



HAL
open science

Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie

Fares Chouchane

► **To cite this version:**

Fares Chouchane. Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie. Electromagnétisme. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00781774

HAL Id: tel-00781774

<https://theses.hal.science/tel-00781774>

Submitted on 28 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse III-Paul Sabatier*

Spécialité : *Micro-ondes, Electromagnétisme et Optoélectronique*

Présentée et soutenue par

Fares CHOUCANE

le 14 décembre 2012

**Confinement électrique et optique dans la filière GaAs :
Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie**

Directeurs de thèse

M. Guilhem Almuneau, chargé de recherche (HDR), LAAS-CNRS

Mme. Chantal Fontaine, directrice de recherche, LAAS-CNRS

Jury

M. Joseph Morillo, Président

M. Hervé Folliot, Rapporteur

M. Guillaume Saint-Girons, Rapporteur

Mme. Caroline Bonafos, Examinatrice

M. Giuseppe Leo, Examineur

M. Abdallah Ougazzaden, Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Photonique du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS). Je me dois tout d'abord de dire merci, pour m'y avoir accueilli, à Messieurs Raja Chatila, Jean Louis Sanchez et Jean Arlat, les directeurs qui se sont succédé pendant ma présence au laboratoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Messieurs Hervé Folliot, Professeur à l'INSA de Rennes, et Guillaume Saint-Girons, Chargé de recherche à l'INL-CNRS, d'avoir accepté, en tant que rapporteurs de cette thèse, de juger mon travail.

Je suis aussi très honoré de la présence dans le jury de Madame Caroline Bonafos, Chargée de recherche au CEMES-CNRS, et de Messieurs Giuseppe Leo, Professeur à l'Université Paris Diderot, Joseph Morillo, Professeur à l'Université Paul Sabatier, et Abdallah Ougazzaden, Professeur à l'UMI Georgia Tech-CNRS.

Je remercie particulièrement mes deux directeurs de thèse, Madame Chantal Fontaine, directrice de recherche au LAAS-CNRS, et Monsieur Guilhem Almuneau, Chargé de recherche au LAAS-CNRS, de m'avoir encadré et soutenu tout au long des trois années qu'a duré cette thèse. C'est l'occasion de leur adresser ma gratitude et ma reconnaissance pour leur disponibilité, leur aide et leurs encouragements. J'ai été impressionné par leurs compétences scientifiques et j'ai beaucoup apprécié leurs qualités humaines.

Je remercie également Monsieur Olivier Gauthier-Lafaye d'avoir donné de son temps pour la réalisation de mes matrices de trous nanométriques par lithographie électronique et l'analyse de mes échantillons par micro-photoluminescence. De même, je voudrais dire merci aussi à Messieurs Guy Lacoste, Alexandre Arnoult, Stéphane Calvez et Antoine Monmayrant, pour leur participation active à ces travaux.

Je n'oublie pas tous les membres du service TEAM, qui m'ont fait bénéficier de leur savoir-faire et m'ont beaucoup aidé pour réaliser mes process et caractériser mes échantillons en salle blanche.

Je tiens à remercier aussi Mesdames Françoise Lozes-Dupuy et Véronique Bardinal, et Messieurs Philippe Arguel et Thierry Camps pour leur convivialité et leurs encouragements.

Je remercie Madame Claude Laffore, secrétaire du groupe photonique, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Les observations par Microscopie Electronique en Transmission ont été effectuées par Monsieur Nikolay Cherkashin, Chargé de recherche au CEMES-CNRS, l'échantillon a été préparé par Monsieur Philippe Salles. Je les remercie pour leur contribution. Du même laboratoire, je remercie également Mademoiselle Elsa Javon pour notre discussion très enrichissante qui m'a aidé dans la réalisation des simulations numériques sous COMSOL Multiphysics.

Les mesures SIMS ont été réalisées par Monsieur Claude Armand, de l'INSA de Toulouse. Je le remercie pour son implication dans ces caractérisations.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes travaillant au magasin et au service documentation pour leur aide et disponibilité.

J'adresse tous mes vœux de réussite à tous les collègues avec qui j'ai partagé des bon moments et j'ai eu des échanges très enrichissants ; je veux parler de : Youness Laaroussi, Jérôme Lubin, Hejer Makhloufi, Julien Campos, Benjamin Reig, Youssef El Basri, Brice Adelin, Sofiane Bouaziz, Sami Abada, David Barat, Poonyasiri Boonpeng, Simon Bachelet, Antoine Gerlaud, Hatem Arous, Emilie Vanhove, Said Houmadi, Laurène Aoun, Xavier Buet, Cécile Formosa, Rémy Bossuyt, Amel Ali Slimane, Franck Chebila, Sandra Giraldo Torres et Adrian Laborde.

Pour conclure, je remercie mes parents, ma copine, mes frères et ma sœur pour leur amour et leur indéfectible soutien tout au long de mes études.

Sommaire

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE	5
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES	5
1.1 UN BREF HISTORIQUE DE L'OXYDATION SELECTIVE HUMIDE DANS LES HETEROSTRUCTURES GAAS/ALGAAS	5
1.2 LE CONFINEMENT OPTO-ELECTRIQUE ENTERRE DANS LES VCSELS	6
1.2.1 <i>La structure et le principe de fonctionnement du VCSEL</i>	7
1.2.2 <i>Les principaux avantages des VCSELS</i>	9
1.2.4 <i>Les méthodes de confinement dans les VCSELS</i>	10
1.2.5 <i>Le confinement par diaphragme d'oxyde enterré dans les VCSELS</i>	15
1.3 LES MECANISMES DE L'OXYDATION.....	16
1.3.1 <i>Le principe</i>	16
1.3.2 <i>La stabilité thermodynamique des phases et la microstructure de l'oxyde</i>	16
1.4 LA CINETIQUE	19
1.4.1 <i>Les paramètres clés de la cinétique</i>	19
1.4.2 <i>Les limites du modèle de Deal-Grove</i>	25
1.5 LES PERSPECTIVES	28
1.6 CONCLUSION	28
CHAPITRE II : ETUDE DES CONTRAINTES MECANIQUES ENGENDREES PAR L'OXYDE	39
2.1 INTRODUCTION	39
2.2 ELEMENTS DE MECANIQUE DES COUCHES MINCES POUR LA MICROELECTRONIQUE	40
2.3 LES CONTRAINTES ENGENDREES PAR L'OXYDATION DANS LES STRUCTURES GAAS/AL _x GA _{1-x} AS	44
2.3.1 <i>Le phénomène de réduction du volume de la couche oxydée</i>	45
2.3.1.1 Origine	45
2.3.1.2 Etude bibliographique	46
2.3.2 <i>La procédure expérimentale et le logiciel de simulation numérique</i>	50
2.3.2.1 Elaboration des structures par épitaxie par jet moléculaire (EJM).....	50
2.3.2.2 Gravure d'une mesa pour l'oxydation	50
2.3.2.3 Oxydation et système de contrôle in-situ	51
2.3.2.4 Caractérisation par micro-photoluminescence	52
2.3.2.5 Logiciel de simulation numérique : COMSOL Multiphysics.....	55
2.3.3 <i>Résultats</i>	55
2.3.3.1 Etalonnage du four d'oxydation	55
2.3.3.2 Etude des contraintes engendrées par l'oxydation des couches minces (<100 nm)	57
2.3.3.3 Oxydation des couches épaisses.....	66
2.4 CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	73
BIBLIOGRAPHIE	74
CHAPITRE III : NOUVELLE APPROCHE PLANAIRE DE L'OXYDATION DES STRUCTURES GAAS/ALGAAS.....	77
3.1 INTRODUCTION	77
3.2 RAPPEL DES DIFFERENTES APPROCHES PLANAIRES DE L'OXYDATION.....	78
3.2.1 <i>Oxydation à travers des trous gravés dans le miroir de Bragg supérieur du VCSEL</i>	78

3.2.2	<i>Oxydation localisée à partir de la surface (le PAIOx)</i>	79
3.3	OXYDATION A PARTIR DE TROUS SUBMICRONIQUES	80
3.3.1	<i>Structure des échantillons étudiés</i>	81
3.3.2	<i>Définition des trous submicroniques</i>	81
3.3.3	<i>Oxydation</i>	86
3.4	PREPARATION DE SURFACE	88
3.4.1	<i>Préparation ex-situ</i>	88
3.4.1.1	Le traitement UV-Ozone	88
3.4.1.2	Le traitement par plasma (O ₂ : SF ₆)	89
3.4.2	<i>Préparation in-situ</i>	90
3.4.2.1	Désorption thermique de l'oxyde	90
3.4.2.2	Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique.....	91
3.4.2.3	Désoxydation sous flux de gallium.....	93
3.4.3	<i>Résultats expérimentaux</i>	94
3.4.3.1	Désorption thermique de l'oxyde	94
3.4.3.2	Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique.....	96
3.4.3.3	Désoxydation sous un flux de gallium.....	97
3.5	REPRISE D'EPITAXIE (PAR JETS MOLECULAIRES)	101
3.5.1	<i>La croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM)</i>	101
3.5.1.1	Un bref historique de la technique	101
3.5.1.2	Principe et mécanismes de la croissance épitaxiale	102
3.5.2	<i>Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)</i>	103
3.5.3	<i>Conditions de la reprise</i>	104
3.5.4	<i>Caractérisation de la qualité de reprise d'épitaxie</i>	105
3.5.4.1	Caractérisation par SIMS	105
3.5.4.2	Caractérisation par AFM	106
3.5.4.3	Caractérisation par micro-photoluminescence	107
3.6	CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	110
	CONCLUSION GENERALE	115

Introduction générale

Le concept de laser à cavité verticale à émission par la surface (VCSEL) a été inventé par le professeur K. Iga en 1977 et démontré par Soda et al deux ans après¹. Depuis lors, les technologies de fabrication et les performances des VCSELs sont toujours en continuel progrès. Cette géométrie de laser à cavité très courte, d'une épaisseur optique de quelques fractions demi-entières de la longueur d'onde, impose un fonctionnement monomode dans la direction longitudinale. L'obtention de structures performantes nécessite un contrôle fin de leur élaboration par épitaxie et des étapes technologiques subséquentes. Ces démonstrations sont généralement opérées sur les composants de la filière GaAs, composés d'un empilement de couches en alliages GaAlAs. Une première avancée majeure a consisté à introduire des puits quantiques dans la cavité optique avec la réalisation en 1989 du premier VCSEL à puits quantiques de Ga_{0,8}In_{0,2}As sur GaAs fonctionnant à température ambiante². Une deuxième innovation décisive, proposée en 1994, a consisté à insérer un diaphragme d'oxyde enterré (AlOx) dans l'empilement multicouche du VCSEL, au voisinage de la cavité, permettant de réaliser à la fois un confinement transverse électrique (des porteurs) et optique (des photons)³. Ce diaphragme est formé après l'épitaxie de la structure multicouche et formation de mesas délimitant les composants, par l'oxydation sélective et partielle d'une de leurs couches Al_xGa_{1-x}As, riche en Al (x>90%) enterrée. Cette technique (nommée dans la suite "technologie AlOx"), qui constitue le cœur de cette thèse, a mené à la production en grand volume et à la commercialisation des composants VCSELs à partir de 1996⁴. Grâce aux nombreux avantages qu'offrent ces sources laser VCSEL AlOx, tels qu'un rendement élevé, des puissances de seuil laser très faibles et l'accès à une émission purement monomode transverse, les industriels ont pu exploiter ces composants dans de nombreux secteurs applicatifs. Aujourd'hui, la technologie des semiconducteurs, dont celle

¹ H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, and Y. Suematsu, "GaInAsP/InP Surface Emitting Injection Lasers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 12, pp. 2329–2330, 1979.

² Y. H. Lee, J. L. Jewell, A. Scherer, S. L. McCall, J. P. Harbison, and L. T. Florez, "Room-temperature continuous wave vertical-cavity single-quantum-well microlaser diodes," *Electronics Letters*, vol. 25, no. 20, pp. 1377 – 1378, Sep. 1989.

³ D. L. Huffaker, D. G. Deppe, K. Kumar, and T. J. Rogers, "Native-oxide defined ring contact for low threshold vertical-cavity lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 1, pp. 97–99, Jul. 1994.

⁴ J. A. Tatum, A. Clark, J. K. Guenter, R. A. Hawthorne III, and R. H. Johnson, "Commercialization of Honeywell's VCSEL technology," 2000, pp. 2–13.

utilisée pour la fabrication des VCSELs, est parvenue à une grande maturité et une capacité élevée d'intégration, ce qui permet de les utiliser dans une large gamme d'applications : nous les retrouvons dans les systèmes de télécommunications, le stockage de données, les imprimantes, la télémétrie laser, l'analyse biomédicale, les capteurs, les lecteurs et souris sans fils, etc. Pour répondre aux besoins des domaines d'applications, de plus en plus ambitieux, et gagner de nouveaux domaines, les VCSELs continuent à évoluer. On note une tendance des recherches récentes à la miniaturisation des sources VCSELs et à la complexification de leurs architectures pour augmenter leur capacité d'intégration et incorporer de nouvelles fonctionnalités. Cela nécessite la maîtrise et l'adaptation des différentes étapes technologiques dont l'ingénierie du confinement électrique et optique exploitant la technologie AlOx, qui s'achemine vers un confinement dans les trois dimensions de l'espace.

La technologie AlOx joue donc un rôle majeur dans l'amélioration des performances des VCSELs et la proposition de nouvelles architectures pour ces composants. Elle peut potentiellement être élargie à d'autres composants innovants de la photonique, pour lesquels le faible indice de réfraction de l'AlOx ($n=1,6$) est valorisable :

- les guides d'ondes intégrant des couches AlOx ouvrent à la réalisation d'oscillateurs optiques intégrés⁵. Ici, afin de contrôler les propriétés optiques de ces guides et assurer leur tenue mécanique, la maîtrise de la cinétique d'oxydation et la connaissance détaillée des propriétés mécaniques des structures sont importantes.
- les lasers à cristaux photoniques, généralement constitués de membranes suspendues, pour lesquels l'utilisation d'une couche AlOx, en remplacement de l'air, serait une alternative intéressante afin d'améliorer les performances de ce nouveau type d'émetteurs laser. Les principaux avantages d'une structure à cristaux photoniques sur AlOx sont, d'une part, le fort confinement réalisé par l'AlOx, pratiquement équivalent à l'air ; et, d'autre part, l'apport d'une meilleure

⁵ E. Guillotel, M. Ravaro, F. Ghiglieno, M. Savanier, I. Favero, S. Ducci, and G. Leo, "GaAs/AlOx Nonlinear Waveguides for Infrared Tunable Generation," in *Advances in Optical and Photonic Devices*, K. Young, Ed. InTech, 2010.

robustesse et solidité pour le composant à cristaux photoniques, également bénéfique au niveau thermique⁶.

- Les réseaux de diffraction, éventuellement sub-longueur d'onde, peuvent être intégrés à des sources compactes comme les VCSELS, afin de former des éléments optiques très compacts et présentant un panel de fonctionnalités optiques très riche pour contrôler les propriétés du faisceau. Pour les mêmes raisons que celles décrites plus haut pour les cristaux photoniques, l'utilisation de couches AlOx pour soutenir ces réseaux de diffraction permet une intégration monolithique dans l'empilement VCSEL, avec un gain attendu sur les performances optiques, mécaniques et thermiques.

Dans ce contexte, le développement et l'optimisation du procédé de fabrication des VCSELS à diaphragme d'oxyde enterré sont menés au LAAS depuis les années 1990. La thèse de Moustapha Condé (2005-2008), précédant la mienne, a conduit à des avancées significatives sur la maîtrise du procédé de confinement par oxyde. Sur la base de ces travaux, j'ai conduit des études poussées en particulier sur des aspects critiques de l'oxydation sélective d'AlGaAs, comme l'incidence des contraintes mécaniques engendrées par l'oxyde, ou encore la réalisation de la reprise d'épitaxie sur les structures GaAs/AlGaAs contenant des îlots d'oxyde enterrés. Mes travaux de thèse présentés dans ce mémoire se déclinent en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, je présenterai le principe de fonctionnement du VCSEL, ainsi que celui du confinement optique et électrique transverse. Je rappellerai alors les différentes techniques de confinement existantes, et détaillerai plus spécifiquement la méthode de confinement par diaphragme d'oxyde enterré réalisé par oxydation sélective thermique humide de couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ riches en aluminium. Ensuite, je discuterai des mécanismes (thermodynamique et cinétique) impliqués dans le procédé d'oxydation, et décrirai le rôle des différents paramètres clés en m'appuyant sur les résultats de la littérature. Ce chapitre constituera une base solide pour situer le contexte de mon étude.

⁶ A. M. Yacomotti, F. Raineri, G. Vecchi, I. Sagnes, M. Strassner, L. Le Gratiet, R. Raj, and A. Levenson, "Ultra-fast nonlinear response around 1.5 μm in 2D AlGaAs/AlOx photonic crystal," *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 81, no. 2, pp. 333–336, 2005.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des contraintes mécaniques dans les structures GaAs/AlGaAs engendrées par le procédé d'oxydation. Cette étude a pour objectif d'affiner la compréhension des aspects cinétiques d'évaluer leur amplitude et distribution spatiale, qui joue un rôle sur la fiabilité des composants VCSELS. Dans cette étude nous avons couplé l'analyse par micro-photoluminescence de l'émission d'un puits quantique (placé au voisinage de l'oxyde) avec la simulation numérique sous COMSOL Multiphysics, pour évaluer les contraintes liées à la présence de l'oxyde enterré et déterminer leur évolution en fonction de la géométrie de la structure et l'avancement de l'oxydation.

Dans le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons une nouvelle approche de l'oxydation sélective humide ouvrant sur une ingénierie de la forme des zones oxydées. Notre but a été de développer une approche qui offre, par rapport au procédé standard, à la fois une capacité d'intégration accrue et une plus grande liberté de conception des composants, grâce à une modulation spatiale fine de l'indice de réfraction et des propriétés électriques. L'approche que nous avons adoptée est basée sur l'oxydation latérale d'une couche enterrée dans une structure GaAs/AlGaAs, par diffusion des espèces oxydantes à travers des trous submicroniques. Pour cette géométrie d'oxydation, la réalisation de motifs oxydés, dont la forme est définie par celle du réseau de nano-trous, laisse la surface quasi-plane, contrairement à la technologie standard dans laquelle l'oxydation latérale d'une couche enterrée est réalisée à partir de la tranche de la mesa préalablement réalisée pour définir le composant. Pour réaliser ce procédé, il s'agit d'être en mesure de désoxyder correctement la surface, puis d'effectuer une reprise d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) permettant de continuer l'empilement de la structure, et donc d'enterrer la couche structurée par oxydation. Nous montrerons les résultats prometteurs auxquels nous avons abouti sur ces deux étapes critiques, qui laissent envisager la réalisation de VCSELS de géométries innovantes, qui contiennent une structuration bidimensionnelle « à façon » dans un empilement épitaxié, et donc possèdent des propriétés originales pour les applications.

