

I-1 Introduction [2]

Après les résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V. C'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basés sur la création d'un potentiel dans un cristal par:

La modulation de dopage.

La variation de composition d'un alliage.

La combinaison des deux méthodes précédentes.

I-2 Définition des semi-conducteurs III-V [3]

Les matériaux semiconducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3eme colonne et d'un élément de la 5eme colonne de la classification périodique. Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure des bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande interdite. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium GaP entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [4], qui demande des semiconducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes.

Le tableau (I.1) résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

Composé III-V	E_g (eV)	λ_g (μm)	m^*/m_0	a_0 ($\text{\AA}$)	Structure de la Bande interdite
AlAs	2,16	0,57		5,661	indirecte
AlSb	1,58	0,75	0,12	6,138	
GaP	2,26	0,55	0,82	5,449	
GaAs	1,42	0,87	0,063	5,653	directe
GaSb	0,72	1,85		6,095	
InP	1,35	0,92	0,08	5,868	

Tableau.I.1. Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V.

E_g : Energie de bande interdite;

λ_g : longueur d'onde du seuil d'absorption ;

m^* : masse effective des électrons;

a_0 : parametre de maille du cristal.

I-2-1 Les composés binaires [2]

L'étude de propriétés des composés binaires, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du Bore, de l'Aluminium ou de l'Azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [4], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces.

A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le Thallium ou le Bismuth donnent des composés à base de Galium (GaAs, GaSb) ou d'Indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau (I-2) résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

Composé III-V	E_g (ev)	m^* / m_e	μ (cm^2/VS)	a ($\text{\AA}$)
BN	7,5	-	-	3,6150
AlP	2,45	-	-	5,4510
AlAs	2,16	-	-	5,6605
AlSb	1,58	0,12	200	6,1355
BP	2,0	-	-	4,5380
GaN	3,36	0,19	380	a=3,189 b=5,185
GaP	2,26	0,82	110	5,4512
GaAs	1,42	0,067	8500	5,6533
GaSb	0,72	0,042	5000	6,0959
InP	1,35	0,077	4600	5,8686
InAs	0,36	0,023	33000	6,0584
InSb	0,17	0,0145	80000	6,4794

Tableau I-2 : Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K [5,6]

E_g :Energie de bande interdite;

λ :longueur d'onde du seuil d'absorption ;

m^* masse effective des électrons;

a_0 : parametre de maille du cristal.

I-2-2 Les composés ternaires et quaternaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre Élément de la même colonne. La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

I-3 Structure cristalline

Les semi-conducteurs III-V tels que *GaAs* (arséniure de gallium), *AlAs*, *AlSb*, etc... ont une structure cristallographique de type blende de zinc. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (*Si*, *Ge*, etc...), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V, décalé l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale (voir la **figure I.1**), l'atome en rouge représente un élément III par exemple, l'atome en jaune représente un élément V.). La maille élémentaire comporte deux atomes, le premier (*Ga*) à l'origine et l'autre (*As*) à $(a/4, a/4, a/4)$, où a représente le paramètre de maille du matériau.

Du fait que les deux sous réseaux cubiques à faces centrées sont décalés, le cristal n'est pas centrosymétrique. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées.

Les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V (*As*) sur ceux du groupe III (*Ga*). Dans un cristal composé de l'arséniure de gallium, chaque atome d'arséniure est entouré de quatre atomes de gallium, et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'arséniure. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions Ga^- et As^+ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semiconducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un

tétraèdre régulier. Cette propriété est en particulier responsable de l'anisotropie optique dans les hétérostructures semi-conductrices III-V qui a été mise en évidence expérimentalement par Krebs et Voisin.

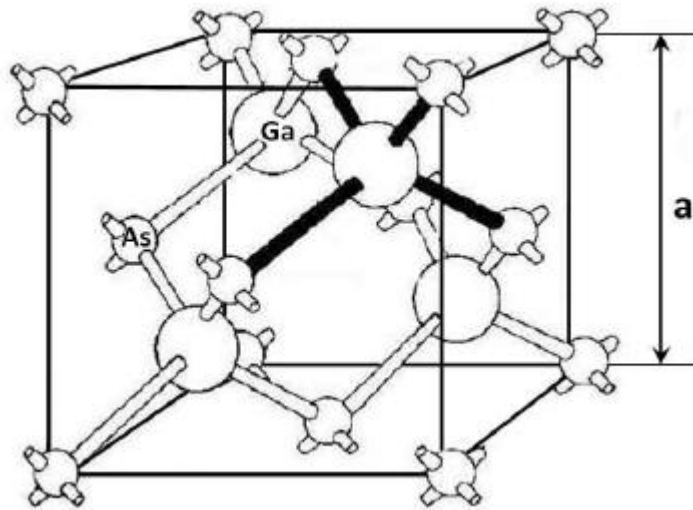


Figure (I.1) : Mailles cristallographiques d'une structure Zinc Blende .

a : représente le paramètre de maille du réseau.

