001], et les spectres angulaires selon les deux directions sondent sensiblement la même profondeur dans la couche. L'écart maximal entre la profondeur sondée selon les deux directions cristallines se situant entre 10% et 15% est raisonnable considérant l'incertitude liée au positionnement des régions d'intérêt et aux paramètres d'acquisition différents pour chaque direction. De plus, dans les deux cas, la profondeur sondée est supérieure ou égale à 200 nm, ce qui est largement suffisant pour

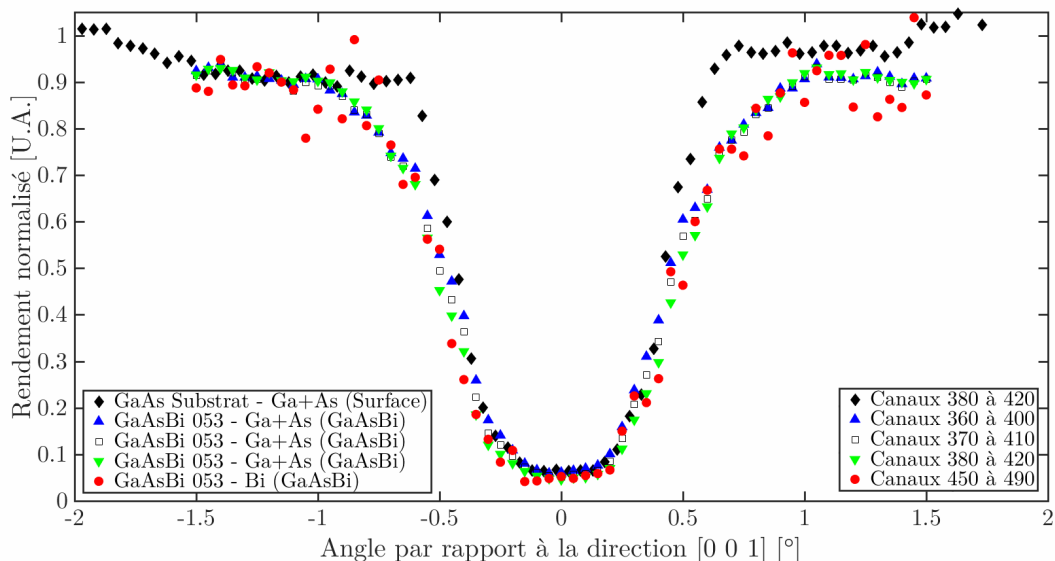


Figure C.7 Spectres angulaires d'un substrat de GaAs et de l'échantillon GaAsBi 053 selon différentes plages d'intégration pour le signal de gallium et d'arsenic ainsi que pour le bismuth.

avoir une idée de la répartition des atomes sur plusieurs couches atomiques.

C.3 JUSTIFICATION DE LA CHARGE COLLECTÉE LORS DES MESURES

L'acquisition des courbes angulaires RBS est un procédé dommageable pour les échantillons. Une plus grande charge collectée implique un meilleur ratio signal sur bruit et des mesures plus facilement analysables, mais induisent par contre des défauts dans l'échantillon par bombardement ionique. Un compromis doit donc être fait sur la charge collectée.

La figure C.11 montre l'impact de la charge collectée sur les courbes angulaires des composants d'un échantillon. Passer d'une charge collectée de 100 à 900 nC pour une acquisition augmente le rendement minimum normalisé et diminue la largeur à mi-hauteur des courbes angulaires de tous les éléments. Ces deux phénomènes s'expliquent par un déplacement des atomes dans la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ lors de collisions avec les ions d'hélium incidents. Un léger déplacement vers le canal des atomes de la couche aurait un tel impact, tel que visible au schéma présenté à la figure 3.5b). Les courbes angulaires pour une charge collectée de 900 nC sont par contre beaucoup moins bruitées que celles acquises à 100 nC. Un compromis pour la charge collectée doit donc être fait entre les défauts créés dans la structure et le rapport signal sur bruit. Le but des présentes mesures étant d'obtenir des indices sur les sites d'incorporation des atomes, il faut minimiser le plus possible les défauts induits dans la

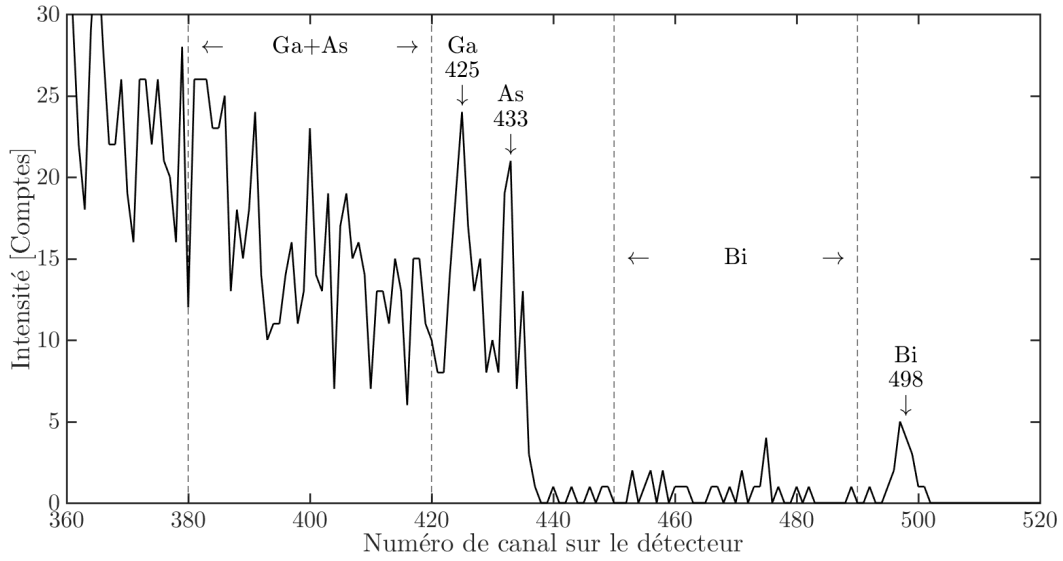


Figure C.8 Détail des plages d'intégration considérées pour le signal des différents atomes de l'échantillon GaAsBi 053 mesuré avec un angle de 0.1° avec la direction $[001]$. Les flèches \downarrow montrent la position des pics dus aux atomes en surface tandis que les traits verticaux pointillés montrent les extrémités des plages d'intégration utilisées.

couche et la charge collectée est donc limitée à une valeur allant de 90 nC à 120 nC.