Chapitre I : Généralités

1.1 Un bref historique de l'oxydation sélective humide dans les hétérostructures GaAs/AlGaAs

L'oxydation sélective humide des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est une technique relativement récente. Elle a été découverte, par hasard, par Dellesasse et al[1] en 1990. Au cours de leurs études de stabilité à long terme des hétérostructures GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, et dans le but d'accélérer la dégradation des structures, ils ont utilisé une méthode classique (Frosch, 1955)[2] basée sur l'exposition de leurs échantillons à un flux de N_2 saturé en vapeur d'eau, sous une température de 400°C. Ils ont ainsi observé que les couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x > 0,7$) se corrodent en donnant lieu à un oxyde « dense, transparent, de haute qualité, et significativement différent des oxydes conventionnels obtenus par hydrolyse ». Suite à cette découverte, les recherches se sont multipliées, cet oxyde apparaissant comme un candidat potentiel qui pourrait jouer dans la technologie sur les matériaux III-V un rôle comparable à celui de la silice dans la technologie sur silicium. Ces travaux ont porté sur différents aspects de l'oxydation tels que la compréhension des mécanismes thermodynamiques, l'identification des réactions chimiques impliquées, l'étude et la modélisation de la cinétique et l'analyse de la microstructure de l'oxyde. Nous reviendrons sur ces aspects plus en détail dans la suite de ce chapitre. Ces études ont montré qu'il s'agit d'un oxyde d'aluminium non stœchiométrique (AlO_x) stable, robuste, possédant de bonnes propriétés diélectriques et un faible indice de réfraction.

Compte tenu de ses propriétés, cet oxyde a été largement mis à contribution dans un large panel d'applications en optoélectronique et en microélectronique. Sa haute qualité diélectrique a assuré un confinement électrique très efficace dans les VCSELs[3][4][5][6]. Son faible indice de réfraction a permis un confinement optique performant dans les VCSELs[7][8][9], la réalisation de miroirs de Bragg (GaAs/ AlO_x) à fort contraste d'indice[10], la fabrication de guides d'ondes biréfringents[11], et la production de microlentilles[12]. Il est également utilisé comme oxyde de grille dans les transistors à effet de champ MOSFET[13], dans les structures à cristaux photoniques[14] ou encore comme un moyen d'alignement des boîtes quantiques[15]. Nous pouvons alors saisir l'importance d'une

compréhension précise des différents processus mis en jeu lors de l'oxydation et l'intérêt d'une grande maîtrise du procédé de fabrication et des propriétés intrinsèques de l'oxyde.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les VCSELs dont la recherche des meilleures performances a conduit au développement de ce procédé. Ainsi, nous discutons des techniques alternatives qui ont été développées afin de réaliser le confinement dans les VCSELs et montrons que les VCSELs avec un diaphragme AlO_x s'avèrent les plus performants. Nous présentons ensuite l'état de l'art de l'oxydation humide sélective dans les hétérostructures $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, les mécanismes mis en jeu et les paramètres déterminants. Nous décrivons enfin les verrous technologiques à lever pour améliorer les performances des composants concernés et pour ouvrir à de nouvelles générations de composants.

1.2 Le confinement opto-électrique enterré dans les VCSELS

Le premier laser à base de semi-conducteurs (laser émettant par la tranche) a été réalisé en 1962[16][17]. Quinze ans plus tard, Iga[18] a présenté un nouveau concept de laser à semi-conducteurs caractérisé par sa cavité verticale et son émission par la surface VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser). Son idée a été concrétisée, un an après, en réalisant un laser à base de $\text{GaInAsP}/\text{InP}$, fonctionnant en régime pulsé à basse température (77K) avec un courant de seuil de 900 mA[19]. Les progrès extraordinaires réalisés au niveau de la maîtrise de l'épitaxie d'hétérostructures semiconductrices ont permis par la suite d'obtenir des composants à base de puits quantiques fonctionnant à température ambiante et ayant un courant de seuil d'environ 2 mA, dès 1989[20]. Puis, à partir de 1994, les recherches se sont focalisées sur le développement de VCSELs pompés électriquement et l'amélioration de leurs performances, notamment l'augmentation de leur rendement, la réduction du courant de seuil et l'obtention d'émission monomode transverse. L'insertion d'un diaphragme d'oxyde enterré près de la cavité optique[21] a révolutionné l'ingénierie du confinement dans les VCSELs en apportant des améliorations significatives aux performances de ces composants et facilitant ainsi leur commercialisation (à partir de 1996). Avant de discuter cette technique, nous allons d'abord présenter le principe des VCSELs, leurs principaux avantages et l'évolution de leurs domaines d'application.

1.2.1 La structure et le principe de fonctionnement du VCSEL

Un VCSEL standard à injection électrique (figure I.1) est constitué d'une zone active composée d'un matériau de fort indice. Elle contient des puits quantiques qui permettent de favoriser le recouvrement entre la zone de gain et le ventre du champ optique et, surtout, de tirer parti de leur forte efficacité d'émission (finesse, intensité), due à la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques. L'inversion de population, indispensable pour le processus d'amplification de la lumière, est maintenue grâce à l'injection de porteurs dans la zone active. C'est le pompage électrique. D'autre part, pour confiner dans la zone active les photons générés par recombinaison des porteurs injectés dans les puits quantiques, le système est placé dans une cavité résonnante appelée cavité de Fabry-Pérot. Dans le cas d'un VCSEL, cette cavité est verticale. Elle est réalisée grâce à deux miroirs de Bragg distribués (DBRs) obtenus par l'empilement de quelques dizaines de périodes de couches alternées de haut et bas indices. L'épaisseur de chaque couche est égale au quart de la longueur d'onde de résonance ce qui permet d'avoir des interférences constructives entre les réflexions successives aux différentes interfaces des couches constituant le miroir. Cette géométrie de DBR leur permet d'atteindre une réflectivité de l'ordre de 99,99% dans la région spectrale autour de la longueur d'onde de Bragg. Les photons effectuent de multiples allers-retours dans la cavité en traversant à chaque fois les puits quantiques pour amplifier l'émission. L'émission laser apparaît alors quand le gain du milieu amplificateur excède les pertes de la cavité. Le faisceau laser est émis verticalement. L'émission se produit à travers le miroir qui possède la réflectivité la plus faible. Dans ce but, la réflectivité des deux miroirs est ajustée finement en jouant sur le nombre de bi-couches les composants. En général, les VCSELs à puits quantiques GaAs-GaAlAs émettent par la surface tandis que les VCSELs à puits quantiques GaIn(N)As-GaAs ou à boîtes quantiques In(Ga)As, qui émettent à une longueur d'onde supérieure à celle du gap du GaAs, sont construits pour émettre vers la face arrière, ce qui permet de gérer plus efficacement la dissipation thermique.

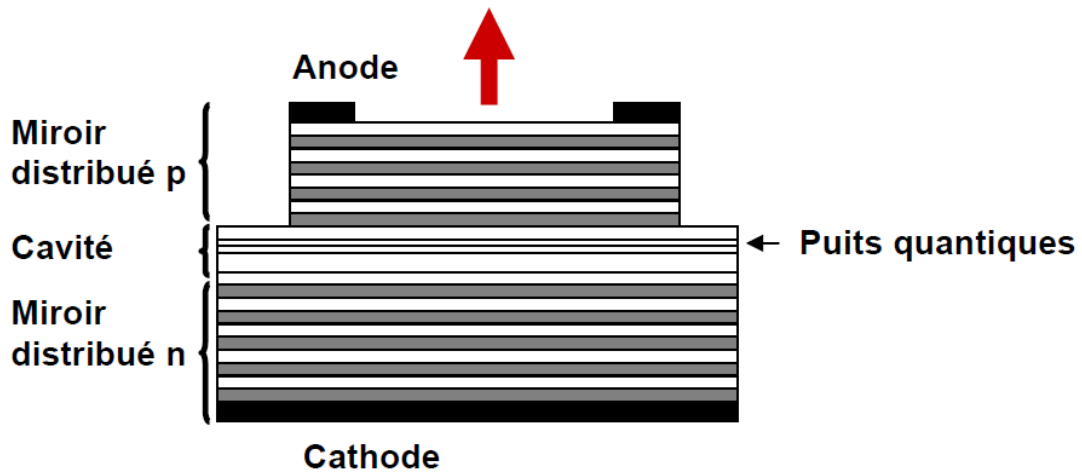


Figure I.1 : Schéma d'un VCSEL à injection électrique émettant par la face supérieure

Il est important de mentionner ici que la structure du VCSEL que nous venons de décrire représente la configuration la plus typique mais elle n'est pas unique : on peut citer à titre d'exemples :

- les VCSELs à réseau sub-longueur d'onde, proposition récente, qui permet de simplifier la structure épitaxiée (remplacement du DBR supérieur par trois couches épitaxiées) et qui ouvre à un contrôle de la polarisation [22].
- les VCSELs à cristaux photoniques qui améliorent les propriétés modales [23].
- les VECSELs dont l'utilisation d'un miroir externe à la structure épitaxiée confère à ces lasers une meilleure qualité de faisceau, ou encore la possibilité d'accorder l'émission en longueur d'onde en utilisant un miroir mobile [24].

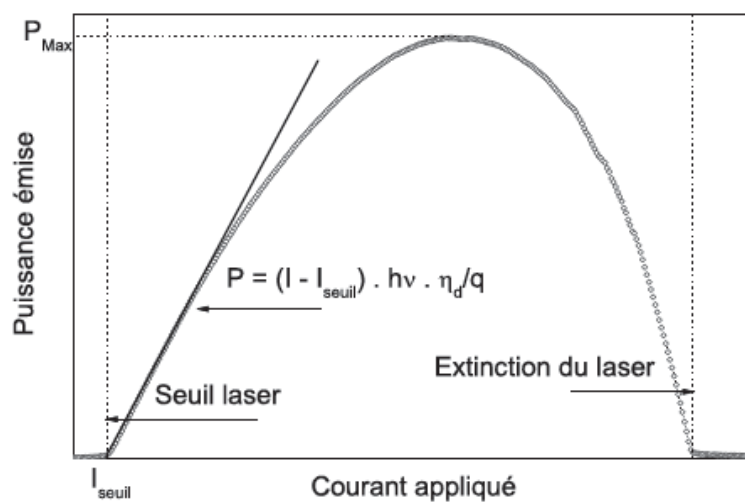


Figure I.2 : Courbe typique P(I) d'un VCSEL alimenté en continu

On distingue trois régimes de fonctionnement d'un VCSEL, identifiés par une évolution différente de sa puissance optique en fonction du courant injecté (figure I.2). D'abord, quand le courant injecté est au dessous du seuil I_{seuil} , la puissance émise par le composant est très faible (quelques μW). Les photons sont émis par recombinaison radiative spontanée des porteurs précédemment injectés par le signal de pompe. Il s'agit d'un régime d'électroluminescence. Ensuite, au-delà du courant de seuil, on observe l'effet laser qui est le régime de fonctionnement normal du composant. La pente de la droite est reliée aux pertes optiques via le rendement quantique différentiel η_d . Le comportement de la puissance émise par le VCSEL est décrit par l'équation suivante:

$$P = (I - I_{seuil}) \cdot h\nu \cdot \frac{\eta_d}{q} \quad (1.1)$$

Avec I est le courant injecté, h la constante de Planck, ν la fréquence du laser et q la charge élémentaire. η_d est le rapport entre les pertes de sortie et les pertes totales de la cavité. Enfin, une chute de la puissance optique est observée pour des courants plus élevés. Cette chute est associée au décalage spectral entre la résonance de la cavité et la courbe de gain par des effets thermiques comme la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température, la variation thermique des indices de réfraction et la modification des épaisseurs par dilatation thermique. Quand les échauffements sont très importants, ils entraînent l'extinction du laser (par suppression du gain). Cet effet est évitable grâce à l'utilisation d'une alimentation d'impulsions de courant de très faible durée, typiquement inférieure à $0,5\mu s$.

1.2.2 Les principaux avantages des VCSELS

Les avantages majeurs des VCSELS émanent de leur petite taille et de leur géométrie particulière. Comparé à une diode laser conventionnelle émettant par la tranche, un VCSEL présente une cavité verticale plus courte, qui donne la possibilité d'obtenir par construction un seul mode longitudinal. De même, cette structure plus compacte (faible dimension) permet de disposer d'un nombre de composants par plaquette beaucoup plus élevé. De plus, contrairement aux lasers émettant par la tranche, il est possible de tester les composants directement sur une plaquette entière sans avoir besoin de les cliver. Cela induit une baisse considérable du coût de production. Par ailleurs, l'émission par la surface d'un faisceau circulaire de faible divergence permet de réaliser facilement des matrices de

composants émettant en parallèle et facilite leur intégration dans les microsystèmes et leur couplage aux fibres optiques. Enfin, les VCSELs présentent des densités de seuil faibles ($<1\text{KA}/\text{cm}^2$) et des rendements élevés (50%). Leur faible courant de seuil permet en particulier d'obtenir des bandes passantes à forte modulation intrinsèque. Mais pour parvenir à l'obtention de ces propriétés, il a fallu réaliser un confinement latéral efficace, le confinement vertical étant naturellement assuré par les miroirs de Bragg. C'est ici qu'est intervenu le procédé d'oxydation AlOx , qui a conduit aux meilleures performances de composants comme nous allons le discuter au paragraphe suivant.

Les atouts nombreux et uniques que nous venons de présenter expliquent le nombre croissant d'applications qui utilisent les VCSELs dans des domaines aussi variés que les communications optiques [25] (réseaux métropolitains), l'analyse biomédicale[26], l'analyse spectroscopique de gaz[27][28][29], le stockage des données (CD, DVD) [30][31], et les périphériques informatiques (souris optiques, imprimantes laser) [32][33].

1.2.4 Les méthodes de confinement dans les VCSELs

L'objectif principal du confinement est l'obtention d'un recouvrement maximal entre les profils de la densité des porteurs et du mode optique dans la zone active. Cette condition est nécessaire à ces composants pour leur assurer un rendement optique élevé et une faible densité de courant au déclenchement laser (le seuil). Le confinement concerne à la fois les porteurs (électrique) et les photons (optique) et s'applique dans les deux directions : longitudinale et transverse.

- **Le confinement longitudinal**

La structure particulière du VCSEL facilite ce type de confinement. En effet, le confinement des photons dans la zone active est assuré grâce à la haute réflectivité des miroirs de Bragg qui entoure la cavité. Par ailleurs, la faible longueur de la cavité procure un comportement monomode dans le sens longitudinal. Les photons sont générés dans les puits quantiques. Ces derniers sont placés au milieu de la zone active pour obtenir un fort chevauchement entre le gain optique et le profil de l'intensité du mode.

- **Le confinement transverse**

Ce type de confinement peut être réalisé par différentes techniques.

La démarche utilisée initialement a consisté à réaliser un confinement latéral par implantation ionique [34] (figure I.3). L'implantation localisée de protons (la plus commune) ou d'autres d'espèces ioniques (O^+ , N^+ , F^+) permet de créer une zone périphérique isolante et par conséquent de focaliser les porteurs vers le centre de la zone active. Cette méthode présente le grand avantage de préserver la planéité de la structure, simplifiant la technologie de fabrication du laser et permettant d'obtenir une évacuation correcte de la chaleur. Elle est par ailleurs fiable et efficace pour confiner les porteurs [35]. Cependant, la géométrie de la zone implantée ne permet pas de contrôler la polarisation de la lumière et son confinement optique est très limité : les photons ne sont guidés que par le gain. En plus, à cause des défauts créés par implantation, même dans la zone active limitrophe, les pertes optiques par diffraction sont assez importantes.

La méthode développée par la suite a visé l'obtention d'un confinement optique. Elle est basée sur la gravure d'une mesa pour créer un guidage par l'indice, résultant de la différence d'indice entre l'air et la multicouche (zone active et miroir supérieur)[20][36] (figure I.4). La dimension latérale de la zone active est ainsi réduite à quelques micromètres, ce qui permet de réaliser des composants monomodes transverse [37]. Choquette et al [38] ont montré que la polarisation du faisceau laser émis dépend de la géométrie de la mesa. Depuis lors, le contrôle de la polarisation par la gravure d'une mesa asymétrique (elliptique) est devenue une technique assez commune dans la fabrication des VCSELS[39]. Cependant, cette méthode, contrairement à la précédente, ne permet pas de confiner les porteurs. Au contraire, elle entraîne la diminution de leur temps de vie par recombinaison en bord de mesa [40]. Cet effet peut être réduit par passivation de la surface [41]. Par ailleurs, la gravure génère souvent des défauts et des rugosités qui engendrent des pertes optiques supplémentaires par diffraction et diffusion[40][42]. Un autre inconvénient de cette méthode est l'échauffement excessif du composant : l'air, mauvais conducteur thermique, ne favorise pas l'évacuation de chaleur de la cavité. Cet effet diminue le rendement du composant en décalant le maximum de l'émission des puits et le pic de résonance de la cavité. Cependant, ce problème est évitable par encapsulation de la mesa avec un matériau de bonne conductivité thermique [43].

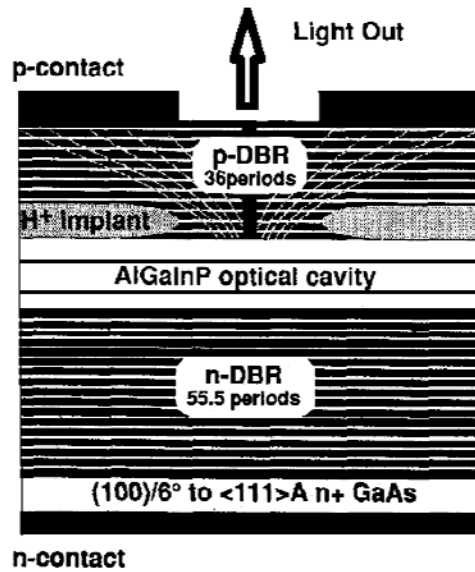


Figure I.3 : Confinement par implantation de protons [44]

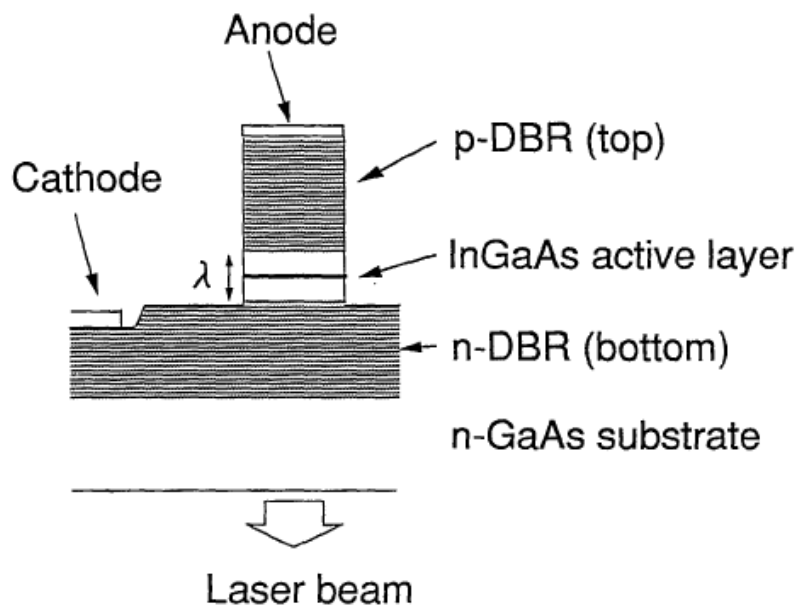


Figure I.4 : Confinement par guidage d'indice (gravure de mesa)[45]

Les deux autres techniques ont été proposées plus récemment. Elles sont dérivées de la précédente, utilisant aussi la formation d'une mesa pour réaliser le confinement par l'indice.

La première de ces méthodes de confinement est composée de deux étapes (figure I.5). D'abord, une mesa est gravée pour définir la zone active. Ensuite, une reprise de croissance par épitaxie par jet moléculaire[46] ou par épitaxie métallo-organique en phase vapeur[47] permet de combler les zones gravées par un autre matériau ayant une énergie de

gap plus élevée (par exemple, AlGaAs dans le cas d'une structure GaAs/AlGaAs). La couche déposée contribue à la fois au confinement optique et électrique grâce respectivement à son indice de réfraction plus faible et son énergie de gap plus élevée. Des VCSELS monomodes ont été réalisés à l'aide de cette méthode[47] qui permet en plus de réaliser la passivation de la surface latérale de la cavité et la restauration de la dissipation thermique. En revanche, le procédé de cette technique est contraignant : il nécessite un nettoyage spécifique (melt-back cleaning) ou/et l'évitement de toute exposition à l'air (gravure in-situ dans la chambre d'épitaxie).