I-4 Réseau réciproque- La zone de Brillouin [2]

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semiconducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I-2)

- Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4 (Δ)
- Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6 (Λ)
- Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2 (Σ)

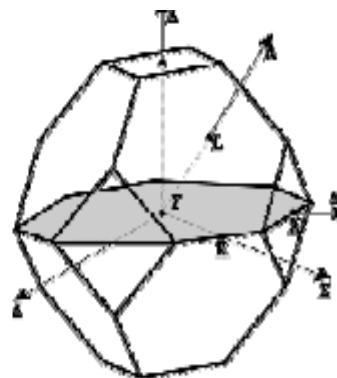


Figure (I.2) : maille élémentaire[7]

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs.

I-5 Propriétés électroniques :

I-5-1 Introduction :

Les matériaux de semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome de gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As, et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0^\circ \text{K}$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . En présence du couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales anti-liantes de type p donne naissance à une bande Γ_{8c} doublement dégénérée et une bande Γ_{7c} distante d'une énergie Δ_1 . La bande de conduction contient donc une bande Γ_{6c} qui résulte de l'hybridation des orbitales de type s , et les deux bandes Γ_{8c} et Γ_{7c} . De manière similaire, la bande de valence contient une bande Γ_{8v} doublement dégénérée et une bande split-off Γ_{7v} distante d'une énergie Δ_0 . On montrera dans la troisième section un schéma et les éléments de matrice du semi-conducteur III-V.

I-5-2 Structure de bande : [2]

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

I-5-3 Structure de bande de GaAs

Pour le GaAs, le maximum de la bande de valence est en $K=0$ et celle-ci est doublement dégénérée avec deux branches $E=f(K)$ confondues au centre de la zone de Brillouin (Figure I-3). Les deux bandes décrivent la disposition de porteurs de masses effectives différentes, la masse des trous lourds est de $0.68m_0$, celle des trous légers est de $0.12m_0$ où m_0 est la masse de l'électron au repos. Une troisième branche de la bande de valence est abaissée par rapport aux deux premières d'une énergie Δ , égale à 0,33 eV. La bande de conduction présente, au centre de la zone de Brillouin ($K=0$) un minimum non dégénérée, qui est une vallée à symétrie (Γ) appelée vallée centrale. Il existe également d'autres minima à des niveaux d'énergie plus élevée, les 4 vallées à symétrie L dans la direction $\langle 111 \rangle$ et les directions équivalentes. Cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans le semi-conducteur GaAs. L'arséniure de gallium étant un composé à gap direct, les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence et la bande de conduction peuvent se faire avec conservation du vecteur d'onde K (sans l'intervention des phonons). L'énergie correspondante à la largeur de la bande interdite ΔE_g au centre de la zone de Brillouin varie avec la température. $E_g = 1.43\text{eV}$ à 300K et 1.51eV à 77K.

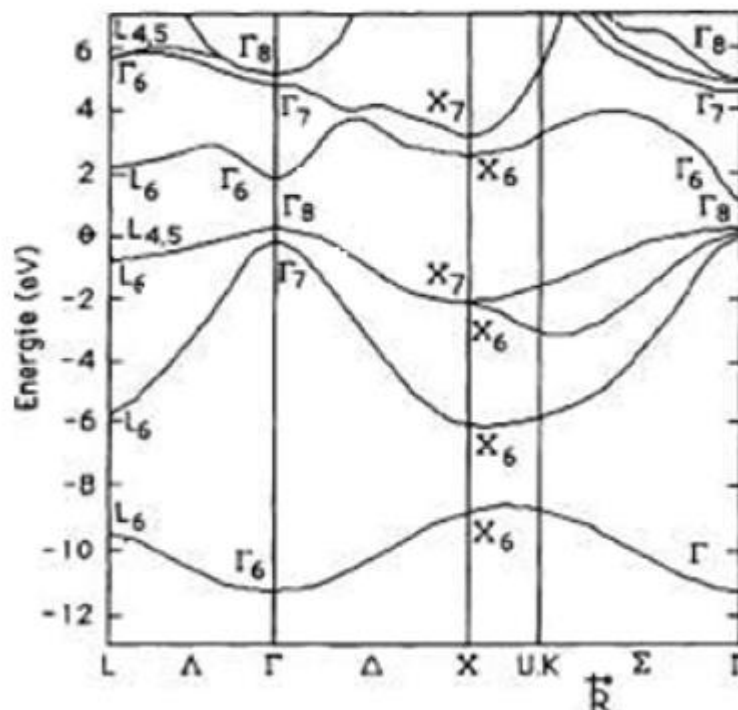


Figure (I-3) : Structure de bande de GaAs [2,7].