C.4 FORMALISME DE BARRETT POUR LES COURBES ANGULAIRES

Plusieurs modèles existent afin de modéliser l'interaction d'ions avec une structure cristalline. Le formalisme de Barrett reproduit bien les résultats expérimentaux de manière générale [109]. À l'exception de l'angle caractéristique Ψ_1 et de la moyenne quadratique de l'amplitude de vibration thermique u_1 qui seront définis sous peu, les indices 1 et 2 réfèrent aux propriétés des ions incidents et des atomes de la couche respectivement.

Dans le cadre du formalisme de Barrett, la distance d'écrantage a est donnée par [110],

$$a = 0.8853a_0 \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{-2/3}, \quad (\text{C.6})$$

où $a_0 = 5.292 \times 10^{-11}$ m est le rayon de Bohr et Z est le numéro atomique. La fonction d'écrantage f_M utilisée est celle développée par Molière [111],

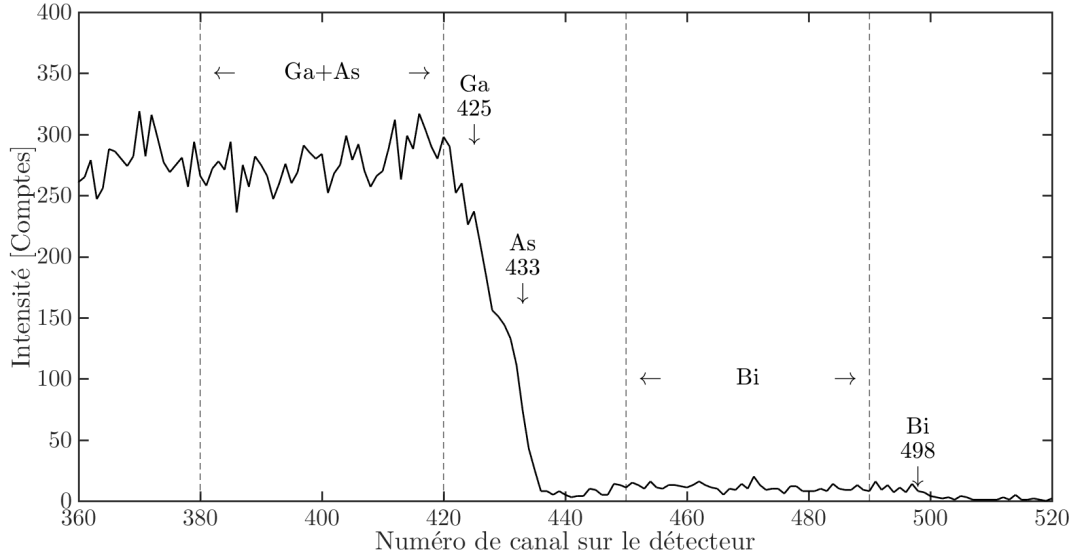


Figure C.9 Détail des plages d'intégration considérées pour le signal des différents atomes de l'échantillon GaAsBi 053 mesuré avec un angle de -1.5° avec la direction $[001]$. Les flèches \downarrow montrent la position des pics dus aux atomes en surface tandis que les traits verticaux pointillés montrent les extrémités des plages d'intégration utilisées.

$$f_M = \sum_{i=1}^3 \alpha_i K_0(\beta_i \rho/a), \quad (\text{C.7})$$

pour laquelle $\alpha = 0.1 ; 0.55 ; 0.35$ et $\beta = 6.0 ; 1.2 ; 0.3$. K_0 est une fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 tandis que ρ correspond à la distance entre les ions incidents et la rangée d'atomes. La courbe de $\sqrt{f_M}$, dénotés F_{RS} , en fonction de $x' = 1.2 u_1/a$ avec u_1 étant la moyenne quadratique de l'amplitude de vibration des atomes de la couche est tracée à la figure C.12. La moyenne quadratique de l'amplitude de vibration, u_1 , est estimée par l'approximation de Debye [112],

$$u_1 = 12.1 \sqrt{\frac{\left(\frac{\Phi(x'')}{x''} + \frac{1}{4}\right)}{M_2 \Theta_D}} \text{ \AA}, \quad (\text{C.8})$$

où $\Phi(x'')$ est la fonction de Debye, M_2 est la masse atomique [uma] des atomes dans le cristal, Θ_D est la température de Debye du composé. La valeur de x'' correspond à,