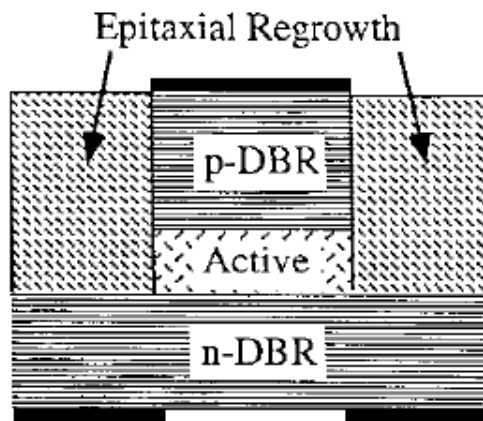


Figure I.5 : Confinement par hétérostructure enterrée [48]

La seconde approche a été développée et brevetée par Deppe en 2005[49]. Elle est basée sur la définition (par lithographie et gravure), au-dessus de la zone active, d'une mesa sur laquelle est réalisé le miroir supérieur (figure I.6) par reprise d'épitaxie. Cette structure permet à la fois un confinement du mode optique par modification des phases (phase shifting) et un confinement électrique par ancrage (pinning) sélectif du niveau de Fermi. Grâce à cette technique, une amélioration des caractéristiques du composant (rendement, courant de seuil) a été observée. De même, la configuration quasi-planaire obtenue facilite la dissipation thermique. L'inconvénient de cette technique réside dans la complexité et le coût élevé de son procédé de fabrication.

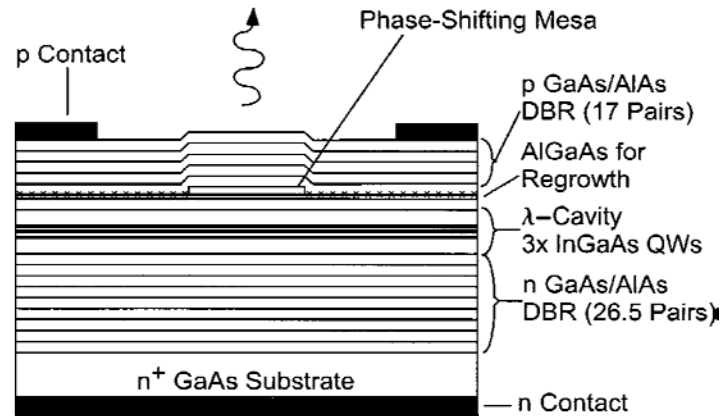


Figure I.6 : Confinement par ancrage sélectif du niveau de Fermi [50]

La dernière technique est la plus couramment employée et la plus efficace : c'est le confinement opto-électrique par diaphragme d'oxyde enterré. Il s'agit de l'oxydation humide sélective d'une couche de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ à forte teneur en aluminium ($>0,9$) placée à proximité de la zone active (figure I.7). L'accès des espèces oxydantes à cette couche est obtenu à partir des flancs verticaux d'une mesa dans la structure. Ainsi, ces espèces s'adsorbent sur la tranche de la couche et l'oxydation progresse à partir de cette surface vers le centre de la mesa, par diffusion. A la fin, on obtient un diaphragme d'oxyde enterré entourant une zone centrale non oxydée dont le diamètre est défini par la durée de l'oxydation. L'oxyde étant isolant, les porteurs sont guidés vers le centre du composant, puis verticalement à travers la partie non oxydée jusqu'à la zone active. De même, la différence d'indice effectif entre le centre du composant ($n=3-3,5$) et le diaphragme d'oxyde ($n=1,6$) forme un guide d'onde qui confine les photons émis au centre du composant. Les résultats obtenus par cette technique (courant de seuil, rendement, contrôle de la polarisation, VCSELs monomodes) sont les plus performants de toutes les méthodes décrites.

Après avoir présenté les mécanismes de l'oxydation, nous décrivons les aboutissements de cette technique dans le cas du confinement opto-électrique dans les VCSELs et concluons sur les verrous à relever pour obtenir des composants plus performants et plus adaptés aux attentes des secteurs d'application de plus en plus variés et exigeants.

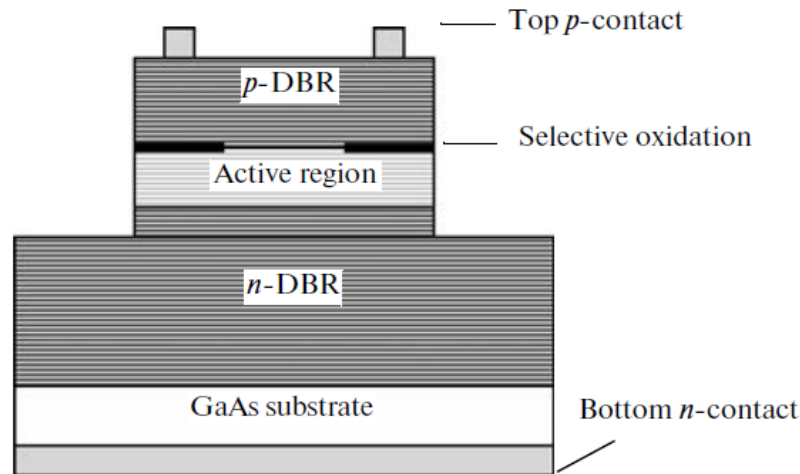


Figure I.7 : Confinement par diaphragme d'oxyde enterré (AlOx) [51]

1.2.5 Le confinement par diaphragme d'oxyde enterré dans les VCSELs

A peine quelques mois après sa découverte, l'oxydation humide sélective des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ était déjà intégrée dans le procédé de fabrication des diodes laser émettant par la tranche [52]. Quatre ans après, Huffaker et al l'ont introduit dans le confinement dans les VCSELs. Dès sa première apparition, le confinement par un diaphragme d'oxyde natif enterré a montré des qualités très prometteuses avec un courant de seuil de $225 \mu\text{A}$, très proche du record de $190 \mu\text{A}$ obtenu, à l'époque, par Takahiro et al [45]. Une année après, grâce à cette technique, Yang et al ont réussi à réaliser un VCSEL avec un courant de seuil de seulement $8,7 \mu\text{A}$ [10]. Depuis, le confinement par diaphragme d'oxyde enterré a devancé toutes les autres méthodes grâce à son double confinement électrique et optique [3], la simplicité de son procédé, son rôle dans la diminution du courant de seuil ($<50 \mu\text{A}$), l'augmentation du rendement différentiel du composant (environ 60%) [53][54], et la réalisation de VCSELs monomodes (transverse) avec des courants de fonctionnement et des puissances de sortie assez élevés [8][55][56]. En plus, grâce aux recherches réalisées ces dernières années, certaines limites de la technique ont été dépassées comme le problème du contrôle de la polarisation de la lumière qui a été résolu par la gravure d'une grille diélectrique (réseau périodique linéaire) au dessus du miroir de Bragg supérieur [57][58][70], ce qui permet de casser la symétrie de la structure. De même, la dissipation thermique, l'un des points faibles de la technique, a été améliorée grâce à l'utilisation d'un dissipateur de chaleur métallique [59][60][61]. D'autres études récentes ont

associé le confinement par diaphragme d'oxyde et le confinement par implantation de protons pour tirer profit de leurs avantages combinés[62][63].

Compte tenu de leur implication dans un large volet d'applications, un effort important a été consenti pour maîtriser ce procédé, comprendre les mécanismes qui interviennent et les paramètres qui les influencent. Nous allons présenter l'état des connaissances dans le paragraphe suivant.

1.3 Les mécanismes de l'oxydation

1.3.1 Le principe

L'oxydation des couches $Al_xGa_{1-x}As$ enterrées est une oxydation thermique (à 380-500°C), humide (sous flux saturé en vapeur d'eau), sélective (teneur en aluminium $x > 0,8$). Elle est réalisée après la gravure, par voie sèche ou humide, d'une mesa pour ouvrir un accès à la surface latérale de la couche à oxyder. Les espèces oxydantes diffusent latéralement à partir de cette surface vers le centre de la mesa, donnant lieu à un oxyde d'aluminium stable, de hautes qualités diélectriques et ayant un faible indice de réfraction (1,6). La composition chimique et la microstructure de cet oxyde ont été l'objet de plusieurs travaux de la littérature.

1.3.2 La stabilité thermodynamique des phases et la microstructure de l'oxyde

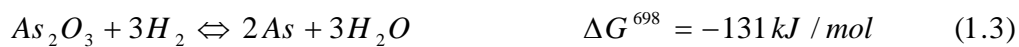
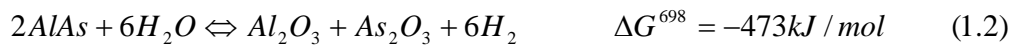
En se basant sur les diagrammes de phases et les résultats obtenus par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS), Sugg et al[64][65], ont présenté plusieurs composés chimiques et phases envisageables d'être les produits (stables ou intermédiaires) de la transformation de phase de AIs sous les conditions décrites précédemment :

- ❖ Des oxydes d'aluminium : les alumines Al_2O_3 γ , η , δ , χ .
- ❖ Des hydroxydes d'aluminium : la Dispore (α - $AlO(OH)$), la Boehmite (γ - $AlO(OH)$).
- ❖ Des espèces volatiles : As, AsH_3 .

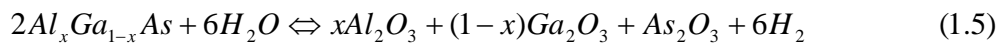
Les premières études par microscopie électronique en transmission (TEM)[65] ont montré qu'il s'agit d'un oxyde essentiellement amorphe avec des granules cristallins de faible taille (quelques nm). Leur présence a été reliée à l'irradiation de l'oxyde par le faisceau

d'électrons lors de l'observation. La stabilité de l'oxyde a été associée à la formation de phases stables (Al_2O_3 , $AlO(OH)$) contrairement aux oxydes conventionnels élaborés par hydrolyse qui sont principalement composés de Gibbsite $Al(OH)_3$.

Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel de l'oxydation, Ashby et al[66][67] ont utilisé la spectroscopie Raman qui leur a permis de vérifier la formation des espèces suivantes : Al_2O_3 , As_2O_3 , et As. Pour expliquer leur formation, ils ont suggéré les réactions suivantes (en accord avec les critères de la thermodynamique):



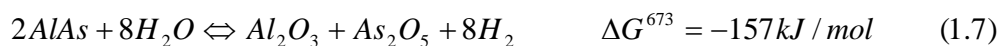
Dans le cas de l'oxydation d'une couche contenant une faible teneur en gallium $Al_xGa_{1-x}As$ ($x > 0,9$), l'équation (1.5) se transforme en :



En étudiant l'évolution de la composition de l'oxyde d'une couche d' $Al_xGa_{1-x}As$ en fonction du temps d'oxydation, Ashby et al^[68] ont constaté la formation de précipités amorphes d'arsenic (As) vers ses interfaces avec le GaAs. Cet arsenic résiduel résulte de l'équation suivante :



Ils ont montré qu'une grande teneur en arsenic résiduel dans la couche oxydée entraîne des effets néfastes sur les propriétés diélectriques de l'oxyde. Elle peut accroître le courant de fuite de deux ordres de grandeur, et augmenter la constante diélectrique de l'oxyde jusqu'à 30%. Le problème de l'arsenic résiduel a été étudié plus en détail par Cheong et al^[69]. Leurs résultats d'analyse en EXAFS et XANES ont prouvé que l'arsenic résiduel dans une couche $Al_{0.96}Ga_{0.04}As$ est distribué entre As^{3+} (~80%) et As^{5+} (~20%) occupant des sites similaires à ceux de As_2O_3 et As_2O_5 . Ces résultats sont cohérents avec la thermodynamique. Ces oxydes sont produits respectivement par les réactions (1.2) et (1.7) :



Si les données thermodynamiques et les techniques spectroscopiques (SIMS, Raman, XAFS, XANES) ont considérablement participé à l'analyse de la composition de l'oxyde et sa microstructure, la microscopie électronique en transmission (TEM) a été la technique qui a fourni le plus d'information sur la microstructure de l'oxyde. En effet, la diffraction des électrons par TEM a montré la formation d'un oxyde cristallin de structure cubique et groupe d'espace $Fd-3m$. Guha et al^[70] ont mesuré un paramètre de maille de 7,87 Å. Ces caractéristiques coïncident avec celle de l'alumine $\gamma-Al_2O_3$ ($a=7,9$ Å). D'autre part, ils ont observé une interface poreuse et de faible adhérence. Cette dégradation de la qualité de l'interface a été reliée aux contraintes mécaniques engendrées par l'oxydation. Quant aux observations de Twesten et al^[71] par TEM en champ sombre, elles ont montré un oxyde amorphe contenant des cristallites fines (4-13 nm) d'alumine $\gamma-Al_2O_3$. Une couche d'oxyde amorphe d'environ 17 nm d'épaisseur a été observée à l'interface oxyde/semiconducteur. L'existence de cette couche indique la formation d'un produit de réaction intermédiaire (hydroxyde d'aluminium) avant la transformation de la couche en $\gamma-Al_2O_3$ poly-cristalline. Deux études plus récentes réalisées par Li et al, en 2005^[72] et en 2007^[73], ont combiné la microscopie électronique en transmission et la spectroscopie Raman. Elles ont confirmé les résultats précédents obtenus par Twesten. Elles ont aussi expliqué les contraintes mécaniques évoquées par Guha, par la forte présence de l'arsenic résiduel dans le cas des oxydations de courte durée (10-20 min), et par la contraction (4-10% en épaisseur) des couches oxydées dans le cas d'oxydations plus longues (50 min). En 2010, une dernière investigation de la microstructure de l'oxyde par TEM^[74] s'est focalisée sur la qualité des interfaces oxyde/GaAs, un facteur très important dans l'étude des pertes optiques. Elle a reconfirmé les résultats présentés par Twesten (grains $\gamma-Al_2O_3$ cristallins dans une matrice amorphe), et elle a révélé une augmentation de 43% de la rugosité des interfaces après l'oxydation.

Pour conclure, l'oxyde AlO_x est un oxyde d'aluminium principalement amorphe, poreux, stable, avec de faibles quantités (variables) d'alumine cristalline $\gamma-Al_2O_3$, d'hydroxyde d'aluminium $AlO(OH)$, d'oxydes d'arsenic (As_2O_3 , As_2O_5), d'oxyde de gallium ($\beta-Ga_2O_3$), et d'arsenic résiduel. La microstructure et la composition de l'oxyde dépendent des

propriétés intrinsèques des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ à oxyder (composition, épaisseur, défauts), de leurs méthodes d'épithaxie (MBE, MOVPE), et surtout des conditions expérimentales de l'oxydation (température, pression, flux, durée).

1.4 La cinétique

Pour obtenir un confinement opto-électrique efficace dans les VCSELs, il est important de bien maîtriser la taille et la forme du diaphragme d'oxyde enterré. L'amélioration du procédé d'oxydation des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x > 0,9$) enterrées est basée sur la stabilité et le contrôle précis de plusieurs paramètres jouant sur la cinétique d'oxydation. Certains d'entre eux sont intrinsèques de la structure à oxyder comme la teneur en aluminium, le dopage, l'épaisseur de la couche, l'orientation cristallographique, et la technique de croissance (EJM ou EPVOM). D'autres sont liés aux conditions expérimentales de l'oxydation telle que la durée, la température d'oxydation et les flux des gaz. Dans la littérature, plusieurs recherches se sont intéressées à l'étude de l'influence de ces différents paramètres. Les résultats de ces études sont résumés dans le paragraphe suivant.

1.4.1 Les paramètres clés de la cinétique

- **La durée d'oxydation : modèle de Deal-Grove**

Pour formaliser l'évolution de l'oxydation en fonction de sa durée, Ochiai[27] a adopté en 1996 un modèle phénoménologique développé par Deal et Grove[75] pour décrire la cinétique de l'oxydation thermique du silicium. Il suppose que le temps total pour l'oxydation d'une épaisseur x_0 est la somme du temps nécessaire pour la diffusion des espèces oxydantes à travers l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/semiconducteur et le temps demandé pour que ces espèces réagissent à l'interface :

$$t_{ox}(x_0) = t_{dif}(x_0) + t_{reac}(x_0) \quad (1.8)$$

$$t_{ox}(x_0) = \frac{x_0^2}{B} + \frac{x_0}{B/A} \quad (1.9)$$

B est un paramètre proportionnel au coefficient de diffusion D de la vapeur d'eau à travers l'oxyde, et B/A est une fonction de la constante de réaction k et du coefficient de transfert h de la vapeur à la surface de l'oxyde. Par conséquent, une progression linéaire indique que le procédé d'oxydation est limité par la réaction. Tandis qu'une cinétique parabolique (plus rare) montre qu'il s'agit d'un régime limité par la diffusion. Ce dernier est souvent observé dans le cas des oxydations à hautes températures et de longues durées de couches de forte teneur en aluminium. Nous détaillons ces effets dans la suite.

- **La température**

D'un point de vue macroscopique, la vitesse de progression de l'oxyde thermique augmente bien entendu en fonction de la température. Il a été vérifié dans la littérature que les paramètres A et B/A dépendent de la température d'oxydation selon une loi d'Arrhenius :

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{E_a^B}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

$$\frac{B}{A} = \frac{B_0}{A_0} \exp\left(-\frac{E_a^{B/A}}{K_B T}\right) \quad (1.11)$$

E_a^B et $E_a^{B/A}$ sont les énergies d'activation du processus (diffusion et réaction), T est la température d'oxydation, et K_B est la constante de Boltzmann.

Cependant, d'un point de vue microscopique, le rôle de la température est plus compliqué. En effet, comme décrit précédemment, l'oxyde est composé d'un mélange de phases d'oxydes différents. Comme l'enthalpie standard de réaction dépend de la température (loi de Kirchhoff), une variation de température est donc capable de favoriser la formation d'une phase (plus ou moins dense) par rapport à une autre. Ceci affectera à son tour la cinétique d'oxydation. Aux hautes températures, les données de la thermodynamique montrent que la formation de l'oxyde d'arsenic As_2O_3 est plus favorable que sa décomposition en espèces volatiles (As, AsH_3). Cet oxyde forme alors une couche dense qui inhibe la diffusion des espèces oxydantes vers l'interface oxyde/semiconducteur et la diffusion des produits volatils dans l'autre sens. Cet effet a été démontré. Il dépend également de la teneur en aluminium. Dans le cas de couches AIAs, le passage d'une

progression linéaire à une progression parabolique se déroule entre 350°C et 375°C[76]. Dans le cas de couches $Al_xGa_{1-x}As$ de forte teneur en aluminium ($x \geq 0,98$) oxydées, une progression parabolique à été seulement observée à 440°C[67].