I-5-4 Structure de bande de In P

Le InP est un composé III-V à transition direct. Cela signifie que l'énergie minimale (Γ_{15}) de la bande de conduction et l'énergie maximale (Γ_{15}) de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques.

La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum (Γ). La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi dans les semi-conducteur III-V à bande interdite comme GaAs, InP, GaInAs,...., la masse effective des électrons en (Γ) est très faible, et par conséquent, la mobilité électronique est élevée. On note généralement la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : vallée L dans la direction $\langle 111 \rangle$ et vallée X dans la direction $\langle 100 \rangle$. Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X. les vallées sont caractérisées par une courbure faible et par conséquent par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité. Le tableau (I-3) donne les valeurs des masses effectives dans les différentes vallées et les écarts en énergie entre le minimum principal et les minima secondaires L et X pour GaAs, InP à la température ambiante et à basse température.

	GaAs		InP	
Température	300K	77K	300K	77K
$\Delta E_g (ev)$	1,43	1,51	1,35	1,41
$\lambda (\mu_m)$	0,87	0,82	0,92	0,88
$\Delta E_{\Gamma L} (ev)$	0,33	0,33	0,54	0,61
$\Delta E_{\Gamma X} (ev)$	0,48	0,46	0,76	0,755
$m_{e\Gamma^*} / m_o$	0,063	0,067	0,078	0,082
m_{eL^*} / m_o	0,22	0,22	0,22	0,22
m_{eX^*} / m_o	0,58	0,58	0,384	0,384

Tableau (I-3) : Paramètres de la bande de conduction dans GaAs et InP [8].

ΔE_g :Energie de bande interdite pour 2 valler ; λ :longueur d'onde du seuil d'absorption ;
 m_{ei^*} masse effective des électrons et i les 3 valler $\Gamma/L/X$;

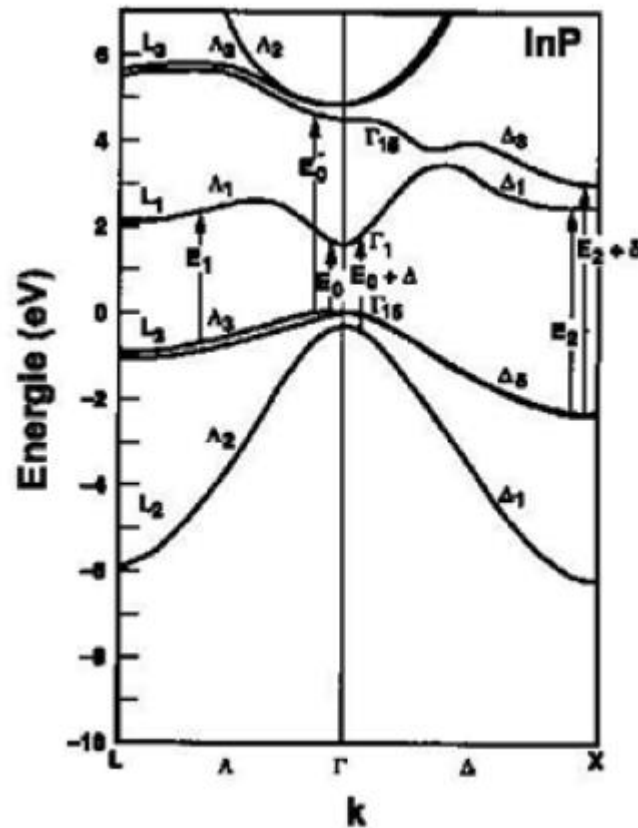


Figure (I-4) : Structure des bandes de In P [3].

L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V dont la structure des bandes est directe (InAs, InSb, GaAs, GaSb,...).

I-6 Bandes interdites des principaux composés III-V

La figure (I-5) montre les bandes interdites E_g des principaux composés III-V en fonction des paramètres cristallins a_0 . En continu bandes interdites directes et en tirets bandes interdites indirectes; les discontinuités sont dues au changement de structures.