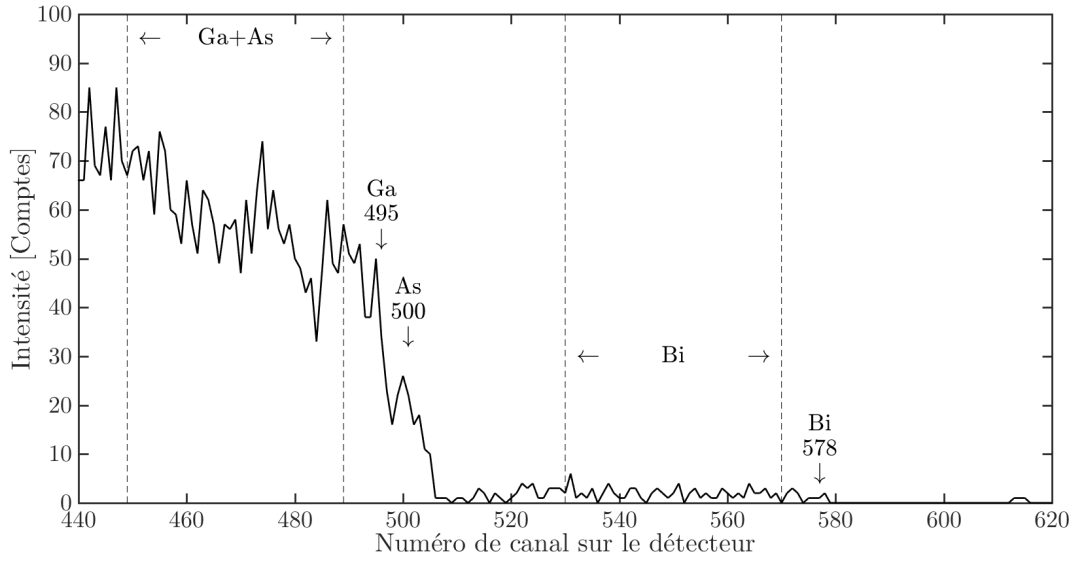


Figure C.10 Détail des plages d'intégration considérées pour le signal des différents atomes de l'échantillon GaAsBi 051 mesuré avec un angle de -1.5° avec la direction $[011]$. Les flèches \downarrow montrent la position des pics dus aux atomes en surface tandis que les traits verticaux pointillés montrent les extrémités des plages d'intégration utilisées.

$$x'' = \Theta_D/T, \quad (\text{C.9})$$

où $T = 293$ K est la température du cristal lors de la mesure. La fonction de Debye est tracée à la figure C.13.

Un angle caractéristique Ψ_1 correspondant à l'angle maximal pour lequel l'approximation des rangées atomiques par un potentiel continu est valide est déterminé par,

$$\Psi_1 = \sqrt{\left(\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed}\right)}, \quad (\text{C.10})$$

où e est la charge électronique, E est l'énergie du faisceau d'ions et d est la séparation entre les atomes dans la direction de propagation du faisceau d'ions.

Dans le cadre du formalisme de Barrett, la demi-largeur à mi-hauteur $\Psi_{1/2}$ des courbes angulaires est donnée par,

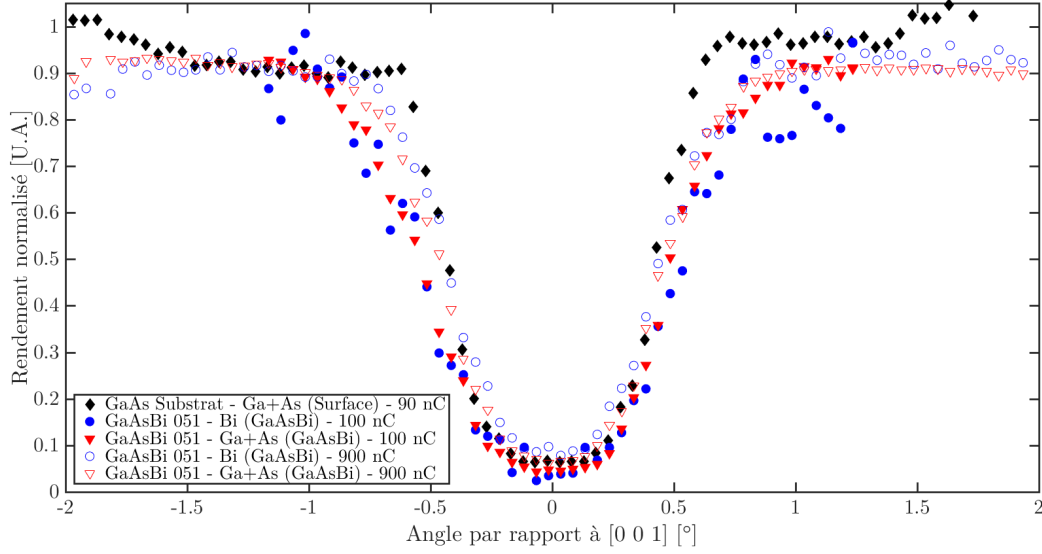


Figure C.11 Impact de la charge collectée sur les spectres angulaires des atomes dans l'échantillon GaAsBi 051 acquis autour de la direction cristalline [001].

$$\Psi_{1/2} = 0.8F_{RS}(x')\Psi_1, \quad (\text{C.11})$$

pour $x' = 1.2 u_1/a$ si Ψ_1 [rad] < a/d , ce qui est le cas pour toutes les analyses de courbes angulaires effectuées au cours de ce projet.

Le rendement minimum normalisé χ_{min} est donné par la relation,

$$\chi_{min} = 18.8Ndu_1^2\sqrt{(1 + \xi^{-2})}, \quad (\text{C.12})$$

où N est la densité atomique du cristal et ξ vaut,

$$\xi = 126\frac{u_1}{\psi_{1/2}d}, \quad (\text{C.13})$$

avec $\psi_{1/2}$ donné en degrés.

Le tableau C.1 donne les propriétés des ions incidents utilisés pour l'acquisition des courbes angulaires alors que le tableau C.2 donne les paramètres du GaAs et des échantillons de

Tableau C.1 Paramètres des ions incidents pour la création des courbes angulaires RBS.