- **La teneur en aluminium**

La teneur en aluminium est le principal facteur de la sélectivité de la réaction chimique. La vitesse d'oxydation dépend fortement de ce paramètre. D'après Ku et al[77], une fluctuation de $\pm 0,5\%$ sur la composition de l'alliage $Al_{0,98}Ga_{0,02}As$ provoque une erreur de 40% au bout d'une longueur d'oxydation de 17,5 μm . Ceci est expliqué par une forte baisse de l'énergie d'activation en fonction de la teneur d'aluminium. Elle passe de 1,84 eV pour $Al_{0,92}Ga_{0,08}As$ à 1,25 eV dans le cas de $AlAs$ [78]. D'autre part, de la même manière que la température, la teneur en aluminium affecte les enthalpies standards des réactions faisant intervenir l'aluminium ce qui favorise certaines réactions par rapport à d'autres. La composition chimique de l'oxyde dépend ainsi de la teneur en aluminium. Ashby et al[67] ont observé qu'à haute température, un fort pourcentage d'aluminium favorise la formation d'une couche dense d'oxyde As_2O_3 vers l'interface oxyde/semiconducteur. Par conséquent, le basculement (en fonction de la température) d'une cinétique linéaire à une cinétique parabolique dépend aussi de la teneur en aluminium. En outre, Choquette et al[79] ont montré qu'une forte concentration en aluminium favorise l'anisotropie de la vitesse d'oxydation. Pour comprendre cet effet, il faut d'abord mettre en évidence l'origine de cette anisotropie selon l'orientation cristallographique.

- **L'orientation cristallographique**

La vitesse d'oxydation dépend légèrement de l'orientation cristallographique [21]. Cette anisotropie a été associée à la différence de réactivité selon les plans cristallographiques. En effet, l'énergie d'activation du processus d'oxydation varie en fonction de la somme des énergies de liaisons covalentes à rompre par atome. Cette somme dépend de l'environnement de l'atome c'est-à-dire de la symétrie du cristal. Les résultats d'Ohachi et son équipe[80][81] montrent que l'oxydation est plus rapide selon les directions à terminaison (de surface) métallique. En particulier, dans le cas de structures sur GaAs (100) telles que celles étudiées dans le cadre de cette thèse, l'oxydation est plus rapide est observée selon les directions $\langle 100 \rangle$ par rapport aux axes $\langle 110 \rangle$ (figure I.8). Il est important

de mentionner que cette anisotropie augmente en fonction de la température[80] mais aussi de la teneur en aluminium. Il est en effet possible d'éviter cet effet par modification de l'environnement atomique en incorporant 8% de gallium dans la couche à oxyder[78]. Dans le cas des VCSELs, Il est important de contrôler cette anisotropie qui joue un rôle sur la polarisation de la lumière[82].

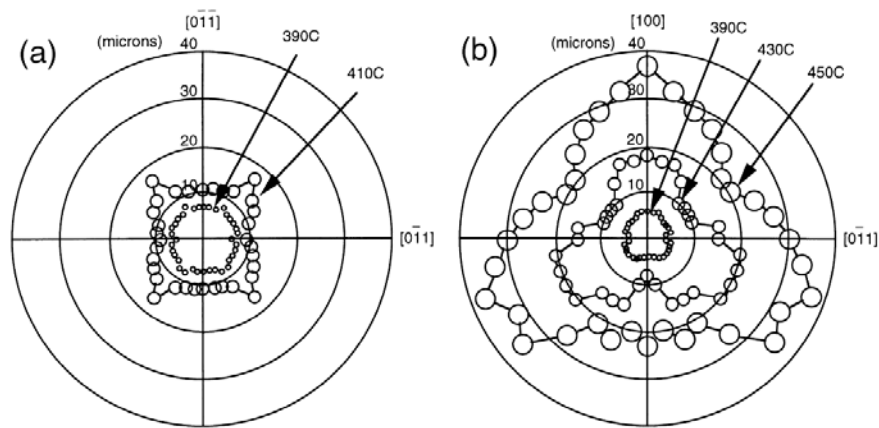


Figure I.8 : Courbes polaires représentant la profondeur de l'oxydation de couches enterrées d'AlAs selon différentes directions cristallographiques dans des structures épitaxiées sur GaAs (a) (100), (b) (110)[80].

- **La forme de la mesa**

Appelé aussi l'effet 2D (3D dans des études les plus récentes), cet effet a été déjà observé pour l'oxydation thermique du silicium[83]. La vitesse d'oxydation dépend de la géométrie de la mesa (convexe, concave, plate). Le modèle de Deal Grove (modèle 1D) n'explique pas ce phénomène. Wolters l'a associé aux variations des contraintes mécaniques liées au changement du volume de la couche pendant l'oxydation (expansion dans le cas du silicium, contraction dans le cas de AlAs). Ces contraintes dépendent du degré de liberté du volume déformé. Pour un volume donné, l'aire des contours libres (surface) et enterrées (interfaces oxyde/semiconducteur) qui le délimitent dépend de leur géométrie. D'où l'influence (indirecte) de la géométrie sur la cinétique d'oxydation.

- **Le type du dopage**

Cet effet a été constaté par Kish et al [84]. Ils ont montré que le type du dopage affecte la cinétique d'oxydation quelle que soit la température. Ils ont observé que la vitesse d'oxydation d'une couche $Al_{0,6}Ga_{0,4}As$ dopée P est plus élevée que celle d'une couche dopée

N, et ce pour différents types de dopants (C, Si, Mg, Se), durées (30-75 min) et températures (425-525°C) d'oxydation. Toutefois, en se basant sur des analyses par SIMS et par TEM, ils ont montré que la composition et la microstructure des oxydes formés sont indépendantes du type de dopage. Ils ont donc conclu que la variation de la vitesse d'oxydation est due à la différence de la position du niveau de Fermi dans les deux cas. Celui-ci s'aligne avec celui du semiconducteur et crée une barrière de potentiel pour les espèces oxydantes.

Bien que Kish et al aient rejeté l'influence de la nature des dopants, ce sujet n'a pas encore livré tous ses secrets. En effet, Lee et al[38] ont observé une corrélation entre la nature des dopants et la vitesse d'oxydation dans des superréseaux à forte teneur en aluminium alors que cette dépendance n'a pas été observée dans le cas de couches d'alliages standards, étudiées par Maranowski et al[85].

- **L'épaisseur de la couche et son environnement au sein de l'hétéro-structure**

L'influence de l'environnement de la couche sur la vitesse d'oxydation a été mise en évidence par Kim et al[86]. En étudiant l'effet des interfaces GaAs/Al_xGa_{1-x}As sur l'oxydation, ils ont observé que l'introduction d'une couche fine de 10 nm de Al_{0,72}Ga_{0,28}As aux niveau des interfaces AlAs/GaAs entraîne une diminution de la vitesse d'oxydation de la couche AlAs. Cette baisse a été expliquée par la réduction des contraintes mécaniques induites par l'oxydation (facteur promoteur de l'oxydation). De même, ils ont constaté une diminution rapide de la vitesse d'oxydation latérale avec celle de l'épaisseur de la couche (≤ 80 nm), allant jusqu'au blocage total de l'oxydation pour une épaisseur de 11 nm. Yoshikawa et al[87] ont expliqué ce phénomène par le développement de contraintes mécaniques liées au changement de volume de la couche lors de l'oxydation. Ces contraintes exercent une force négative sur le processus de diffusion. Une deuxième interprétation rigoureuse de ce phénomène a été apportée par Naone et Coldren[88]. En effet, les observations en microscopie électronique en transmission (TEM) ont montré que le front d'oxydation présente une courbure dont le rayon dépend de l'épaisseur de la couche. D'après l'effet Gibbs-Thomson, une pression qui s'oppose à l'avancement de l'oxyde au niveau des interfaces est à l'origine de cette courbure. Plus la couche à oxyder est fine, plus cet effet d'interface est important. Par conséquent, un terme inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche est rajouté à l'énergie d'activation du processus d'oxydation.

Les deux explications précédentes sont raisonnées et cohérentes. L'interprétation de Naone et Coldren associe le ralentissement de l'oxydation à « une pression » au niveau des interfaces qui inhibe la réaction chimique en augmentant son énergie d'activation. Si on se réfère au modèle de Deal-Grove qui suppose que la réaction chimique est un mécanisme du 1^{er} ordre, ceci amène donc à une cinétique linéaire (car limitée par la réaction). Tandis que l'interprétation de Yoshikawa suppose que cette baisse de vitesse est due aux contraintes mécaniques (induites par le changement de volume de la couche) qui génèrent « une force négative » qui s'oppose à la diffusion. Toujours selon Deal-Grove, il en résulte une cinétique parabolique. En observant la progression de l'oxyde en fonction du temps (voir figure I.9), nous constatons une combinaison des deux régimes. Le mécanisme qui limite la vitesse d'oxydation semble en effet agir à la fois sur le processus de la réaction chimique et sur la diffusion. Nous pouvons en déduire que les deux interprétations sont pertinentes et que les deux mécanismes proposés par ces auteurs jouent un rôle complémentaire dans le procédé d'oxydation.

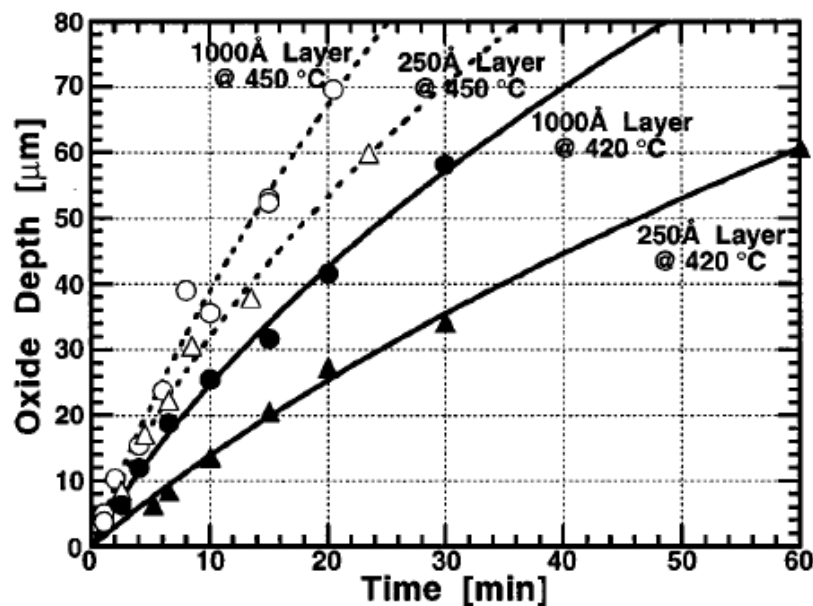


Figure I.9 : Courbes représentant l'avancement de l'oxydation en fonction de la durée de l'oxydation pour deux épaisseurs de couches et deux températures différentes[88].

- **Le type de structure à oxyder**

Une différence de vitesse d'oxydation entre les couches homogènes AlGaAs et les super-réseaux de compositions équivalentes a été constatée. Elle est expliquée, selon Todt et al[89], par la présence de traces (multicanaux) de la structure du super-réseau dans la

couche oxydée : ces canaux pourraient être des chemins préférentiels facilitant la diffusion des espèces oxydantes et l'évacuation des produits volatils de la réaction. L'utilisation des super-réseaux (à la place des couches homogènes) est alors recommandée pour un contrôle plus précis de la composition, une oxydation plus rapide et plus reproductible, et une meilleure tenue mécanique et stabilité thermique de l'oxyde[90]. De même, Suarez et al[90] ont montré que, contrairement aux couches $Al_xGa_{1-x}As$ standards, la vitesse d'oxydation de super-réseaux $Al_xGa_{1-x}As$ ($0,95 \leq x \leq 1$) d'épaisseur variant entre 20 et 50 nm ne dépend pas de l'épaisseur de la couche quelles que soient la température d'oxydation et la composition de la couche.

- **La technique de croissance de la structure (EJM ou EPVOM)**

En comparant les vitesses d'oxydation de deux échantillons ayant la même structure GaAs/AlAs mais élaborés par deux techniques de croissance différentes (EJM et EPVOM), Le Dû et al[91] ont observé que la vitesse d'oxydation de l'échantillon élaboré par EPVOM est deux fois plus élevée que celle de l'échantillon réalisé par EJM. Cette différence de vitesse a été attribuée à l'effet de l'hydrogène résiduel dans la couche AlAs déposée par EPVOM. En effet, l'hydrogène résiduel joue un rôle important dans l'évacuation de l'arsenic, pendant l'oxydation, sous forme d'arsine AsH_3 .

- **Les conditions expérimentales dans le four d'oxydation**

La variation de la vitesse d'oxydation en fonction des conditions dans le four (débit du gaz porteur, débit d'eau, pression dans le four) a été étudiée dans le cadre de la thèse de Moustapha Condé soutenue en 2008 au LAAS. Nous avons complété ces informations en étudiant l'évolution de la vitesse en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau, un paramètre important dont la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation dépend directement. En plus, cette évolution permettra de vérifier l'ordre de la réaction, supposé égal à 1 d'après le modèle de Deal-Grove. Nous étudierons l'effet de ce paramètre au chapitre suivant.

1.4.2 Les limites du modèle de Deal-Grove

Le modèle de Deal-Grove est un modèle simple et efficace pour représenter la cinétique de l'oxydation humide latérale des structures GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ en 1D. En revanche,

ce modèle est limité. D'une part, il suppose que l'oxydation est une réaction de premier ordre ce qui n'est pas forcément le cas. D'autre part, il s'agit d'un modèle 1D. Il ne permet d'expliquer, d'une manière explicite, les effets de certains facteurs importants comme la géométrie de la mesa à oxyder, les effets des interfaces, l'orientation cristallographique et l'épaisseur de la couche à oxyder. Il n'explique pas non plus la dépendance de la cinétique des contraintes mécaniques dans la structure. D'autres modèles dérivés du Modèle de Deal-Grove ont été développés pour formuler la dépendance de la cinétique d'oxydation de ces paramètres. Pour expliciter l'effet de l'épaisseur de la couche à oxyder, Naone et Colden [88] ont exprimé la constante de réaction et le coefficient de diffusion en fonction de l'épaisseur de la couche Θ :

$$k = k_0(\theta) \exp\left(-\frac{E_\infty + \frac{2\Delta\gamma_{GaAs} V_{ox}}{\theta}}{K_B T}\right) \quad (1.12)$$

E_∞ est la barrière d'énergie associée à la formation d'un front d'oxydation droit, γ_{GaAs} est l'énergie de surface, et V_{ox} est le volume molaire de l'oxyde à l'interface.

En outre, pour démontrer l'effet d'une géométrie cylindrique (de la mesa à oxyder) sur la vitesse d'oxydation, Koley et al ont développé une extension du modèle de Deal-Grove en coordonnées cylindriques (1D), où la vitesse d'oxydation dépend à la fois de la taille de la mesa et du rayon de la zone oxydée. L'épaisseur de l'oxyde noté x est donnée par la relation suivante :

$$Bt = x^2/2 + (A + R_0)x + 2D/h \left(x - x^2/R_0 \right) + (R_0 - x)^2 \ln\left(1 - x/R_0\right) \quad (1.13)$$

Avec R_0 est le rayon de la mesa, A et B deux fonctions qui dépendent de la constante de réaction k , le coefficient de diffusion D , h le coefficient de transport de gaz à la surface de la mesa, c^* la concentration des espèces oxydantes à l'équilibre, et N la concentration en molécules d'oxydants :

$$A = 2D \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad (1.14)$$

$$B = \frac{2DC^*}{N} \quad (1.15)$$

Nous pouvons vérifier que quand R_0 tend vers l'infini ($x \ll R_0$ et $\ln(1-x/R_0) \approx -x/R_0$), ce qui correspond à une géométrie plane, on retrouve la forme de l'équation (7) du modèle de Deal-Grove. Koley et al[92] ont confirmé leur modèle par étude expérimentale dont les résultats sont conformes aux prédictions de la théorie.

Une année plus tard, la même équipe a proposé un deuxième modèle traitant la cinétique d'oxydation en 2D (en coordonnées cartésiennes)[93]. Les calculs présentés sont très sophistiqués. Grâce à cette étude, ils ont mis en évidence, expérimentalement et par le calcul, la dépendance de la vitesse d'oxydation à l'épaisseur de la couche oxydée. Ce travail présente un excellent accord entre la théorie et les résultats expérimentaux.

Une troisième extension du modèle de Deal-Grove a été effectuée par Osinski et al[94]. Il s'agit d'un modèle théorique qui tient compte, à la fois, des effets de la température, l'épaisseur de la couche, et la géométrie de la mesa (cylindrique). En revanche, les valeurs des variables présentées dans le modèle (à 350°C ; $h=791 \mu\text{m}/\text{min}$; $k=1994 \mu\text{m}/\text{min}$; $D=1110 \mu\text{m}^2/\text{min}$) semblent déraisonnables et trop élevées par rapport à celles rapportées dans la littérature :

- ❖ Suarez [95] : à 400°C ; $h=3,5-10 \mu\text{m}/\text{min}$; $k=3,2 \mu\text{m}/\text{min}$; $D=180 \mu\text{m}^2/\text{min}$.
- ❖ Alonzo [96] : à 425°C ; $k=3,9 \mu\text{m}/\text{min}$; $D=98 \mu\text{m}^2/\text{min}$.
- ❖ Naone [88] : à 425°C ; $k=3,2 \mu\text{m}/\text{min}$; $D=142 \mu\text{m}^2/\text{min}$.

Un dernier modèle analytique, plus exhaustif, a été développé au LAAS, par Suarez et al[90]. Ce modèle a la particularité d'être adapté à l'oxydation des super-réseaux (appelés aussi pseudo-alliages) décrits précédemment : il prend en considération l'effet des multicanaux formés entre les multicouches qui forme le pseudo-alliage sur le mécanisme de diffusion. En plus, ce modèle reproduit l'influence des épaisseurs de couche oxydées sur la vitesse d'oxydation. Il indique aussi que les épaisseurs très faibles (<10 nm) peuvent être oxydées latéralement grâce à une accumulation de contraintes internes et/ ou une évolution des voies de diffusion au cours de l'oxydation. Le premier effet (contraintes internes) est particulièrement important dans le cadre de cette thèse où une grande partie du deuxième chapitre sera consacré à l'étude des contraintes générées par l'oxydation et son influence sur la cinétique d'oxydation.

1.5 Les perspectives

Si la technique du confinement par diaphragme d'oxyde enterré a atteint aujourd'hui un degré de maturité considérable, plus d'affinements sont encore réclamés pour répondre aux exigences des applications de plus en plus pointilleuses et variées. Entre autres, le problème des contraintes mécaniques engendrées par l'oxyde dans la structure continue à préoccuper les chercheurs. En effet, lors de l'oxydation, une réduction de volume de la couche oxydée a été observée. Elle se manifeste par une baisse de son épaisseur variant entre 13% pour le AlAs pur[97] et 6% pour $\text{Al}_{0,92}\text{Ga}_{0,08}\text{As}$ [71]. La contraction de la couche oxydée engendre des contraintes mécaniques importantes qui affectent la cinétique d'oxydation[86], les performances du composant[98][99][100][101] et sa stabilité mécanique[102]. Ces effets peuvent être dramatiques pour certaines applications où l'épaisseur de la couche à oxyder est plus importante (cristaux photoniques, guides d'onde,...). Une étude des contraintes mécanique générées par l'oxydation sera présentée dans le deuxième chapitre de ce travail.

D'un autre côté, la gravure d'une mesa pour ouvrir l'accès à la couche à oxyder entraîne la perte de la planéité de la structure. Cela s'oppose au besoin ascendant d'augmentation de la capacité d'intégration des composants et de réalisation de matrices de VCSELs compactes pour obtenir une émission à la fois monomode et de forte puissance par couplage de plusieurs émetteurs en parallèle. En outre, la taille et la géométrie de la mesa gravée imposent celles de l'oxyde enterré. Cela est incompatible avec la tendance actuelle de sophistication des géométries des composants dans le but d'améliorer leurs performances, d'accroître leurs fonctionnalités et d'élargir leurs domaines d'applications. Un procédé d'oxydation donnant plus de liberté et de flexibilité à l'ingénierie du confinement dans les VCSELs doit être identifié si l'on souhaite développer des VCSELs de nouvelle génération. C'est dans cette logique que nous avons travaillé sur le développement d'une nouvelle approche planaire du procédé d'oxydation, qui fera l'objet du troisième chapitre de cette thèse.