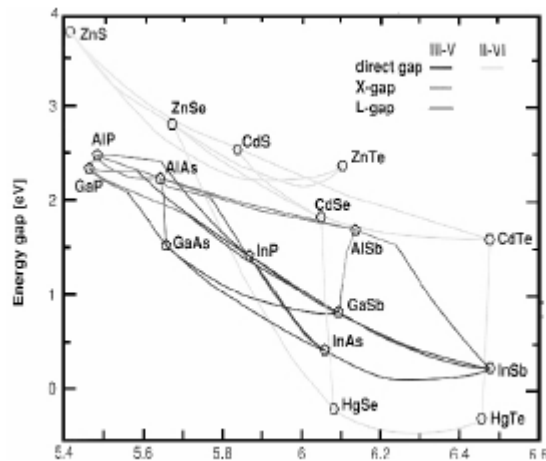


Figure (I-5) : Bandes interdites des principaux composés III-V en fonction des paramètres cristallins [3]

Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de la bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une large gamme. Il existe cependant une contrainte importante pour la fabrication de ces matériaux, qui sont réalisés en couches minces par croissance épitaxiale sur un substrat binaire, dont le paramètre cristallin doit être très proche de celui du substrat. Le diagramme de la figure (I- 5) permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être épitaxié en couche mince sur des substrats binaires.

I-7 Propriétés de surface[8]

Les matériaux III-V sont fragiles, en particulier thermiquement dans la mesure où l'arsenic et le phosphore sont des éléments volatils qui ont tendance à quitter la surface dès que la température dépasse des températures de l'ordre de 500°C. Il a donc fallu mettre au point des technologies dites "froides", et des procédés d'encapsulation, pour limiter les dégradations du matériau en surface lors de la réalisation des dispositifs.

Par ailleurs, la surface de GaAs est bien connue pour présenter des états de surface tels que le Niveau de Fermi en surface est fixe au voisinage du milieu de la bande interdite, ce qui permet de réaliser de bons contacts Schottky par dépôt d'un métal. En conséquence, il existe sous la surface, dans un matériau de type N, une zone de charge d'espace (ZCE) vide d'électrons, qui s'étend typiquement, sous une surface infinie, sur une épaisseur de 0,3 μm si le dopage est de 10^{16} cm^{-3} .

La proximité d'électrodes peut diminuer l'extension en profondeur, comme le montre la figure 17 représentant les différentes distances inter électrodes, sur une couche de GaAs de faible dopage (10^{14} cm^{-3}).

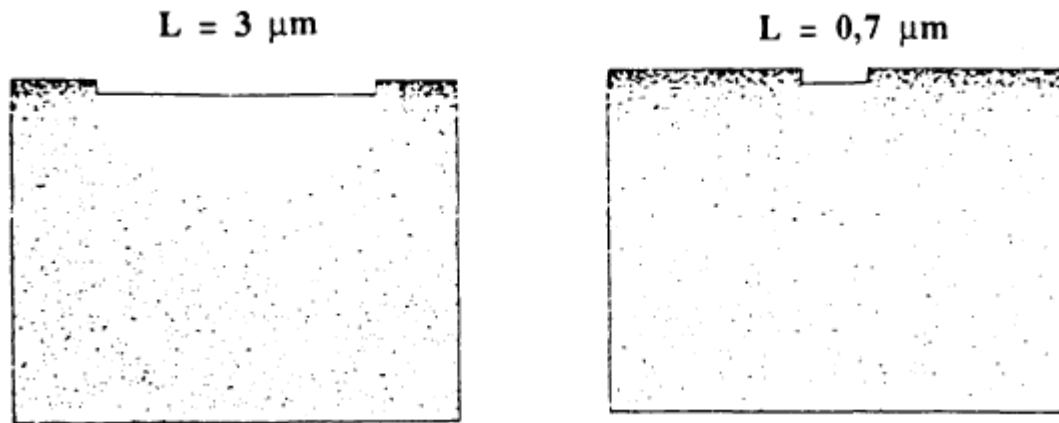


Figure (I-6) : Répartition des électrons dans des dispositifs GaAs, montrant l'extension de la zone de charge d'espace sous la surface pour différentes distances inter électrodes[9].

1.8 L'alliage AlGaAs

L'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est une solution solide de GaAs et de AlAs. Tout paramètre physique relatif à cet alliage peut être obtenu par combinaison des paramètres correspondants au GaAs et à l'AlAs. Les deux matériaux ont la même structure cristalline. Les paramètres physiques de ces deux matériaux sont voisins et se rejoignent pour une température de 900 °C environ.

La nature de la transition énergétique de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ change selon le taux d'aluminium x , avec $0 < x < 1$. Pour une fraction d'aluminium inférieure à 0,45, la transition de l'alliage est identique à celle du GaAs caractérisé par une transition directe (le bas de la bande de conduction est la vallée). Quand le taux d'aluminium devient supérieur à 0,45 la transition devient indirecte comme celle de l'AlAs (le bas de la bande de conduction se déplace vers la vallée X). Les différents paramètres physiques de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sont donnés en fonction de la fraction x de l'aluminium.

Conclusion

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs. Dans ce chapitre on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, ainsi que les structures cristallines, et les bandes d'énergies.