Ions	Z	$E_{[001]}$ [keV]	$E_{[001]}$ [keV]
${}^4\text{He}^+$	2	2039	2475

Tableau C.2 Paramètres du GaAs et des quatre échantillons de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ relatifs au calcul théorique de la demi-largeur à mi-hauteur $\psi_{1/2}$ et du rendement minimum normalisé ξ_{min} selon le formalisme de Barrett.

Paramètre	GaAs	GaAsBi 051	GaAsBi 052	GaAsBi 053	GaAsBi 054
C_{Bi}^{RBS} [%]	0	0.98	0.9	0.94	1.8
Z	32	32.25	32.23	32.24	32.45
M [uma]	72.32	72.98	72.93	72.95	73.53
N [atomes/nm ³]	44.2788	44.1869	44.1914	44.1911	44.1156
$d_{[001]}^{RSM}$ [nm]	0.565325	0.566432	0.566421	0.566414	0.567409
$d_{[011]}^{RSM}$ [nm]	0.399745	0.400528	0.400520	0.400515	0.401219
Θ_D [K]	360	360	360	360	360
a [nm]	0.012717	0.012692	0.012693	0.012692	0.012669
$\Psi_1^{[001]}$ [deg]	0.7245	0.7266	0.7264	0.7265	0.7283
$\Psi_1^{[011]}$ [deg]	0.7820	0.7843	0.7840	0.7842	0.7861
u_1 [pm]	6.9035	6.8724	6.8743	6.8737	6.8467
$\Phi(x'')$	0.73415	0.73415	0.73415	0.73415	0.73415
$F_{RS}(x')$	0.97064	0.97157	0.97150	0.97153	0.97234

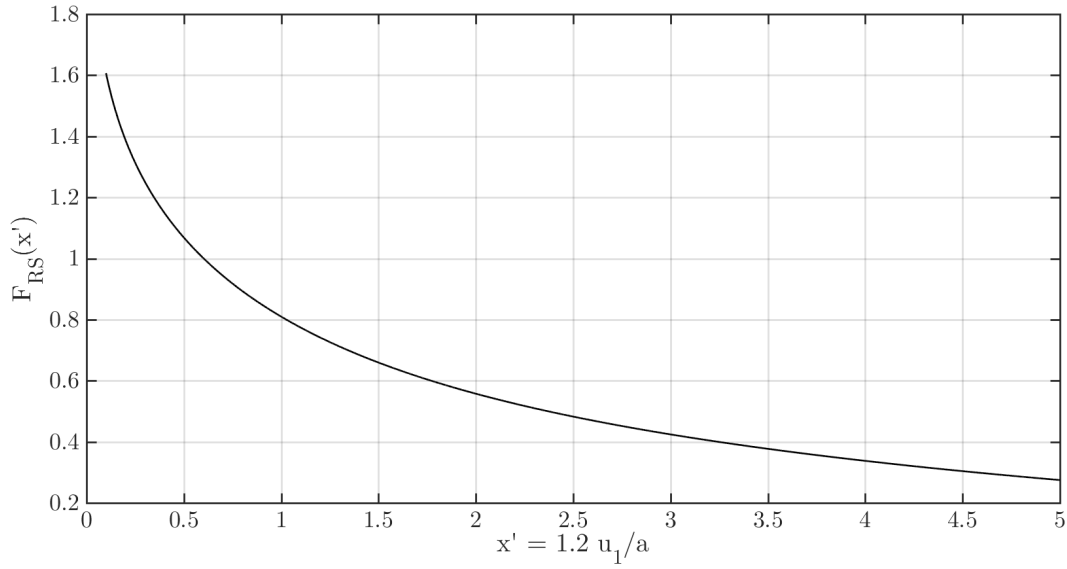


Figure C.12 Racine carrée du potentiel de Molière F_{RS} en fonction de $x' = 1.2 u_1/a$.

GaAs_{1-x}Bi_x analysés.

Le tableau C.3 donne les largeurs à mi-hauteur et les rendements minimum normalisés selon le modèle de Barrett pour le GaAs et les quatre échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x analysés. Dans le cadre de cette représentation, le déplacement dans le canal d'atomes plus proches voisins de défauts n'est pas considéré.

Tableau C.3 Largeur à mi-hauteur et rendement minimum normalisé selon le formalisme de Barrett pour un substrat de GaAs et les quatre échantillons de GaAs_{1-x}Bi_x analysés.

Paramètre	GaAs	GaAsBi 051	GaAsBi 052	GaAsBi 053	GaAsBi 054
$\Psi_{FWHM}^{[001]} = 2 \cdot \Psi_{1/2}^{[001]}$ [deg]	1.1252	1.1295	1.1290	1.1293	1.1330
$\Psi_{FWHM}^{[011]} = 2 \cdot \Psi_{1/2}^{[011]}$ [deg]	1.2145	1.2191	1.2187	1.2189	1.2229
$\chi_{min}^{[001]}$ [%]	2.3285	2.3093	2.3109	2.3101	2.2935
$\chi_{min}^{[011]}$ [%]	1.6465	1.6329	1.6340	1.6335	1.6217

C.5 ESTIMATION DE L'IMPACT DE DÉFAUTS PONCTUELS SUR LES COURBES ANGULAIRES SELON LE FORMALISME DE BARRETT

Il est possible d'estimer l'impact de la présence de défauts ponctuels dans le GaAs selon le