1.6 Conclusion

L'introduction du confinement optique et électrique par diaphragme d'oxyde enterré dans les VCSELs a révolutionné les performances de ces composants et a accéléré leur

commercialisation (à partir de 1996). Les avancées réalisées au niveau de la maîtrise du procédé d'oxydation, la compréhension des mécanismes et paramètres impliqués, et surtout au niveau de l'ingénierie du confinement (design) ont permis des progrès considérables comme la réduction du courant de seuil ($<50\mu\text{A}$), l'augmentation du rendement des VCSELs, jusqu'à 60%, et l'obtention de composants monomodes avec des courants de fonctionnement et des puissances émises assez élevés. Cependant, certains aspects importants restent encore brumeux, comme l'effet des contraintes sur la cinétique d'oxydation, ou encore l'origine l'augmentation de ces contraintes aux niveaux des zones de coalescence des fronts d'oxydation. Ces points seront discutés dans le deuxième chapitre de cette thèse.

- [1] J. M. Dallesasse, N. Holonyak, A. R. Sugg, T. A. Richard, et N. El-Zein, « Hydrolyzation oxidation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlAs}/\text{GaAs}$ quantum well heterostructures and superlattices », *Applied Physics Letters*, vol. 57, n^o. 26, p. 2844, 1990.
- [2] L. Derick et L. Derick, « Oxidation of Semiconductive Surfaces for Controlled Diffusion », U.S. Patent 280276013-août-1957.
- [3] K. D. Choquette, K. L. Lear, R. P. Schneider, et K. M. Geib, « Cavity characteristics of selectively oxidized vertical-cavity lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 66, n^o. 25, p. 3413-3415, juin 1995.
- [4] K. D. Choquette, K. L. Lear, J. Schneider, R.P., K. M. Geib, J. J. Figiel, et R. Hull, « Fabrication and performance of selectively oxidized vertical-cavity lasers », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 7, n^o. 11, p. 1237 -1239, nov. 1995.
- [5] K. D. Choquette, J. Schneider, R.P., K. L. Lear, et K. M. Geib, « Low threshold voltage vertical-cavity lasers fabricated by selective oxidation », *Electronics Letters*, vol. 30, n^o. 24, p. 2043 -2044, nov. 1994.
- [6] G. M. Yang, M. H. MacDougal, et P. D. Dapkus, « Ultralow threshold current vertical-cavity surface-emitting lasers obtained with selective oxidation », *Electronics Letters*, vol. 31, n^o. 11, p. 886 -888, mai 1995.
- [7] D. L. Huffaker et D. G. Deppe, « Spontaneous coupling to planar and index-confined quasimodes of Fabry–Pérot microcavities », *Applied Physics Letters*, vol. 67, n^o. 18, p. 2594-2596, oct. 1995.
- [8] K. L. Lear, K. D. Choquette, J. Schneider, R.P., S. P. Kilcoyne, et K. M. Geib, « Selectively oxidised vertical cavity surface emitting lasers with 50% power conversion efficiency », *Electronics Letters*, vol. 31, n^o. 3, p. 208 -209, févr. 1995.
- [9] Y. Hayashi, T. Mukaiharu, N. Hatori, N. Ohnoki, A. Matsutani, F. Koyama, et K. Iga, « Record low-threshold index-guided InGaAs/GaAlAs vertical-cavity surface-emitting laser with a native oxide confinement structure », *Electronics Letters*, vol. 31, n^o. 7, p. 560 -562, mars 1995.
- [10] M. H. MacDougal, P. D. Dapkus, V. Pudikov, H. Zhao, et G. M. Yang, « Ultralow threshold current vertical-cavity surface-emitting lasers with AlAs oxide-GaAs distributed Bragg reflectors », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 7, n^o. 3, p. 229 -231, mars 1995.
- [11] A. Fiore, V. Berger, E. Rosencher, N. Laurent, S. Theilmann, N. Vodjdani, et J. Nagle, « Huge birefringence in selectively oxidized GaAs/AlAs optical waveguides », *Applied Physics Letters*, vol. 68, n^o. 10, p. 1320-1322, mars 1996.
- [12] O. Blum, K. L. Lear, H. Q. Hou, et M. E. Warren, « Buried refractive microlenses formed by selective oxidation of AlGaAs », *Electronics Letters*, vol. 32, n^o. 15, p. 1406 -1408, juill. 1996.

- [13] E. I. Chen, N. Holonyak, et S. A. Maranowski, « Al_xGa_{1-x}As–GaAs metal–oxide semiconductor field effect transistors formed by lateral water vapor oxidation of AlAs », *Applied Physics Letters*, vol. 66, n^o. 20, p. 2688-2690, mai 1995.
- [14] E. I. Chen, N. Holonyak, et M. J. Ries, « Planar disorder- and native-oxide-defined photopumped AlAs–GaAs superlattice minidisk lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, n^o. 11, p. 8204-8209, juin 1996.
- [15] A. Strittmatter, A. Schliwa, J.-H. Schulze, T. D. Germann, A. Dreismann, O. Hitzemann, E. Stock, I. A. Ostapenko, S. Rodt, W. Unrau, U. W. Pohl, A. Hoffmann, D. Bimberg, et V. Haisler, « Lateral positioning of InGaAs quantum dots using a buried stressor », *Applied Physics Letters*, vol. 100, n^o. 9, p. 093111-093111-3, mars 2012.
- [16] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, et R. O. Carlson, « Coherent Light Emission From GaAs Junctions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, n^o. 9, p. 366-368, nov. 1962.
- [17] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, et G. Lasher, « STIMULATED EMISSION OF RADIATION FROM GaAs p-n JUNCTIONS », *Applied Physics Letters*, vol. 1, n^o. 3, p. 62-64, nov. 1962.
- [18] K. Iga, « Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser: Its Conception and Evolution », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, n^o. 1, p. 1-10, 2008.
- [19] H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, et Y. Suematsu, « GaInAsP/InP Surface Emitting Injection Lasers », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, n^o. 12, p. 2329-2330, 1979.
- [20] J. L. Jewell, A. Scherer, S. L. McCall, Y. H. Lee, S. Walker, J. P. Harbison, et L. T. Florez, « Low-threshold electrically pumped vertical-cavity surface-emitting microlasers », *Electronics Letters*, vol. 25, n^o. 17, p. 1123 -1124, août 1989.
- [21] D. L. Huffaker, D. G. Deppe, K. Kumar, et T. J. Rogers, « Native-oxide defined ring contact for low threshold vertical-cavity lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 65, n^o. 1, p. 97-99, juill. 1994.
- [22] H. Hattori, X. Letartre, C. Seassal, P. Rojo-Romeo, J. Leclercq, et P. Viktorovitch, « Analysis of hybrid photonic crystal vertical cavity surface emitting lasers », *Opt. Express*, vol. 11, n^o. 15, p. 1799-1808, juill. 2003.
- [23] T. Czystanowski, M. Dems, et K. Panajotov, « Single mode condition and modes discrimination in photonic-crystal 1.3 μm AlInGaAs/InP VCSEL », *Opt. Express*, vol. 15, n^o. 9, p. 5604-5609, avr. 2007.
- [24] M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague, et A. Mooradian, « Design and characteristics of high-power (>0.5-W CW) diode-pumped vertical-external-cavity surface-emitting semiconductor lasers with circular TEM₀₀ beams », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 5, n^o. 3, p. 561 -573, juin 1999.

- [25] M. Yoshikawa, A. Murakami, J. Sakurai, H. Nakayama, et T. Nakamura, « High power VCSEL devices for free space optical communications », in *Electronic Components and Technology Conference, 2005. Proceedings. 55th*, 2005, p. 1353 - 1358 Vol. 2.
- [26] E. Thrush, O. Levi, W. Ha, G. Carey, L. J. Cook, J. Deich, S. J. Smith, W. E. Moerner, et J. Harris, J.S., « Integrated semiconductor vertical-cavity surface-emitting lasers and PIN photodetectors for biomedical fluorescence sensing », *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 40, n^o. 5, p. 491 - 498, mai 2004.
- [27] J. Wang, S. T. Sanders, J. B. Jeffries, et R. K. Hanson, « Oxygen measurements at high pressures with vertical cavity surface-emitting lasers », *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 72, n^o. 7, p. 865-872, 2001.
- [28] G. Totschnig, M. Lackner, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M.-C. Amann, et F. Winter, « 1.8 μm vertical-cavity surface-emitting laser absorption measurements of HCl, H₂O and CH₄ », *Measurement Science and Technology*, vol. 14, n^o. 4, p. 472-478, avr. 2003.
- [29] G. Totschnig, M. Lackner, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M. C. Amann, et F. Winter, « High-speed vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) absorption spectroscopy of ammonia (NH₃) near 1.54 μm », *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 76, n^o. 5, p. 603-608, 2003.
- [30] W. Jiang, P. Claisse, et M. S. Leiby, « Integrated vertical cavity surface emitting laser pair for high density data ... », U.S. Patent 583196003-nov-1998.
- [31] S. Shinada, F. Koyama, N. Nishiyama, M. Arai, K. Goto, et K. Iga, « Fabrication of Micro-Aperture Surface Emitting Laser for Near Field Optical Data Storage », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, n^o. Part 2, No. 11B, p. L1327-L1329, nov. 1999.
- [32] D. Collins et N. Li, « Optical mouse using VCSELs », U.S. Patent 779159107-sept-2010.
- [33] N. Mukoyama, H. Otoma, J. Sakurai, N. Ueki, et H. Nakayama, « VCSEL array-based light exposure system for laser printing », 2008, vol. 6908, p. 69080H-69080H-11.
- [34] K. Tai, R. J. Fischer, K. W. Wang, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, « Use of implant isolation for fabrication of vertical cavity surface-emitting laser diodes », *Electronics Letters*, vol. 25, n^o. 24, p. 1644 -1645, nov. 1989.
- [35] C. C. Wu, K. Tai, T. C. Huang, et K. F. Huang, « Reliability studies of gain-guided 0.85 μm GaAs/AlGaAs quantum well surface emitting lasers », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 6, n^o. 1, p. 37 -39, janv. 1994.
- [36] A. Scherer, J. L. Jewell, Y. H. Lee, J. P. Harbison, et L. T. Florez, « Fabrication of microlasers and microresonator optical switches », *Applied Physics Letters*, vol. 55, n^o. 26, p. 2724-2726, déc. 1989.

- [37] C. J. Chang-Hasnain, M. Orenstein, A. Von Lehmen, L. T. Florez, J. P. Harbison, et N. G. Stoffel, « Transverse mode characteristics of vertical cavity surface-emitting lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 57, n^o. 3, p. 218-220, juill. 1990.
- [38] K. D. Choquette et R. E. Leibenguth, « Control of vertical-cavity laser polarization with anisotropic transverse cavity geometries », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 6, n^o. 1, p. 40 -42, janv. 1994.
- [39] T. Yoshikawa, H. Kosaka, K. Kurihara, M. Kajita, Y. Sugimoto, et K. Kasahara, « Complete polarization control of 8×8 vertical-cavity surface-emitting laser matrix arrays », *Applied Physics Letters*, vol. 66, n^o. 8, p. 908-910, févr. 1995.
- [40] B. J. Thibeault, T. A. Strand, T. Wipiejewski, M. G. Peters, D. B. Young, S. W. Corzine, L. A. Coldren, et J. W. Scott, « Evaluating the effects of optical and carrier losses in etched-post vertical cavity lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 78, n^o. 10, p. 5871-5875, nov. 1995.
- [41] B. Corbett et W. M. Kelly, « Surface recombination in dry etched AlGaAs/GaAs double heterostructure p-i-n mesa diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 62, n^o. 1, p. 87-89, janv. 1993.
- [42] Y. H. Lee, J. L. Jewell, B. Tell, K. F. Brown-Goebeler, A. Scherer, J. P. Harbison, et L. T. Florez, « Effects of etch depth and ion implantation on surface emitting microlasers », *Electronics Letters*, vol. 26, n^o. 4, p. 225 -227, févr. 1990.
- [43] K. D. Choquette, G. Hasnain, J. P. Mannaerts, J. D. Wynn, R. C. Wetzel, M. Hong, R. S. Freund, et R. E. Leibenguth, « Vertical-cavity surface-emitting lasers fabricated by vacuum integrated processing », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 4, n^o. 9, p. 951 -954, sept. 1992.
- [44] J. Schneider, R.P., K. D. Choquette, J. A. Lott, K. L. Lear, J. J. Figiel, et K. J. Malloy, « Efficient room-temperature continuous-wave AlGaInP/AlGaAs visible (670 nm) vertical-cavity surface-emitting laser diodes », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 6, n^o. 3, p. 313 -316, mars 1994.
- [45] T. Numai, T. Kawakami, T. Yoshikawa, M. Sugimoto, Y. Sugimoto, H. Yokoyama, K. Kasahara, et K. Asakawa, « Record Low Threshold Current in Microcavity Surface-Emitting Laser », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, p. L1533-L1534, 1993.
- [46] K. D. Choquette, M. Hong, R. S. Freund, J. P. Mannaerts, R. C. Wetzel, et R. E. Leibenguth, « Vertical-cavity surface-emitting laser diodes fabricated by in situ dry etching and molecular beam epitaxial regrowth », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 5, n^o. 3, p. 284 -287, mars 1993.
- [47] C. J. Chang-Hasnain, Y. A. Wu, G. S. Li, G. Hasnain, K. D. Choquette, C. Caneau, et L. T. Florez, « Low threshold buried heterostructure vertical cavity surface emitting laser », *Applied Physics Letters*, vol. 63, n^o. 10, p. 1307-1309, sept. 1993.

- [48] W. W. Chow, K. D. Choquette, M. H. Crawford, K. L. Lear, et G. R. Hadley, « Design, fabrication, and performance of infrared and visible vertical-cavity surface-emitting lasers », *IEEE journal of quantum electronics*, vol. 33, n^o. 10, p. 1810-1824.
- [49] D. G. Deppe, « Epitaxial mode-confined vertical cavity surface emitting laser (VCSEL) and method of manufacturing same », U.S. Patent 2005006344024-mars-2005.
- [50] J. Ahn, D. Lu, et D. G. Deppe, « All-epitaxial, lithographically defined, current- and mode-confined vertical-cavity surface-emitting laser based on selective interfacial fermi-level pinning », *Applied Physics Letters*, vol. 86, n^o. 2, p. 021106-021106-3, janv. 2005.
- [51] M. Alias, S. Shaari, et S. Mitani, « Optimization of electro-optical characteristics of GaAs-based oxide confinement VCSEL », *Laser Physics*, vol. 20, n^o. 4, p. 806-810, 2010.
- [52] J. M. Dallesasse et N. Holonyak, « Native-oxide stripe-geometry Al_xGa_{1-x}As-GaAs quantum well heterostructure lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 58, n^o. 4, p. 394-396, janv. 1991.
- [53] R. Jager, M. Grabherr, C. Jung, R. Michalzik, G. Reiner, B. Weigl, et K. J. Ebeling, « 57% wallplug efficiency oxide-confined 850 nm wavelength GaAs VCSELs », *Electronics Letters*, vol. 33, n^o. 4, p. 330 -331, févr. 1997.
- [54] D. L. Huffaker et D. G. Deppe, « Intracavity contacts for low-threshold oxide-confined vertical-cavity surface-emitting lasers », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 11, n^o. 8, p. 934 -936, août 1999.
- [55] M. Grabherr, R. Jager, R. Michalzik, B. Weigl, G. Reiner, et K. J. Ebeling, « Efficient single-mode oxide-confined GaAs VCSEL's emitting in the 850-nm wavelength regime », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 9, n^o. 10, p. 1304 -1306, oct. 1997.
- [56] T.-H. Oh, O. B. Shchekin, et D. G. Deppe, « Single-mode operation in an antiguided vertical-cavity surface-emitting laser using a low-temperature grown AlGaAs dielectric aperture », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 10, n^o. 8, p. 1064 -1066, août 1998.
- [57] P. Debernardi, J. M. Ostermann, M. Feneberg, C. Jalics, et R. Michalzik, « Reliable polarization control of VCSELs through monolithically integrated surface gratings: a comparative theoretical and experimental study », *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 11, n^o. 1, p. 107 - 116, févr. 2005.
- [58] A. Haglund, S. J. Gustavsson, J. Vukusic, P. Jedrasik, et A. Larsson, « High-power fundamental-mode and polarisation stabilised VCSELs using sub-wavelength surface grating », *Electronics Letters*, vol. 41, n^o. 14, p. 805 - 807, juill. 2005.
- [59] A. N. Al-Omari et K. L. Lear, « VCSELs with a self-aligned contact and copper-plated heatsink », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 17, n^o. 9, p. 1767 -1769, sept. 2005.
- [60] A. N. Al-Omari, G. P. Carey, S. Hallstein, J. P. Watson, G. Dang, et K. L. Lear, « Low thermal resistance high-speed top-emitting 980-nm VCSELs », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 18, n^o. 11, p. 1225 -1227, juin 2006.

- [61] K. L. Lear et A. N. Al-Omari, « Progress and issues for high-speed vertical cavity surface emitting lasers », vol. 6484, p. 64840J-64840J-12, 2007.
- [62] C.-H. Chang, L. Chrostowski, et C. J. Chang-Hasnain, « Parasitics and design considerations on oxide-implant VCSELs », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 13, n^o. 12, p. 1274 -1276, déc. 2001.
- [63] H.-W. Huang, C. C. Kao, Y. A. Chang, H. C. Kuo, L. H. Lai, et S. C. Wang, « A novel method to improve VCSELs oxide-confined aperture uniformity using selective As+-implanted underlying layer », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, n^o. 1, p. 10-13, mai 2006.
- [64] A. R. Sugg, N. Holonyak, J. E. Baker, F. A. Kish, et J. M. Dallesasse, « Native oxide stabilization of AlAs-GaAs heterostructures », *Applied Physics Letters*, vol. 58, n^o. 11, p. 1199-1201, mars 1991.
- [65] A. R. Sugg, E. I. Chen, N. Holonyak, K. C. Hsieh, J. E. Baker, et N. Finnegan, « Effects of low-temperature annealing on the native oxide of Al_xGa_{1-x}As », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, n^o. 6, p. 3880-3885, sept. 1993.
- [66] C. I. H. Ashby, J. P. Sullivan, K. D. Choquette, K. M. Geib, et H. Q. Hou, « Wet oxidation of AlGaAs: the role of hydrogen », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n^o. 6, p. 3134-3136, sept. 1997.
- [67] C. I. H. Ashby, M. M. Bridges, A. A. Allerman, B. E. Hammons, et H. Q. Hou, « Origin of the time dependence of wet oxidation of AlGaAs », *Applied Physics Letters*, vol. 75, n^o. 1, p. 73-75, juill. 1999.
- [68] C. I. H. Ashby, J. P. Sullivan, P. P. Newcomer, N. A. Missert, H. Q. Hou, B. E. Hammons, M. J. Hafich, et A. G. Baca, « Wet oxidation of Al_xGa_{1-x}As: Temporal evolution of composition and microstructure and the implications for metal-insulator-semiconductor applications », *Applied Physics Letters*, vol. 70, n^o. 18, p. 2443-2445, mai 1997.
- [69] S.-K. Cheong, B. A. Bunker, T. Shibata, D. C. Hall, C. B. DeMelo, Y. Luo, G. L. Snider, G. Kramer, et N. El-Zein, « Residual arsenic site in oxidized Al_xGa_{1-x}As (x = 0.96) », *Applied Physics Letters*, vol. 78, n^o. 17, p. 2458-2460, avr. 2001.
- [70] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J. A. Kash, D. W. Kisker, et N. A. Bojarczuk, « Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation », *Applied Physics Letters*, vol. 68, n^o. 7, p. 906-908, févr. 1996.
- [71] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, K. D. Choquette, et R. P. Schneider, « Microstructure of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As layers in vertical-cavity lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 1, p. 19-21, juill. 1996.
- [72] R. Y. Li, Z. G. Wang, B. Xu, P. Jin, X. Guo, et M. Chen, « Time dependence of wet oxidized AlGaAs/GaAs distributed Bragg reflectors », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 23, n^o. 5, p. 2137-2140, 2005.