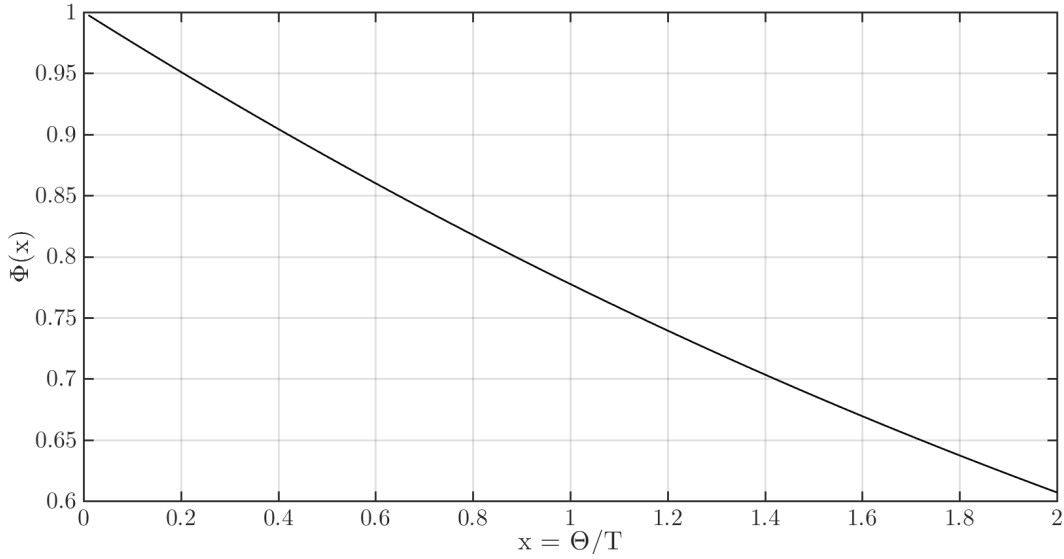


Figure C.13 Fonction de Debye Φ en fonction de $x'' = \Theta_D/T$.

formalisme de Barrett en modifiant artificiellement la moyenne quadratique de l'amplitude de vibration thermique u_1 en lui ajoutant le déplacement d_{ppv} dans le canal subi par les plus proches voisins des défauts, ce qui donne u_1' .

Le tableau C.4 présente les facteurs modifiés pour différents défauts ponctuels analysés. Ces valeurs sont tirées des simulations et normalisées pour un paramètre de maille du GaAs de 5.65325 Å.

Le tableau C.5 donne les largeurs à mi-hauteur et les rendements minimum normalisés pour différents défauts ponctuels dans le GaAs.

Certains points critiques sont à mentionner pour ces résultats. L'amplitude de vibration thermique se veut normalement dirigée dans une direction aléatoire pour représenter la vibration atomique dans un cristal. Dans la cas d'un déplacement atomique dans un canal, l'atome est toujours déplacé dans la même direction perpendiculaire à la propagation des ions incidents. Il est donc possible que les résultats obtenus sous-estiment l'impact du déplacement des atomes plus proches voisins dans le canal.

Un autre point majeur à mentionner est que le modèle utilisé suppose que tous les atomes possèdent la même amplitude de vibration alors que seuls les atomes plus proches voisins sont déplacés de cette amplitude supplémentaire dans le canal. Les résultats du tableau C.5 surestiment donc très fortement l'impact des défauts ponctuels dans le GaAs et doivent être

Tableau C.4 Paramètres modifiés dans le formalisme de Barrett pour l'analyse de différents défauts ponctuels. Les déplacements dans le canal projetés dans les plans perpendiculaires à la propagation des ions incidents présentés dans ce tableau ne sont pas normalisés par rapport au paramètre de maille de GaAs de 5.65325 Å afin de mieux comprendre quels déplacements sont considérés. Ces distances sont normalisées dans les calculs et les résultats en découlant sont ceux provenant de ces distances projetées normalisées.

Paramètre	GaAs	Bi _{As}	As _{Ga}	As _v	Bi _{oct}
M_2 [uma]	72.32	74.42	72.40	71.15	75.59
Z_2	32	32.03	32.78	31.48	33.30
$d_{\perp-[001]}^{DFT}$ [nm]	0.565325	0.568864	0.570197	0.561631	0.579218
$d_{\perp-[011]}^{DFT}$ [nm]	0.399745	0.402248	0.403190	0.397133	0.409569
$d_{ppv}^{[001]}$ [pm]	0	15.3	8.1	25.9	19.8
$d_{ppv}^{[011]}$ [pm]	0	27.7	16.7	39.7	144
$u_{1'}^{[001]}$ [pm]	6.9035	2.1852	1.4865	3.2431	2.6224
$u_{1'}^{[011]}$ [pm]	6.9035	3.4047	2.3323	4.6002	14.9351

Tableau C.5 Largeur à mi-hauteur et rendement minimum normalisé pour différents défauts ponctuels selon le formalisme de Barrett. Ces valeurs sont celles correspondant aux systèmes simulés détaillés au tableau 4.3.

Paramètre	GaAs	Bi _{As}	As _{Ga}	As _v	Bi _{oct}
$\Psi_{FWHM}^{[001]} = 2 \cdot \Psi_{1/2}^{[001]}$ [deg]	1.1361	0.6426	0.7981	0.4885	0.5690
$\Psi_{FWHM}^{[011]} = 2 \cdot \Psi_{1/2}^{[011]}$ [deg]	1.2154	0.5057	0.5057	0.3927	0.068
$\chi_{min}^{[001]}$ [%]	2.33	22.50	10.44	43.32	36.44
$\chi_{min}^{[011]}$ [%]	1.65	38.58	18.12	61.62	835.03

normalisés afin de mieux représenter la réalité des mailles cristallines.

ANNEXE D SPECTROSCOPIE RAMAN

La présente annexe offre des informations relatives à la spectroscopie Raman. En premier lieu, la notation de Porto servant à décrire la géométrie d'acquisition d'une mesure Raman est détaillée. Les règles de sélection sont par la suite discutées, permettant ainsi une meilleure compréhension globale des spectres Raman. Finalement, les démarches du calcul du déplacement d'une fréquence Raman sont données afin de pouvoir suivre l'impact de facteurs tels que les contraintes sur la fréquence phononique.

D.1 NOTATION DE PORTO

La notation de Porto,

$$a(b, c)d \tag{D.1}$$

est utilisée afin de décrire la polarisation et la direction de propagation des faisceaux lors de mesures Raman en polarisation. Dans cette notation, a et d représentent la direction de propagation du laser incident et du faisceau diffusé tandis que b et c représentent la direction de polarisation du laser incident et du faisceau diffusé. Le tableau D.1 donne la direction correspondante aux différents symboles utilisés dans la notation de Porto.

Tableau D.1 Signification des différents symboles utilisés dans la notation de Porto.

Symbole	Direction
$x; \bar{x}$	$(1\ 0\ 0); (\bar{1}\ 0\ 0)$
$y; \bar{y}$	$(0\ 1\ 0); (0\ \bar{1}\ 0)$
$z; \bar{z}$	$(0\ 0\ 1); (0\ 0\ \bar{1})$
X	$(1\ \bar{1}\ 0)$
Y	$(1\ 1\ 0)$

Lors de mesures en polarisation directe, les directions b et c sont les mêmes, tandis qu'elles sont perpendiculaires dans le cas de mesures en polarisation croisée. Dans le cadre des mesures effectuées au cours de ce doctorat, les acquisitions ont été faites dans un système en rétrodiffusion et a et c sont donc z et \bar{z} respectivement.

D.2 RÈGLES DE SÉLECTION

Certaines conditions doivent être respectées afin de pouvoir observer un phonon lors de mesures de spectroscopie Raman résolues en polarisation. En se basant sur la théorie des groupes, on trouve qu'il est impossible de détecter certains phonons dans certaines conditions spécifiques. Le tableau D.2 montre s'il y a extinction ou non de certains phonons pour quelques configurations communes en rétrodiffusion. La première colonne correspond à la surface de l'échantillon qui est sondée tandis que les colonnes 2 et 3 correspondent à la polarisation du faisceau incident (\mathbf{E}_i) et du faisceau diffracté (\mathbf{E}_d), respectivement. Les informations à l'annexe D permettent de déterminer si une configuration donnée consiste en une mesure en polarisation directe ou en polarisation croisée. Finalement, les colonnes 4 et 5 indiquent si les phonons de type TO ou LO, respectivement, sont visibles selon ces conditions d'acquisition.

Tableau D.2 Visibilité des phonons LO et TO en fonction des paramètres d'acquisition pour des matériaux avec une symétrie T_d . Reproduit de [93].

Surface	\mathbf{E}_i	\mathbf{E}_d	TO	LO
(1 0 0)	[0 1 0]	[0 0 1]	Non	Oui
	[0 1 0]	[0 1 0]	Non	Oui
	[0 0 1]	[0 0 1]	Non	Oui
	[0 1 1]	[0 1 1]	Non	Oui
	[0 1 1]	[0 $\bar{1}$ 1]	Non	Non
(1 1 0)	[1 $\bar{1}$ 0]	[1 $\bar{1}$ 0]	Oui	Oui
	[1 $\bar{1}$ 0]	[0 0 1]	Oui	Non
	[0 0 1]	[0 0 1]	Non	Oui
(1 1 1)	[1 $\bar{1}$ 0]	[1 $\bar{1}$ 0]	Oui	Oui
	[1 $\bar{1}$ 0]	[1 1 $\bar{2}$]	Oui	Non
	[1 1 $\bar{2}$]	[1 1 $\bar{2}$]	Oui	Oui

En considérant les opérations de symétrie du GaAs, il est donc clair selon le tableau D.2 que pour un GaAs (1 0 0), un phonon TO ne devrait pas être observable pour les configurations données. Si un signal correspondant au phonon TO est visible dans un spectre Raman, il est possible qu'il y ait une mauvaise orientation de la surface ou des axes de l'échantillon. Une autre explication possible serait que la présence de certains défauts vient réduire la symétrie du cristal, et que les conditions d'extinctions ne soient donc plus respectées.

D.3 CALCUL DU DÉPLACEMENT D'UNE TRANSITION PHONONIQUE EN SPECTROSCOPIE RAMAN

Le déplacement d'une transition phononique donnée lorsqu'on passe d'un système de GaAs pur à un alliage de GaAs_{1-x}Bi_x provient de deux sources. La première, $\Delta\omega_{alliage}$, est due à la modification de l'environnement local des atomes tandis que la deuxième, $\Delta\omega_{contrainte}$, vient de la contrainte imposée par le substrat dans la couche. Le signe de $\Delta\omega_{contrainte}$ est positif pour un système en compression et négatif pour un système en tension, tel que montré à la section D. Dans le cas actuel, les couches de GaAs_{1-x}Bi_x sont en compression biaxiale dans le plan de la surface lorsque déposées sur un substrat de GaAs (0 0 1) et $\Delta\omega_{contrainte}$ aborde un signe positif. Le déplacement total d'une transition est donné par la relation,

$$\Delta\omega = \Delta\omega_{alliage} + \Delta\omega_{contrainte}. \quad (D.2)$$

L'impact de la contrainte peut être approximé par les relations suivantes pour des transitions LO et TO respectivement [93],

$$\Delta\omega_{contrainte}^{LO} = \left(\frac{(p+2q)}{3\omega_0^2} \cdot \frac{(S_{11}+2S_{12})}{(S_{11}+S_{12})} + \frac{2(q-p)}{3 \cdot 2\omega_0^2} \cdot \frac{(S_{11}-S_{12})}{(S_{11}+S_{12})} \right) \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel}, \quad (D.3)$$

$$\Delta\omega_{contrainte}^{TO} = \left(\frac{(p+2q)}{3\omega_0^2} \cdot \frac{(S_{11}+2S_{12})}{(S_{11}+S_{12})} - \frac{1(q-p)}{3 \cdot 2\omega_0^2} \cdot \frac{(S_{11}-S_{12})}{(S_{11}+S_{12})} \right) \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel}. \quad (D.4)$$

Dans ces équations, S_{11} et S_{12} représentent des éléments du tenseur de souplesse élastique (*elastic compliance tensor*) du matériau, p et q sont des potentiels de déformations des phonons, ω_0 est la fréquence phononique de l'alliage relaxé à $\bar{k}=0$ et ϵ_{\parallel} est la contrainte dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon.