- [73] R. Y. Li, Z. G. Wang, B. Xu, P. Jin, X. Guo, et M. Chen, « Interface of wet oxidized AlGaAs/GaAs distributed Bragg reflectors », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 86, n^o. 1, p. 19-22, 2007.
- [74] E. Guillotel, C. Langlois, F. Ghiglieno, G. Leo, et C. Ricolleau, « TEM characterization of oxidized AlGaAs/AlAs nonlinear optical waveguides », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, n^o. 38, p. 385302, sept. 2010.
- [75] B. E. Deal et A. S. Grove, « General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 36, n^o. 12, p. 3770-3778, déc. 1965.
- [76] M. Ochiai, G. E. Giudice, H. Temkin, J. W. Scott, et T. M. Cockerill, « Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor », *Applied Physics Letters*, vol. 68, n^o. 14, p. 1898-1900, avr. 1996.
- [77] P.-C. Ku et C. J. Chang-Hasnain, « Thermal oxidation of AlGaAs: modeling and process control », *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 39, n^o. 4, p. 577 - 585, avr. 2003.
- [78] K. D. Choquette, K. M. Geib, C. I. H. Ashby, R. D. Twesten, O. Blum, H. Q. Hou, D. M. Follstaedt, B. E. Hammons, D. Mathes, et R. Hull, « Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys », *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 3, n^o. 3, p. 916 -926, juin 1997.
- [79] K. D. Choquette, K. M. Geib, H. C. Chui, B. E. Hammons, H. Q. Hou, T. J. Drummond, et R. Hull, « Selective oxidation of buried AlGaAs versus AlAs layers », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 10, p. 1385-1387, sept. 1996.
- [80] P. . Vaccaro, K. Koizumi, K. Fujita, et T. Ohachi, « AlAs oxidation process in GaAs/AlGaAs/AlAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy on GaAs (n11)A substrates », *Microelectronics Journal*, vol. 30, n^o. 4-5, p. 387-391, avr. 1999.
- [81] K. Koizumi, P. O. Vaccaro, K. Fujita, M. Tateuchi, et T. Ohachi, « Lateral wet oxidation of AlAs layer in GaAs/AlAs heterostructures grown by MBE on GaAs (n 1 1)A substrates », *Journal of Crystal Growth*, vol. 198-199, Part 2, n^o. 0, p. 1136-1140, mars 1999.
- [82] P. Debernardi, G. P. Bava, C. Degen, I. Fischer, et W. Elsasser, « Influence of anisotropies on transverse modes in oxide-confined VCSELs », *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 38, n^o. 1, p. 73 -84, janv. 2002.
- [83] D. R. Wolters et A. T. A. Zegers-van Duynhoven, « Kinetics of dry oxidation of silicon. II. Conditions affecting the growth », *Journal of Applied Physics*, vol. 65, n^o. 12, p. 5134-5141, juin 1989.
- [84] F. A. Kish, S. A. Maranowski, G. E. Höfler, N. Holonyak, S. J. Caracci, J. M. Dallesasse, et K. C. Hsieh, « Dependence on doping type (p/n) of the water vapor oxidation of high-gap Al_xGa_{1-x}As », *Applied Physics Letters*, vol. 60, n^o. 25, p. 3165-3167, juin 1992.

- [85] S. A. Maranowski, N. Holonyak, T. A. Richard, et F. A. Kish, « Photon-induced anisotropic oxidation along p-n junctions in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ quantum well heterostructures », *Applied Physics Letters*, vol. 62, n^o. 17, p. 2087-2089, avr. 1993.
- [86] J.-H. Kim, D. H. Lim, K. S. Kim, G. M. Yang, K. Y. Lim, et H. J. Lee, « Lateral wet oxidation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ depending on its structures », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 22, p. 3357-3359, nov. 1996.
- [87] T. Yoshikawa, H. Saito, H. Kosaka, Y. Sugimoto, et K. Kasahara, « Self-stopping selective-oxidation process of AlAs », *Applied Physics Letters*, vol. 72, n^o. 18, p. 2310-2312, mai 1998.
- [88] R. L. Naone et L. A. Coldren, « Surface energy model for the thickness dependence of the lateral oxidation of AlAs », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n^o. 5, p. 2277 -2280, sept. 1997.
- [89] R. Todt, K. Dovidenko, A. Katsnelson, V. Tokranov, M. Yakimov, et S. Oktyabrsky, « Oxidation Kinetics and Microstructure of Wet-Oxidized MBE-Grown Short-Period AlGaAs Superlattices », *MRS Online Proceedings Library*, vol. 692, p. null, 2001.
- [90] I. Suarez, M. Condé, L. Bouscayrol, C. Fontaine, et G. Almuneau, « Structure-induced effects on the selective wet thermal oxidation of digital $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys », *Journal of Materials Research*, vol. 23, n^o. 11, p. 3006-3012, 2008.
- [91] M. Le Du^, I. Sagnes, G. Beaudoin, L. Travers, J.-C. Esnault, et J.-C. Harmand, « Enhanced kinetics of $\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ wet oxidation through the use of hydrogenation », *Applied Physics Letters*, vol. 89, n^o. 11, p. 111105, 2006.
- [92] B. Koley, M. Dagenais, R. Jin, J. Pham, G. Simonis, G. McLane, et D. Stone, « Kinetics of growth of AlAs oxide in selectively oxidized vertical cavity surface emitting lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n^o. 9, p. 4586 -4589, nov. 1997.
- [93] B. Koley, M. Dagenais, R. Jin, G. Simonis, J. Pham, G. McLane, F. Johnson, et R. Whaley, « Dependence of lateral oxidation rate on thickness of AlAs layer of interest as a current aperture in vertical-cavity surface-emitting laser structures », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n^o. 1, p. 600 -605, juill. 1998.
- [94] M. Osinski, T. Svimonishvili, G. A. Smolyakov, V. A. Smagley, P. Mackowiak, et W. Nakwaski, « Temperature and thickness dependence of steam oxidation of AlAs in cylindrical mesa structures », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 13, n^o. 7, p. 687 - 689, juill. 2001.
- [95] I. Suárez, G. Almuneau, M. Condé, A. Arnoult, et C. Fontaine, « Optimal control of AlAs oxidation via digital alloy heterostructure compositions », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n^o. 17, p. 175105, sept. 2009.
- [96] A. C. Alonzo, X.-C. Cheng, et T. C. McGill, « Effect of cylindrical geometry on the wet thermal oxidation of AlAs », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n^o. 12, p. 6901, 1998.

- [97] T. Takamori, K. Takemasa, et T. Kamijoh, « Interface structure of selectively oxidized AlAs/GaAs », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 5, p. 659 -661, juill. 1996.
- [98] J. H. Seo et K. S. Seo, « Strain relaxation of InGaAs/GaAs superlattices by wet oxidation of underlying AlAs layer », *Applied Physics Letters*, vol. 72, n^o. 12, p. 1466-1468, mars 1998.
- [99] S. K. Mathis, P. Chavarkar, A. M. Andrews, U. K. Mishra, et J. S. Speck, « Strain relaxation of InGaAs by lateral oxidation of AlAs », in *Papers from the 27th conference on the physics and chemistry of semiconductor interfaces*, 2000, vol. 18, p. 2066-2071.
- [100] G. Van der Sande, M. Peeters, I. Veretennicoff, J. Danckaert, G. Verschaffelt, et S. Balle, « The effects of stress, temperature, and spin flips on polarization switching in vertical-cavity surface-emitting lasers », *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 42, n^o. 9, p. 898 -906, sept. 2006.
- [101] K. L. Chang, J. H. Epple, G. W. Pickrell, H. C. Lin, K. Y. Cheng, et K. C. Hsieh, « Strain relaxation and defect reduction in In_xGa_{1-x}As/GaAs by lateral oxidation of an underlying AlGaAs layer », *Journal of Applied Physics*, vol. 88, n^o. 11, p. 6922-6924, déc. 2000.
- [102] K. D. Choquette, K. M. Geib, R. Hull, H. Q. Hou, K. L. Lear, H. C. Chui, B. E. Hammons, et J. A. Nevers, « Wet oxidation of AlGaAs vs. AlAs: A little gallium is good », in *Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting, 1996. LEOS 96., IEEE*, 1996, vol. 1, p. 390 -391 vol.1.

Chapitre II : Etude des contraintes mécaniques engendrées par l'oxyde

2.1 Introduction

L'étude des contraintes mécaniques dans les composants micro(nano)électroniques est un sujet en plein essor qui n'a cessé d'attirer l'attention des chercheurs ces dernières années. En effet, les différentes étapes d'élaboration d'une structure (épitaxie, recuit, oxydation, passivation, amincissement,...) sont susceptibles d'introduire des contraintes mécaniques dans les matériaux élaborés (Process Induced Stress). Ces contraintes peuvent induire un changement de la structure de bande du matériau, créer des défauts (dislocations) dans le cristal par leur relaxation et, par conséquent, affecter le fonctionnement des composants électroniques, leur fiabilité et leur durée de vie. Il est donc très important de les contrôler, identifier leur origine, et comprendre leurs différents effets sur les propriétés physiques des composants. Aujourd'hui, grâce aux progrès réalisés au niveau des techniques de caractérisation physico-chimique et au développement de logiciels de calcul (par éléments finis) performants, il est possible non seulement de limiter les effets néfastes des contraintes engendrées par les procédés de fabrication mais aussi d'en tirer profit pour améliorer les performances des composants et pour concevoir des nouveaux procédés. Nous citons, à titre d'exemples, l'augmentation de la mobilité des porteurs dans les transistors MOSFETs grâce à une contrainte induite[1], la réalisation de nano-fils de silicium par oxydation contrôlée par contraintes[2], l'extension et l'ajustement de la longueur d'onde d'émission d'un puits quantique sous l'effet d'une contrainte[3], ou encore la stabilisation de la polarisation de la lumière dans les VCSELs contraints (T-bar VCSELs)[4].

Dans le cas de l'oxydation humide des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, une réduction de volume de la couche est couramment observée après l'oxydation. Cette réduction se manifeste par une diminution de l'épaisseur de la couche oxydée qui peut atteindre, dans le cas d'AlAs pur, 20% de son épaisseur initiale[5]. Par conséquent, les contraintes mécaniques dans la structures deviennent importantes, peuvent affecter la fiabilité du composant et aller jusqu'à l'endommagement de sa structure (par délaminage de la couche oxydée[6]. Depuis

l'introduction l'oxydation humide dans le procédé de fabrication des VCSELs, plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude de ces contraintes et de leurs effets sur le fonctionnement et les propriétés des VCSELs.

Dans ce chapitre, après un bref rappel sur l'origine et la nature des contraintes mécaniques dans les couches minces, nous discuterons des principaux travaux de la littérature qui ont été dédiés à l'étude des contraintes engendrées par l'oxydation humide sélective des structures GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Puis, nous détaillerons notre approche combinant une étude expérimentale des contraintes par micro-photoluminescence et une simulation numérique en 2D sous COMSOL Multiphysics. Notre travail s'est étendu de l'étude des contraintes résiduelles dans des couches très minces (quelques dizaines de nanomètres pour une application aux VCSELs) à celles présentes dans des couches plus épaisses (0,4-1,5 μm pour d'autres applications telles que les structures et composantes à base de cristaux photoniques).

2.2 Eléments de mécanique des couches minces pour la microélectronique

L'empilement et la micro/nano-structuration de couches minces de différents types (semi-conductrices, diélectriques, métalliques) font partie des activités de base de la fabrication microélectronique. Une couche mince est un matériau dont l'une de ses trois dimensions est très faible (de quelques nanomètres à quelques micromètres). Elle est souvent déposée sur un substrat (de quelques centaines de micromètres d'épaisseur). Lors d'un dépôt (épitaxie, CVD, métallisation), un traitement (thermique/densification) ou encore une transformation de phase et/ou de composition (oxydation, implantation), des contraintes mécaniques résiduelles peuvent apparaître. Elles déforment la structure, affectent ses propriétés physico-chimiques et peuvent engendrer une défaillance mécanique. Elles peuvent de plus être modifiées ou relaxées lors des traitements que subissent les structures épitaxiées (recuit, gravure, amincissement, ...).

Considérons plusieurs matériaux superposés (par épitaxie, dépôt) : couches minces/substrat. Les interfaces entre les matériaux étant rigides, des contraintes sont générées qui sont liées à la nature des matériaux en contact. Nous détaillerons leurs différentes origines

dans le paragraphe suivant. Les déformations associées sont réparties dans toute la structure, couches minces et substrat. Toutefois leurs amplitudes y sont très différentes car elles dépendent de l'épaisseur absolue et relative des matériaux. Ainsi, le substrat, très épais (300-600 μm) par rapport aux couches minces (quelques nm à quelques μm), est très peu contraint et les déformations n'y sont généralement pas mesurables (sauf quelquefois par microscopie électronique en transmission à haute résolution : par exemple dans les structures à boîtes quantiques, structures 2D où les contraintes sont locales). De ce fait, on calcule et observe seulement les contraintes/déformations dans les couches minces.

Ces contraintes (généralement notées σ) s'exercent dans le plan d'interface et présentent donc un caractère biaxial. Dans les cas des réseaux cubiques, comme ceux du GaAs et AlAs, en résultera une déformation tétragonale. Les déformations (généralement notées ε) dans les différentes directions, sont alors exprimées dans un repère (x,y,z) orthonormé pour lequel deux de ses directions (x,y) sont situées dans le plan d'interface, et se calculent à partir des contraintes en utilisant la théorie linéaire de l'élasticité (loi de Hooke). Ces modèles prennent en compte les coefficients d'élasticité/de rigidité des matériaux[7], ou les grandeurs, module d'Young et coefficients de Poisson, qui en dépendent. On distingue trois types de contraintes/déformations :

- Les contraintes/déformations thermiques : elles sont liées à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des matériaux solidaires. Dans le cas d'un procédé réalisé à haute température, les contraintes thermiques s'expriment par une déformation de la structure lors de son refroidissement. Par exemple, dans le cas d'un système de N couches empilées sur un substrat d'épaisseur d_1 à une température T_e , la déformation dans le plan ($\varepsilon_{i//}$), à température ambiante (T_a) due à la contrainte thermique dans la $i^{\text{ème}}$ couche d'épaisseur d_i et coefficient de dilatation thermique α_i est définie par[8] :

$$\varepsilon_{i//} = (T_e - T_a) \left[\frac{4}{d_1} \sum_j^N d_j (\alpha_j - \alpha_1) - (\alpha_i - \alpha_1) \right], \quad (i > 1) \quad (2.1)$$

Avec (Te-Ta) la variation de la température lors du procédé par rapport à la température ambiante. Les déformations perpendiculaires peuvent aussi être calculées et font aussi intervenir ces coefficients [9].

- Les contraintes/déformations d'épitaxie : Ce sont les contraintes dues à la croissance par épitaxie d'hétéro-structures (EJM, MOVPE) de structures cristallines. Elles sont associées à la différence entre les paramètres de maille du substrat et de la couche épitaxiée. La déformation dans le plan d'interface est exprimée par :

$$\varepsilon_{//} = \frac{a_{sub} - a_{epi}}{a_{epi}} \quad (2.2)$$

Où a_{sub} et a_{epi} sont les paramètres de maille respectivement du substrat et de la couche épitaxiée non contrainte.

- Les contraintes/déformations de croissance : Dans la plupart des cas, les dépôts et les oxydations de couches minces métalliques et diélectriques conduisent respectivement à des matériaux polycristallins et amorphes. Dans ce cas, le matériau est désordonné et généralement dans le cas des amorphes, non stœchiométriques et plus ou moins poreux. Il s'ensuivra une modification des contraintes dans les structures couche mince/substrat. Par exemple, les couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium déposées en PECVD seront tantôt en compression, tantôt en tension selon la température et les conditions de plasma utilisées. Bien que ces contraintes/déformations ne puissent pas être modélisées simplement à priori, l'expérimentateur peut les prévoir en fonction des conditions de dépôt utilisées.

Quelle que soit leur origine, l'énergie de contrainte emmagasinée dans une structure est quelquefois très élevée. Une partie des contraintes subies par le matériau peut alors être relaxée. Il existe deux types de mécanismes de relaxation : élastique et plastique.

Dans le cas les contraintes d'épitaxie, la relaxation élastique n'intervient qu'en condition de désaccord très importante, et produit une déformation de surface ; elle constitue le mécanisme de formation des boîtes quantiques[10], par exemple dans le système InAs/GaAs ($\Delta a/a \approx 7,2\%$). Quand les désaccords sont plus faibles, comme ceux qui nous concernent ($\Delta a/a$ multicouche GaAs,AlAs $\approx 0,15\%$ et puits GaAs/GaInAs ($x < 2\%$), $\Delta a/a < 2.2\%$), la contrainte ne peut être relaxée que plastiquement. Dans ce cas, à partir d'une épaisseur dite

critique (e_c), des défauts cristallins, dislocations (quelquefois défauts d'empilement), sont générés et migrent dans le matériau jusqu'à l'interface ; ce processus est irréversible. Toutefois, quand elle se produit ($e > e_c$), cette relaxation opérée pendant l'épitaxie sera souvent partielle, plus ou moins avancée suivant l'épaisseur excédant sa valeur critique et la contrainte éventuelle générée par l'épitaxie postérieure d'autres couches minces de la structure. Dans le cas où les épaisseurs des couches sont inférieures à leurs valeurs critiques (en supposant que l'ensemble des couches ne conduit pas augmenter la contrainte d'une couche particulière, qui pourrait alors excéder la valeur critique et la conduire à relaxer), la contrainte initiale présente dans la(les) couche(s) est préservée.

Le cas des couches contraintes thermiquement est différent. En effet, leur amplitude de contrainte augmente au fur et à mesure du refroidissement. De ce fait, la capacité du matériau à relaxer sa contrainte plastiquement par formation de défauts est impossible. En effet, l'énergie de formation et de migration des défauts dépend de la température[11], et sera inhibée en deçà d'une gamme de température, appelée en métallurgie, limite élastique (400°C pour GaAs par exemple). Or la gamme de température supérieure où la génération de défauts est envisageable correspond à celle où la contrainte thermique est encore faible et d'amplitude insuffisante pour conduire à leur formation. Aux faibles températures, où la contrainte devient plus forte la formation de défauts est inhibée et le seul moyen de relaxation est la formation de craquelures. Celles-ci peuvent être observées par exemple dans le cas de couches GaAs épitaxiées sur silicium quand leur épaisseur est importante ($>7\mu\text{m}$). Si ces défauts ne sont pas formés, on peut raisonnablement estimer que les contraintes thermiques calculées seront entièrement présentes dans la structure.