Il est possible de passer des éléments du tenseur de souplesse élastique aux éléments du tenseur de rigidité élastique d'un matériau (C_{11} et C_{12}) avec les relations[113],

$$S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{11} - C_{12})}, \quad (D.5)$$

$$S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{11} - C_{12})}. \quad (D.6)$$

En manipulant les équations D.5 et D.6, on obtient,

$$\frac{(S_{11} + 2S_{12})}{(S_{11} + S_{12})} = 1 - \frac{C_{11}}{C_{12}}, \quad (\text{D.7})$$

$$\frac{(S_{11} - S_{12})}{(S_{11} + S_{12})} = 1 + 2\frac{C_{11}}{C_{12}} \quad (\text{D.8})$$

En prenant les équations D.7 et D.8 et en les insérant dans D.3 et D.4, les relations suivantes émergent,

$$\Delta\omega_{\text{contrainte}}^{LO} = \left(\frac{(p+2q)}{3\omega_0^2} \cdot \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) + \frac{2}{3} \frac{(q-p)}{2\omega_0^2} \cdot \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \right) \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel}, \quad (\text{D.9})$$

$$\Delta\omega_{\text{contrainte}}^{TO} = \left(\frac{(p+2q)}{3\omega_0^2} \cdot \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) - \frac{1}{3} \frac{(q-p)}{2\omega_0^2} \cdot \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \right) \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel}. \quad (\text{D.10})$$

Le paramètre de Grüneisen γ représentant l'impact sur la vibration en fonction du changement de volume dans un cristal est équivalent à [114],

$$\gamma = -\frac{(p+2q)}{6\omega_0^2}. \quad (\text{D.11})$$

Nous pouvons ainsi obtenir les équations suivantes,

$$\Delta\omega_{\text{contrainte}}^{LO} = -2 \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel} \left(\gamma \left(1 - \frac{C_{11}}{C_{12}}\right) + \frac{(p-q)}{6\omega_0^2} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \right), \quad (\text{D.12})$$

$$\Delta\omega_{\text{contrainte}}^{TO} = -2 \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel} \left(\gamma \left(1 - \frac{C_{11}}{C_{12}}\right) - \frac{(p-q)}{12\omega_0^2} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \right). \quad (\text{D.13})$$

La table D.3 donne la valeur de certaines constantes pour le GaAs.

Tableau D.3 Valeurs de constantes pour le GaAs. Tiré de [114]

Phonon	γ	$\frac{p-q}{[10^{27} \text{ s}^{-2}]}$	$\frac{\omega_0^2}{[10^{27} \text{ s}^{-2}]}$
LO	1.23	1.7	3.0
TO	1.39		2.6

Il est également accepté que les valeurs des éléments du tenseur de rigidité élastique, tirées de Bateman [81], sont les suivantes,

$$C_{11} = 11.88 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2},$$

$$C_{12} = 5.38 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}.$$

En utilisant la valeur de ces constantes dans les équations D.12 et D.13, on obtient les formes simplifiées ci-dessous,

$$\Delta\omega_{\text{contrainte}}^{LO} = -1.1682 \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel}, \quad (\text{D.14})$$

$$\Delta\omega_{\text{contrainte}}^{TO} = -1.6271 \cdot \omega_0 \cdot \epsilon_{\parallel}. \quad (\text{D.15})$$

Certaines hypothèses ont été posées afin d'obtenir les équations D.14 et D.15. Pour les termes à l'intérieur des parenthèses extérieures de ces équations, il est assumé que les valeurs de γ , $p - q$, ω_0 , C_{11} et C_{12} du $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ correspondent à celles du GaAs pur. Dans le cas des termes C_{11} et C_{12} , cette hypothèse devrait avoir un effet mineur, surtout qu'un ratio des deux termes est présent. Pour les autres constantes, leurs valeurs pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ne sont pas connues et cette hypothèse est nécessaire. Les échantillons analysés ont une concentration maximale d'environ 5% tel que déterminé par les mesures XRD et les valeurs des constantes pour les alliages devraient être similaires à celles du GaAs pur. Ces hypothèses permettent de simplifier grandement les calculs et ne sont plus nécessaires par la suite étant donné qu'il est possible d'éliminer le dernier ω_{GaAsBi} sans devoir supposer sa valeur.

Les démarches suivantes sont effectuées pour un phonon de type LO, mais s'appliquent également pour des phonons TO. La fréquence ω_0 des phonons dans les alliages relaxés de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est donnée par,

$$\omega_0 = \omega_{\text{GaAs}} + \Delta\omega_{\text{alliage}}. \quad (\text{D.16})$$

Cette relation ne fait que considérer le déplacement d'une transition à cause de l'alliage de la couche. En combinant l'équation D.16 avec l'équation initiale D.2, on obtient,

$$\Delta\omega_{\text{contraintes}} = \Delta\omega_{\text{GaAs}} + \omega_{\text{GaAs}} - \omega_0, \quad (\text{D.17})$$

où ω_{GaAs} correspond à la position du pic LO du GaAs pur et $\Delta\omega_{\text{GaAs}}$ correspond au déplacement du mode LO_{GaAs} observé sur les spectres Raman.