En général, les matériaux associés en microélectronique possèdent des paramètres de maille et des coefficients de dilatation différents. De ce fait, la contrainte à température ambiante sera une résultante des différents types de contraintes qu'ils emmagasinent : contrainte d'épitaxie/de croissance à haute température et contrainte thermique pendant le retour à la température ambiante. Ces différentes contraintes peuvent se compenser ou s'additionner, cas qui pourra éventuellement modifier les limites de relaxation que nous venons de discuter dans le cadre d'une seule origine des contraintes.

Des contraintes seront donc présentes à température ambiante dans les couches minces pour la microélectronique. L'analyse expérimentale des contraintes de croissance peut être faite lors de la fabrication de la couche, en temps réel, dans le cas de l'épitaxie par jets moléculaire, au moyen de la diffraction d'électrons sous incidence rasante (RHEED) ou réflectométrie diffuse (dans le cas des boîtes quantiques). Sinon, leur analyse est généralement faite ex situ, à température ambiante par mesures locales en utilisant les techniques de caractérisation telles que la déflection laser (mesure de la flèche de l'échantillon), la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, l'ellipsométrie spectroscopique, la nano-indentation, et enfin par les techniques de spectroscopie Raman, cathodoluminescence et de (micro-photoluminescence).

2.3 Les contraintes engendrées par l'oxydation dans les structures GaAs/Al_xGa_{1-x}As

Dans les structures GaAs/(Al_xGa_{1-x}As oxydé), on distingue deux types de contraintes :

- Les contraintes liées au procédé d'épitaxie :

L'arséniure de gallium et l'arséniure de gallium-aluminium cristallisent dans la structure sphalérite dite Zinc-blende. Il s'agit de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés de (¼, ¼, ¼) l'un par rapport à l'autre. Le paramètre de maille de GaAs est égal à 5,6533 Å[12] alors que celui de l'arséniure de gallium-aluminium AlGa_xAs_{1-x} est exprimé en fonction de la composition en aluminium[12] :

$$a_x = 5,6533 + 0,00809x \text{ \AA} \quad (2.3)$$

Comme décrit dans le paragraphe précédent, cette faible différence de paramètre de maille engendre une faible déformation dans le plan des couches de l'ordre de 14-15 10⁻⁴ lors de l'épitaxie des structures GaAs/AlAs[12]. A cette déformation se rajoute une deuxième déformation lors du refroidissement des structures épitaxiées (T_{épitaxie} ≈ 600-700°C), due à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'arséniure de gallium (α_{GaAs} = 5,97 10⁻⁶/K) et de l'arséniure d'aluminium (α_{AlAs} = 4,28 10⁻⁶/K). La déformation dans le plan des couches peut être calculée en utilisant l'équation 2.1.

- Les contraintes associées au procédé d'oxydation :

La montée en température de la structure pour son oxydation à 400-450°C réduit légèrement la contrainte thermique précédente. En revanche, le refroidissement des couches après l'oxydation partielle de la couche enterrée d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ conduit à retrouver cette contrainte thermique dans la partie non oxydée ; dans la zone oxydée, le refroidissement provoque une déformation plus importante, associée à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'arséniure de gallium ($\alpha_{\text{GaAs}}=5,97 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) et de l'oxyde d'aluminium ($\alpha_{\text{AlO}_x}=8,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Il y aura donc un gradient de contrainte thermique à l'interface entre la partie oxydée et celle non oxydée, mais qui restera toutefois faible. De plus, dans la partie oxydée, se rajoute une déformation (contraction) provoquée par l'oxydation de la couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ qui peut atteindre 13% de l'épaisseur initiale de la couche (cas de l'arséniure d'aluminium pur). Vu son importance et son impact sur les propriétés physiques des composants VCSELs (ou autre), cette déformation fera l'objet de la suite de ce chapitre.

2.3.1 Le phénomène de réduction du volume de la couche oxydée

2.3.1.1 Origine

Lors de l'oxydation thermique humide d'une couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ enterrée ($x>90\%$), une réduction de l'épaisseur de la couche oxydée a été observée : il s'agit d'une contraction de 12 à 13%[5][13] de l'épaisseur initiale de la couche dans le cas de l'arséniure d'aluminium pur ; elle peut être abaissée jusqu'à 6,7% en rajoutant 2% de gallium à la composition de la couche[14]. Ce phénomène a été expliqué dans la littérature[5][14] par une diminution du volume par atome d'aluminium suite à la transformation de la couche. En effet, lors de l'oxydation, ce volume passe de $(3,57 \text{ \AA})^3$ dans l'arséniure d'aluminium à $(2,85 \text{ \AA})^3$ dans le cas de l'oxyde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cela correspond à une réduction de volume de 20%. La différence entre cette estimation théorique et les valeurs expérimentales a été justifiée d'une part, par la forte porosité de la couche oxydée et, d'autre part, par la présence de phases amorphes dans l'oxyde[15][16]. En outre, une étude de l'interface oxyde/semiconducteur par microscopie électronique en transmission a montré l'existence d'une zone de transition de 200 nm d'extension latérale sur laquelle un changement graduel de l'épaisseur de la couche à partir de l'interface oxyde/AlAs a été observée[13].

2.3.1.2 Etude bibliographique

Vu son importance et son impact sur les performances et la fiabilité des composants et des systèmes optoélectroniques (VCSELs, miroirs de Bragg, guides d'onde, cristaux photoniques,...), la déformation engendrée par le procédé d'oxydation a fait l'objet de quelques études dont nous allons décrire les cinq principales. Dans la première, Keller et al[15] ont couplé la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) avec la simulation numérique pour caractériser le champ de déformation élastique engendré par l'oxyde. Une cartographie du champ a été réalisée avec une résolution spatiale de 30 nm et a permis de montrer que le champ de déformation est non uniforme. Il s'étend autour de toutes les interfaces oxyde/semiconducteur sur une zone de 1-2 μm . Les résultats de la simulation numérique en 2D de la déformation sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, ils présentent une déformation maximale dans la zone du front d'oxydation, qui n'a pas été observée en diffraction des électrons rétrodiffusés. Cela a été expliqué, d'une part, par la différence entre les propriétés élastiques de l'oxyde réel (AlOx) et celles de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et, d'autre part, par la forme du front d'oxydation : considéré droit dans le modèle, le front d'oxydation réel présente une forme arrondie d'après les observations en microscopie électronique en transmission effectuées par ces auteurs (voir figure II.1). Par ailleurs, la prise en compte (ou pas), dans le modèle, de l'existence d'une zone de transition latérale (changement graduel de l'épaisseur que nous avons évoqué dans le paragraphe précédent) n'a pas été

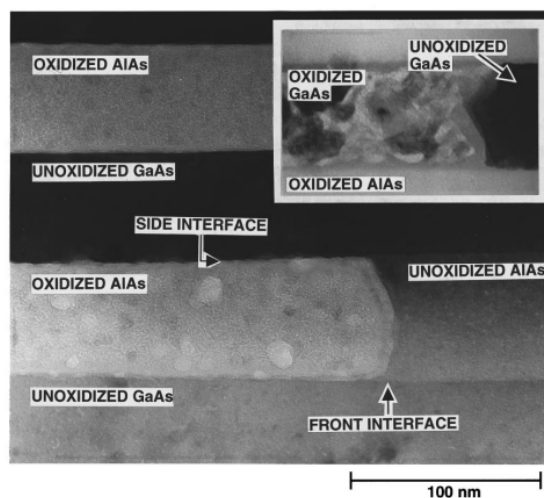


Figure II.1 : Image MET de la section d'une multi-couche GaAs/(Al)As partiellement oxydé), montrant la forme arrondie du front d'oxydation[13].

mentionnée dans la publication. La présence de cette zone pourrait aussi alléger le champ des déformations autour du front d'oxydation.

Trois autres études reposent sur la spectroscopie Raman, technique particulièrement adaptée à la caractérisation locale des contraintes du fait qu'elle a une mise en œuvre rapide, qu'elle n'est pas destructive et qu'elle apporte des résultats quantitatifs (mesure des contraintes/ déformations). La première de ces études des contraintes engendrées par l'oxyde a été réalisée par Landesman et al[17]. En utilisant la spectroscopie micro-Raman, ils ont comparé la variation de la fréquence de vibration du réseau cristallin (phonon) du GaAs avoisinant l'arséniure d'aluminium (AlAs) et de celui en contact avec l'oxyde (AlOx). Le décalage de fréquence (en nombre d'onde) est proportionnel à la déformation élastique dans le plan de la structure :

$$\Delta\omega_{LO}(cm^{-1}) = -3,9 * \sigma(GPa) = 0,49 * 10^3 \varepsilon_{//} \quad (2.4)$$

La contribution au décalage de l'échauffement local par le laser d'excitation a été prise en compte et un décalage proprement lié à la contrainte de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ vers les faibles fréquences a été observé. Cela correspond à une déformation en extension d'environ 8×10^{-4} dans le GaAs avoisinant l'oxyde. En outre, la forme et la largeur spectrale (la largeur à mi-hauteur) des pics sont quasi-identiques dans les deux zones analysées sauf dans une zone de diamètre inférieur à $5 \text{ }\mu\text{m}$ autour du front d'oxydation : cela indique que le champ de contraintes est homogène hors du front d'oxydation.

La même technique a été employée pour mettre en évidence le rôle de l'introduction d'une couche très fine (15 nm d'épaisseur) d'arséniure de gallium-aluminium $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ entre l'arséniure de gallium (GaAs) et l'arséniure d'aluminium (AlAs) sur la contrainte induite par l'oxydation. En comparant les résultats obtenus pour deux structures avec et sans une couche $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (figure II.2), Pan et al[18] ont montré que la présence de cette couche permet d'une part, de réduire et d'homogénéiser cette contrainte, et d'autre part, d'inhiber la formation des centres de recombinaison non radiative à l'interface pendant l'oxydation.

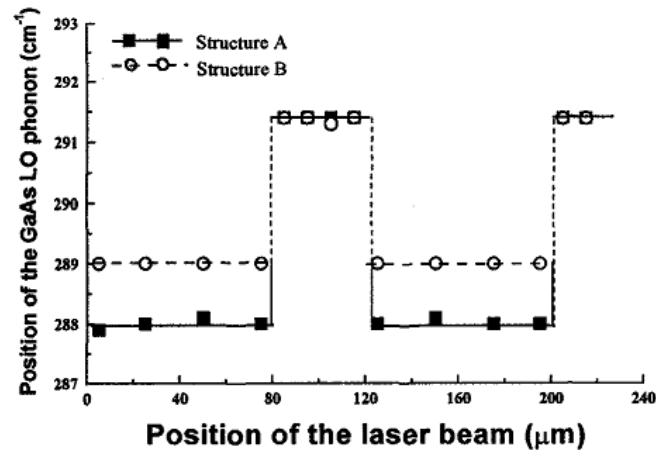


Figure II.2 : Décalage de l'énergie du phonon (LO) dans GaAs : structures (A) sans et (B) avec une couche fine $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$ entre GaAs et AlAs[18].

Ce résultat est donc éclairant. Toutefois, contrairement à l'étude précédente, les auteurs discutent ici d'une contrainte en compression malgré la diminution de la fréquence du phonon, qui indique une contrainte en extension. Par ailleurs, l'effet de l'échauffement local par le laser d'excitation, qui peut provoquer une légère augmentation de l'énergie du phonon et de la largeur à mi-hauteur des pics, n'a pas été évoqué dans ce travail. La dernière étude employant la spectroscopie Raman a été publiée en 2004 par Blokhin et al[19]. Elle a confirmé les résultats obtenus par Landesman et al[17] (résultats très similaires) et mis en évidence qu'une sur-oxydation peut affecter la stabilité mécanique de la structure. Une comparaison des trois études en spectroscopie micro-Raman est présentée dans le tableau récapitulatif de la figure II-3.

Enfin, une étude a été réalisée par Nobuaki et al[20] par une autre technique de caractérisation. Ces auteurs ont mesuré le spectre de photoluminescence d'une zone active composée de trois puits quantiques $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$ placés à 150 nm d'une couche d'arséniure d'aluminium AlAs partiellement oxydée. La contrainte induite par l'oxydation engendre la déformation du réseau cristallin. Cela entraîne un décalage de l'énergie de la photoluminescence des puits quantiques dans les zones contraintes. Dans cette étude, ces auteurs ont conclu que les contraintes induites par l'oxydation ne sont pas significatives. Outre que l'effet de l'échauffement local par le laser d'excitation n'a pas été évoqué, la distance entre l'oxyde et les trois puits quantiques, égale à 150 nm, nous semble trop élevée pour pouvoir mesurer les contraintes induites par l'oxydation.

Etude	Structure	$\sigma_{//}$	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}	Echauffement par le laser
[Landesman et al[17]	Substrat GaAs (100)/ AlAs (100nm)/GaAs (100 nm)	103 MPa	$8 \cdot 10^{-4}$	***	Pris en compte
Pan et al[18]	Substrat GaAs (100)/ AlAs (80 nm)/GaAs (60 nm)	***	$4,5 \cdot 10^{-3}$	***	Non évoqué
Blokhin et al[19]	Substrat GaAs (100)/Al _{0,97} Ga _{0,03} As (227 nm)/GaAs (94 nm)	118 MPa	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$-8 \cdot 10^{-4}$	Pris en compte

Figure II.3 : Comparaison des résultats des trois études de contraintes induites par l'oxydation obtenus en spectroscopie micro-Raman

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la même technique c'est-à-dire la micro-photoluminescence, tout en nous distinguant sur les 5 points suivants :

- Nous avons pris en compte l'effet de l'échauffement local par le laser d'excitation sur le décalage en longueur d'onde de l'émission du puits quantique.
- Nous avons placé un puits quantique à seulement 25 nm de la couche oxydée (de 80 nm d'épaisseur) pour être aussi sensible que possible à la variation de la contrainte/déformation liée à l'oxydation.
- Nous avons couplé cette étude expérimentale par micro-photoluminescence à une simulation numérique par éléments finis sous COMSOL Multiphysics.
- Nous avons mis en évidence la variation de la contrainte mécanique dans la zone de coalescence de deux oxydes adjacents.
- La dernière partie de notre étude a été dédiée à l'investigation des contraintes induites par l'oxydation des couches Al_xGa_{1-x}As « épaisses » (~1µm). Ces couches sont de plus en plus utilisées dans les applications optoélectroniques, en particulier les guides d'ondes à cristaux photoniques.

Dans la suite, nous décrirons d'abord la procédure expérimentale mise en place pour réaliser cette étude. Ensuite, nous discuterons en détail des résultats que nous avons obtenus dans le cas des couches minces (<100 nm), et dans le cas des couches « épaisses » (≈1µm).

2.3.2 La procédure expérimentale et le logiciel de simulation numérique

2.3.2.1 Elaboration des structures par épitaxie par jet moléculaire (EJM)

Nous nous sommes intéressés à l'analyse des contraintes mécaniques élastiques associées à l'oxydation thermique, humide et sélective des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.98$ ou 1). Ces couches sont enterrées dans des structures $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Toutes les structures étudiées dans ce chapitre sont élaborées sur des substrats de GaAs (100) non dopés, grâce à un système d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) de type RIBER 32P. Le principe de la technique de croissance et la description du système d'épitaxie ont été détaillés dans la thèse de Moustapha CONDE (2008)[21].

2.3.2.2 Gravure d'une mesa pour l'oxydation

Pour pouvoir oxyder une couche enterrée d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, il est nécessaire de graver une mesa pour permettre l'accès des espèces oxydantes au flanc latéral de la couche. Un masquage par photolithographie permet de définir les mesas dans la résine ($1\mu\text{m}$ de SPR700). Ces mesas sont ensuite transférées dans le matériau par une gravure sèche (ICP) ou humide (chimique) :

- **Gravure sèche** : Les gravures sont réalisées par ICP (Ion Coupled Plasma) grâce à un bâti de gravure de type Aviza Technology Omega 201, équipé de deux sources RF à 13,56 MHz permettant de contrôler séparément la densité du plasma (RF source) et l'énergie des radicaux (RF platen). Le plasma utilisé est à base de Cl_2/N_2 . Le substrat est maintenu sur un support électrostatique, avec un contrôle en température assuré par un *chiller* ($5-60^\circ\text{C}$) et un flux d'hélium injecté sur la face arrière du support 6 pouces. Le pompage s'effectue via une pompe turbo-moléculaire Boc Edwards H1000C (vide limite d'environ 1mTorr). La recette utilisée ainsi que les vitesses de gravure respectivement de la résine et des semiconducteurs (GaAs , AlAs) sont décrites dans le tableau de la figure II.4.

Température du chiller	Pression de travail	Flux des gaz	Puissance	$V_{gravure}$ SPR700	$V_{gravure}$ GaAs/AlAs
30°C	5 mTorr	Cl ₂ :60 sccm N ₂ :6	S : 60 W P : 500 W	6 nm/s	23 nm/s

Figure II.4 : Recette de gravure par plasma (ICP)

- Gravure humide** : Une solution chimique non sélective à base d'acide acétique, acide bromhydrique et dichromate de potassium (1 :1 :1) est utilisée pour graver les structures étudiées. Les attaques chimiques sont réalisées à 50°C sous agitation (pour s'assurer de l'homogénéité de la solution). Ce type de gravure n'attaque pas les résines, et donc son utilisation est préférable à l'ICP dans le cas de gravures profondes. Cependant, les produits utilisés sont dangereux (cancérogènes et irritants pour la peau et les voies respiratoires) et exigent des précautions très strictes. En outre, la vitesse de gravure diminue en fonction de temps et il est donc difficile d'obtenir des gravures reproductibles. De même, comparé à la gravure par plasma (Figure II.5), la maîtrise de la taille et forme (flancs) des mesas est plus difficile à cause de l'isotropie de la gravure chimique (attaque latérale).

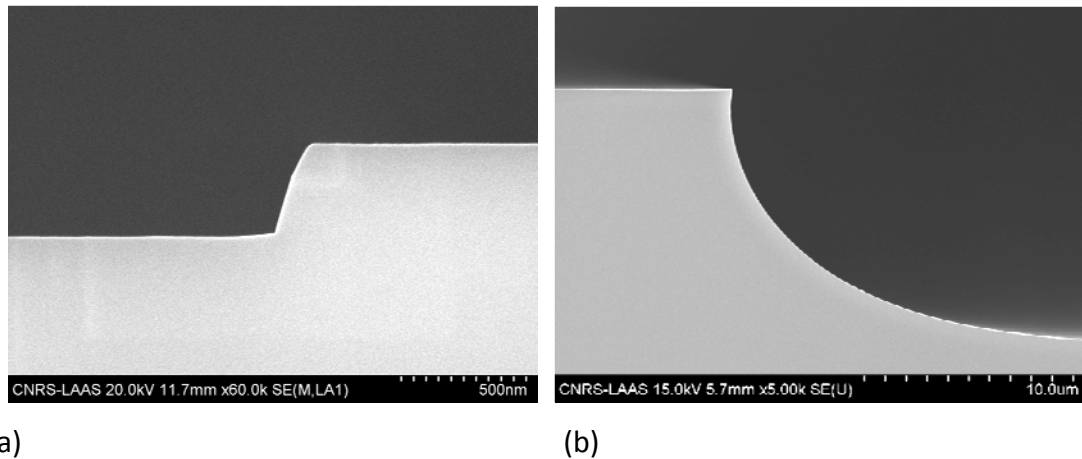


Figure II.5 : Exemples de gravures obtenues par (a) ICP (b) attaque chimique

2.3.2.3 Oxydation et système de contrôle in-situ

Les oxydations ont été réalisées dans un four développé au LAAS et fabriqué par la société AET technologies. Ce four permet d'atteindre des températures comprises entre 300 et 600°C, sous un vide allant jusqu'à 1 mbar. Un échantillon à oxyder est posé à plat sur un

support en silicium de 4 pouces. Il est chauffé par un disque central métallique de la même taille entouré d'un anneau chauffant pour limiter les pertes de bord et obtenir une bonne homogénéité de température. Le pilotage de la température, de la pression et des flux gazeux est complètement automatisé : commande et suivi par ordinateur grâce à un programme spécifique développé au LAAS. Le mélange de gaz est composé de vapeur d'eau et d'azote hydrogéné N_2H_2 qui est employé à la fois comme gaz porteur et gaz de dilution. Les flux liquide et gazeux sont injectés dans une cellule de mélange chauffée à $95^\circ C$ (CEM pour Controlled Evaporation and Mixing) qui permet par pulvérisation de saturer en eau avec le gaz porteur N_2H_2 . Durant l'oxydation, un flux constant du mélange est introduit en continu dans l'enceinte du four, puis évacué via une pompe turbo-moléculaire.