Les démarches entreprises auparavant pour estimer $\Delta\omega_{\text{contraintes}}$ (équation D.14) permettent

de poursuivre le calcul. En combinant ces deux équations, il est possible d'isoler l'équation suivante pour ω_0 ,

$$\omega_0 = \frac{(\omega_{GaAs} + \Delta\omega_{GaAs})}{(1 - Z\epsilon_{\parallel})}, \quad (\text{D.18})$$

où Z vaut 1.1682 pour le phonon LO du GaAs. En réinsérant finalement l'équation D.18 dans l'équation D.14, on obtient l'équation ci-dessous,

$$\Delta\omega_{contraintes} = -Z\epsilon_{\parallel}^L \cdot \frac{(\omega_{GaAs} + \Delta\omega_{GaAs})}{(1 - Z\epsilon_{\parallel})}. \quad (\text{D.19})$$

Tous les paramètres sont connus ou calculables dans l'équation ci-dessus. ϵ_{\parallel} correspond à la contrainte dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon. L'équation D.20 permet d'évaluer ϵ_{\parallel} ,

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_R}{a_R}. \quad (\text{D.20})$$

Dans celle-ci, a_{\parallel} correspond au paramètre de maille parallèle à la surface de l'échantillon dans la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ tandis que a_R représente le paramètre de maille relaxé de la couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, soit le paramètre de maille qu'aurait la couche en absence de contraintes. Ces informations sont facilement accessibles avec des mesures de diffraction des rayons X à haute résolution. ϵ_{\parallel} peut également être approximé, pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, par,

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{x(a_{GaAs} - a_{GaBi})}{(a_{GaAs} - x(a_{GaAs} - a_{GaBi}))}, \quad (\text{D.21})$$

en assumant que la règle de Vegard est respectée entre le paramètre de maille du GaBi a_{GaBi} et le paramètre de maille du GaAs a_{GaAs} pour une fraction de bismuth x dans la couche.

D.4 IMPACT DES CONTRAINTES SUR UNE TRANSITION RAMAN

Iikawa, Cerdeira et *al.* [115] mentionnent que pour un système multicouches de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ / GaAs, la fréquence des pics des modes LO_{GaAs} des couches de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ augmente en présence d'une contrainte en compression tandis que la fréquence des pics des modes LO_{GaAs} des couches de GaAs diminue en présence d'une contrainte en tension.

De leur côté, Landa et *al.* [116] ont étudié le mouvement relatif des pics du mode LO_{GaAs} pour un système de GaAs/GaAs et d'un système de GaAs/Si. Leurs résultats, présentés à la figure

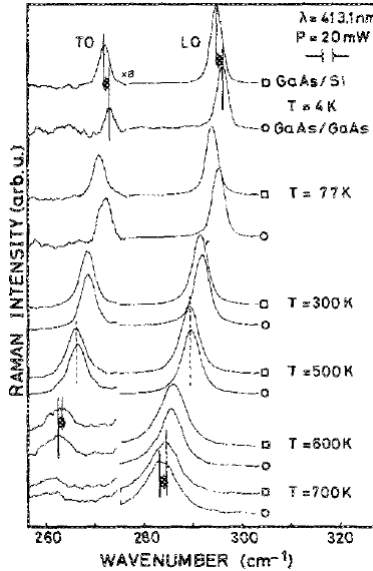


Figure D.1 Évolution relative de la fréquence des modes LO_{GaAs} et TO_{GaAs} du système GaAs/Si par rapport à un système de GaAs/GaAs en fonction de la température. Les flèches indiquent une contrainte en tension à basse température et une contrainte en compression à haute température. Tiré de [116].

D.1, montrent à température pièce un déplacement à plus basse fréquence du pic LO_{GaAs} pour le système GaAs/Si par rapport à celui du système GaAs/GaAs. Ce mouvement relatif, pouvant sembler contre-intuitif étant donné le paramètre de maille à 300 K de 5.65325 Å pour le GaAs et de 5.432 Å pour le Si, s'explique en fait par la différence d'expansion thermique entre les deux matériaux. Le silicium ayant un coefficient d'expansion thermique plus faible que celui du GaAs, la couche de GaAs se retrouve à être en tension sur le silicium lorsque refroidie de la température de croissance $T_{sub} = 580$ °C à une température de 300 K. En diminuant la température des deux systèmes, le mouvement relatif du pic LO_{GaAs} du système GaAs/GaAs vers une fréquence plus basse que celle du système GaAs/Si s'amplifie. Ce mouvement relatif est inversé lorsque la température augmente et le pic LO_{GaAs} du système GaAs/GaAs se retrouve à être à une plus grande fréquence que celui du système GaAs/Si lorsque la couche de GaAs est en compression sur le substrat de silicium.

Parmi les autres études de spectroscopie Raman sur des systèmes d'alliages et l'impact des contraintes sur la fréquence phononique, mentionnons les systèmes $Ge_{1-x}Sn_x/Ge$ [117], $Ge_{1-x}Sn_x/Si$ [118], GaAs/InP [119], GaAs/Si [120] et $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ [121]. Toutes ces études mentionnent une augmentation (diminution) de la fréquence du pic LO_{GaAs} pour un système en compression (tension).

La fréquence des modes LO_{GaAs} d'une couche de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ en compression sur un substrat de GaAs est donc plus élevée que celle qu'aurait une même couche en l'absence de contraintes. Les contraintes en compression ayant l'effet d'un *blueshift* sur la fréquence du pic LO_{GaAs} , il faut donc que $\Delta\omega_{\text{alliage}}$ subisse un décalage vers des fréquences plus faibles dans la relation D.2.