La progression de l'oxydation peut être suivie en temps réel grâce à un système de contrôle optique in-situ mis au point au sein de l'équipe photonique dans le cadre d'un stage CNAM[22]. La différence d'indice de réfraction entre l'oxyde formé et le semiconducteur $Al_xGa_{1-x}As$ entraîne, dans certaines gammes spectrales, une différence de réflectivité observable à la surface permettant de déduire l'extension de la zone oxydée. Cependant, la différence de réflectivité n'est visualisable que pour les longueurs d'onde supérieures à celle correspondant à la bande interdite du GaAs à la température du procédé ($400-450^\circ C$), soit 900 nm). Un système de mesure (microscope, caméra) adapté au proche infrarouge est donc nécessaire. La visualisation directe de l'oxyde est assurée grâce à une caméra CCD sous une illumination filtrée par un monochromateur qui permet de sélectionner les longueurs d'onde pour lesquelles le contraste entre les zones oxydée/non oxydée est le plus fort. La résolution obtenue sur la dimension du diaphragme d'oxyde est de l'ordre du micron. L'optimisation du procédé de l'oxydation et la mise en évidence de l'effet des différents paramètres expérimentaux ont été faites dans le cadre de la thèse de Moustapha CONDE.

2.3.2.4 Caractérisation par micro-photoluminescence

2.3.2.4.1 Principe

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation courante des propriétés optiques des matériaux semiconducteurs à gap direct. Elle peut aussi être utilisée pour étudier celles des nanostructures à base de semiconducteurs à bande indirecte, comme les boîtes quantiques Ge/Si[23][24] ou les nanocristaux de silicium dans une matrice d'oxyde de silicium[25]. Elle est basée sur l'excitation du matériau étudié à l'aide d'une

source laser, dont l'énergie des photons émis est supérieure à la bande interdite du matériau excité, qui résulte en la création de paires électron-trou par absorption des photons incidents. La désexcitation se fait alors par émission de photons si la recombinaison des paires électron-trou ne fait pas intervenir de phonons ou ne se produit pas sur des défauts. La probabilité de recombinaison radiative est donc élevée pour les matériaux à gap direct épitaxiés. L'analyse de la lumière émise permet d'obtenir différentes informations sur les matériaux étudiés telles que la configuration de leur bande d'énergie, les impuretés qu'ils contiennent (non intentionnelles ou dopantes), l'état de leur contrainte, etc.

2.3.2.4.2 *Caractérisation des contraintes*

Prenons le cas d'un puits quantique GaInAs/GaAs tel que celui que nous avons étudié. Un tel puits est principalement contraint du fait de la différence entre les paramètres de maille de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ($x = 0,18 : 5,722 \text{ \AA}$) et du GaAs ($5,6533 \text{ \AA}$). Le puits est sous contrainte compressive. Une contrainte élastique bi-axiale étant appliquée au niveau du puits, la structure de bande de ce dernier s'en trouve modifiée ce qui conduit à un décalage de l'énergie de son pic d'émission de photoluminescence. Le sens de ce décalage et sa valeur dépendent respectivement de la nature et du type de la contrainte ainsi que de son amplitude :

- Dans le cas d'un puits quantique épitaxié, la contrainte qu'il subit étant bi-axiale, la contrainte peut être représentée comme la somme de deux composantes : l'une isotrope et l'autre uni-axiale. Sous l'effet d'une contrainte isotrope, le gap du matériau est modifié. Il augmente si elle est compressive et diminue si elle est extensive.
- Une contrainte uni-axiale a pour effet de lever la dégénérescence des bandes de valence correspondant à $J=3/2$ en $\mathbf{K}=0$. Dans le cas d'une extension, la bande des trous lourds $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ est placée au dessus de celle des trous légers $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$. Dans le cas d'une compression, ce sera l'inverse.

Dans le cas d'un puits soumis à une contrainte biaxiale compressive, la composante isotrope est compressive et la composante uniaxiale est extensive (figure II.6). L'inverse serait obtenu pour un matériau soumis à une contrainte biaxiale extensive.

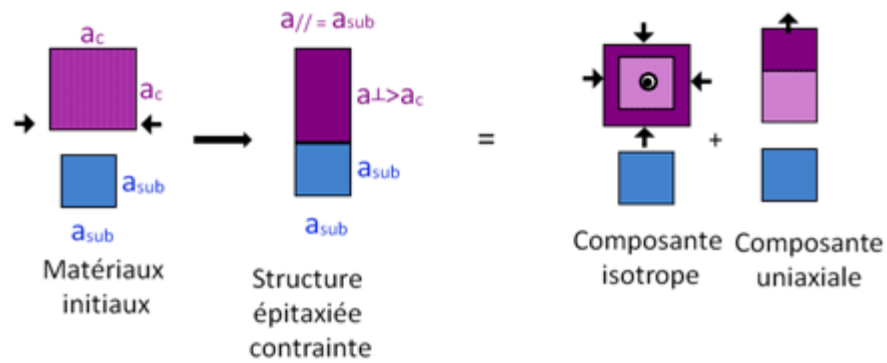


Figure II.6 : contrainte bi-axiale compressive subie par un puits quantique GaInAs/GaAs et sa décomposition en une composante isotrope compressive et une composante uni-axiale extensive.

De ce fait, le spectre de photoluminescence d'un puits quantique GaInAs/GaAs se caractérise par un pic principal d'émission lié à la recombinaison radiative entre les niveaux e_1 (électrons) et hh_1 (trous lourds) du puits. Son énergie est plus grande que celle du même alliage non contraint. Par rapport à l'émission du GaAs, son énergie est plus faible (puits quantique), d'autant plus que la composition du puits sera riche en indium.

2.3.2.4.3 Dispositif expérimental

La source d'excitation est un laser CW émettant une raie à 532 nm (2,33 eV), avec une puissance de 10 mW et une taille de spot de 100 μm de diamètre ce qui permet d'éclairer une zone importante de l'échantillon (figure II.7). Ensuite, grâce à une lentille mobile (F3), il est possible d'obtenir le spectre PL correspondant à chaque point éclairé et de réaliser ainsi une cartographie PL de toute la zone. Le système est refroidi à l'azote liquide (77 K). La résolution spectrale est de 0,08 nm tandis que la résolution spatiale est de l'ordre de 1 μm .

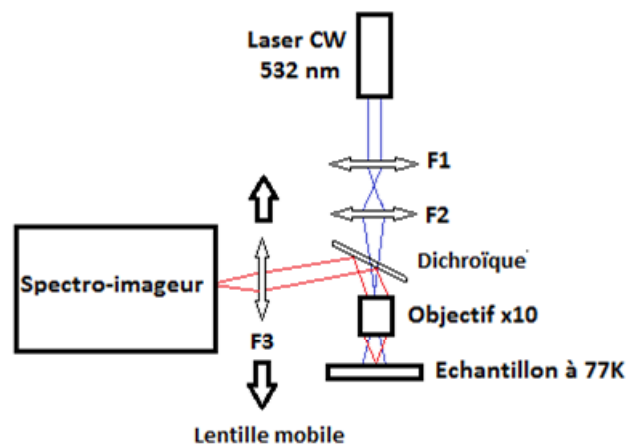


Figure II.7 : Schéma simplifié du montage de micro-PL

2.3.2.5 Logiciel de simulation numérique : COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel commercial développé au Royal Institute of Technology (Suède) qui permet de modéliser une large gamme de phénomènes physiques (électromagnétisme, contraintes mécaniques, problèmes de diffusion, corrosion, transferts de chaleur,...) couplés ou séparés. Il est basé sur la méthode des éléments finis (FEM) qui permet de discrétiser le problème étudié en découpant les différents domaines en mailles appelées éléments finis. La FEM recherche des solutions locales sur tous les sommets des mailles appelés nœuds, et la solution finale est donc la réunion de ces solutions locales interpolées.

COMSOL est constitué d'un noyau sur lequel viennent se greffer différents modules. Selon le problème étudié, il convient donc de se doter du module adéquat. Dans le cadre de notre étude des contraintes dues à l'oxydation nous avons utilisé le module «Solid Mechanics» et nous avons choisi un modèle purement élastique «linear Elastic Material Model». Les différentes étapes suivies pour étudier les contraintes engendrées par l'oxydation sont les suivantes :

- Définition de la structure étudiée en 2D (géométrie, dimensions, matériaux).
- Définition du maillage.
- Définition des conditions aux limites.

Les solutions sont obtenues sous forme de graphiques en 2D, courbes ou tableaux de valeurs. Il est important de vérifier que ces solutions ne dépendent pas d'une manière significative du maillage, et qu'elles sont analogues aux résultats obtenus expérimentalement ou rapportés dans la littérature.

2.3.3 Résultats

2.3.3.1 Etalonnage du four d'oxydation

L'étalonnage du four d'oxydation a été réalisé via un échantillon de référence (2146), constitué d'une couche tampon de GaAs, une couche AlAs (50 nm) et une couche GaAs en surface (100 nm). Il a été élaboré par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat GaAs (100) non dopé (Figure II.8).

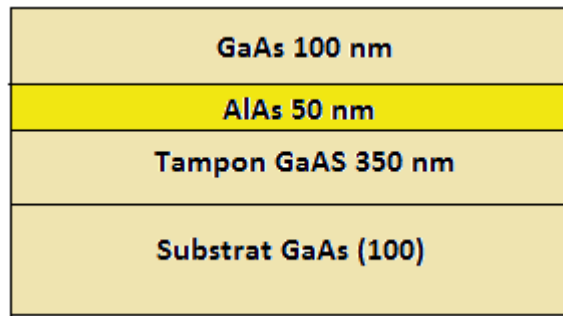


Figure II.8 : Schéma de l'échantillon 2146 réalisé pour l'étalonnage du procédé d'oxydation

Nous avons réalisé l'étalonnage pour trois types de géométrie de mesa : plate (rectangulaire), convexe et concave (circulaire). Les mesas ont été définies par photolithographie. Puis, elles ont été gravées par ICP. Ensuite, l'échantillon a été oxydé sous les conditions suivantes : une température de 420°C et une pression de 500 mbar, sous un mélange de N_2H_2 (0,6 l/min) et de vapeur d'eau (4g/h). Les images du contrôle optique in-situ de l'avancement de l'oxydation sont présentées dans la figure II.9.

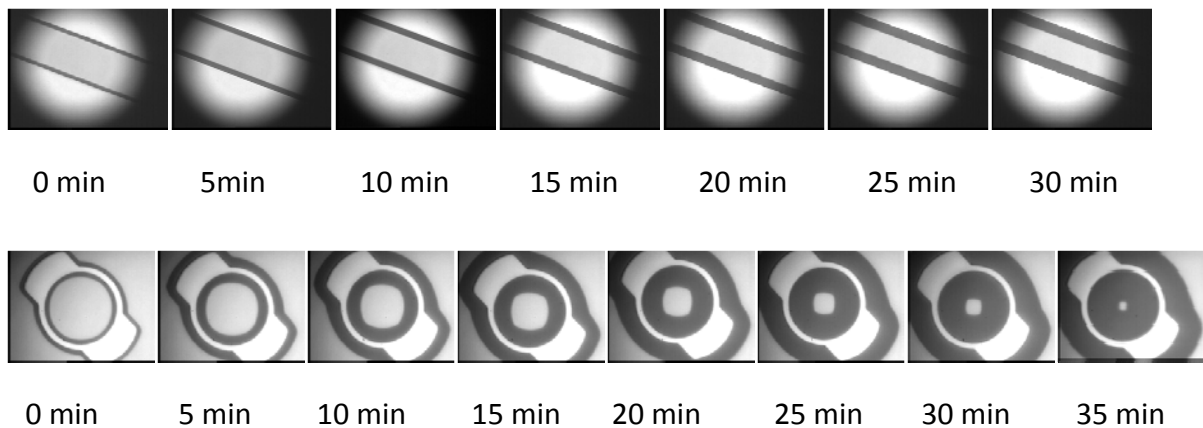


Figure II.9 : Image du contrôle in-situ de la progression de l'oxydation

Ces images montrent une variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la géométrie de la mesa (l'effet 2D décrit dans le chapitre 1). De même, le suivi de l'oxydation des mesas circulaires nous a permis de mettre en évidence l'anisotropie de la vitesse d'oxydation selon l'orientation cristallographique : l'oxydation est plus rapide selon $\langle 100 \rangle$ que selon $\langle 110 \rangle$ (voir chapitre 1).

La variation de la profondeur d'oxydation en fonction du temps a été tracée pour les trois types de mesa (Fig. II. 10). La vitesse d'oxydation la plus élevée a été obtenue dans le cas d'une mesa convexe (0,7 $\mu\text{m}/\text{min}$) alors que celle la plus faible correspond à la géométrie

concave ($0,4 \mu\text{m}/\text{min}$). Dans le cas d'une mesa plate, la vitesse d'oxydation est égale à $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$.

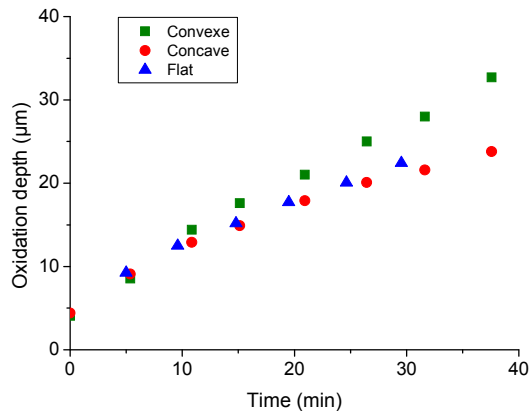


Figure II.10 : Evolution de la profondeur d'oxydation en fonction du temps pour trois mesas de géométries différentes

La progression est linéaire dans les cas de mesas plate et circulaire (convexe). Dans ces cas, l'oxydation est limitée par la réaction chimique. Pour une mesa concave, la progression de l'oxyde est parabolique ; l'oxydation y est contrôlée par la diffusion. Dans le cas d'une mesa d'une mesa convexe, la densité des espèces oxydantes augmente en fonction de la profondeur de pénétration : on part d'une grande surface pour atteindre des sections de plus en plus petites. Pour une mesa concave, c'est exactement l'inverse. Entre les deux, on trouve le cas où la géométrie est plate et la section est donc constante.

2.3.3.2 Etude des contraintes engendrées par l'oxydation des couches minces (<math><100 \text{ nm}</math>)

L'échantillon étudié (Figure II.11) a été élaboré par épitaxie par jets moléculaire sur un substrat de GaAs (100). Le puits quantique a été placé à 25 nm seulement de la couche AlAs à oxyder pour être le plus sensible possible à la variation de la contrainte induite par l'oxydation. Ensuite, des mesas de formes rectangulaires et en losange avec différentes dimensions (100, 200, et 300 μm) ont été gravées par ICP pour ouvrir l'accès à la surface latérale de la couche AlAs à oxyder. Puis, l'échantillon a été oxydé pendant 60 minutes à 420°C , sous une pression de 500 mbar, pour atteindre à la fin une profondeur d'oxydation de 42 μm .

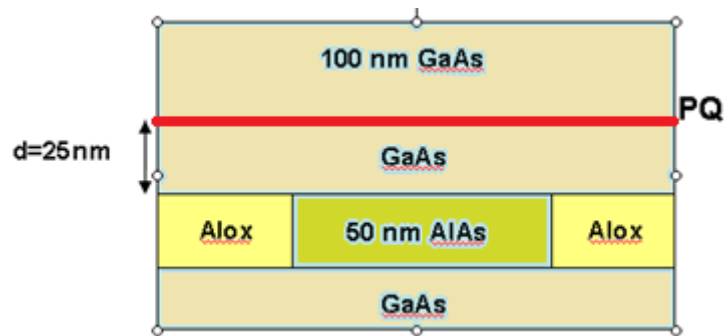


Figure II.11 : Schéma d'une mesa oxydée de l'échantillon 3005

2.3.3.2.1 Analyse par micro-photoluminescence

La figure II.12 (a) montre une vue de dessus prise par microscopie optique de la partie analysée par micro-photoluminescence d'une mesa (en losange) partiellement oxydée : les zones A et B correspondent respectivement aux zones oxydée et non oxydée. La cartographie (2D) en longueur d'onde de l'émission de μ -PL du puits quantique est représentée dans la figure II.12 (b). Nous observons un léger décalage de la longueur d'onde vers le bleu en traversant le front d'oxydation vers la zone oxydée (A). Ce décalage est uniforme le long du front d'oxydation et sur toute la région oxydée sauf dans la zone de coalescence des oxydes adjacents où il devient plus important par rapport au reste de la zone étudiée.

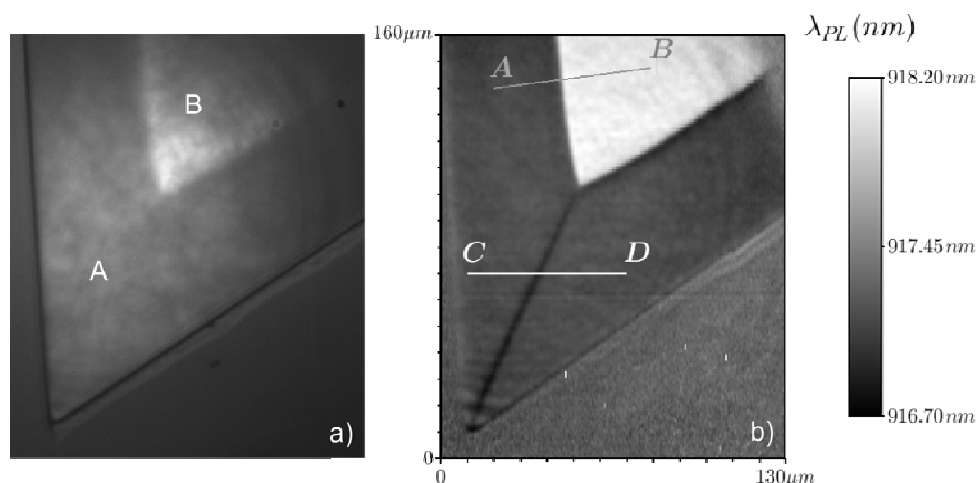


Figure II.12 : (a) Vue de dessus de la partie analysée par μ -PL d'une mesa partiellement oxydée. (b) Cartographie de la longueur d'onde de l'émission du puits quantique dans les zones oxydée (A) et non oxydée (B)

Le profil de la longueur d'onde de l'émission du puits selon la section AB est représenté dans la figure II.13 (à gauche). Un décalage $\Delta\lambda \approx -1$ nm a été observé en passant de la zone non oxydée (B) à la zone oxydée (A). Trois facteurs peuvent être à l'origine de ce décalage :

- Un effet de microcavité optique.
- Une différence de température entre la zone oxydée et la zone non oxydée due à la différence d'absorption de la puissance optique du laser d'excitation.
- Des contraintes mécaniques associées au changement de volume de la couche lors de l'oxydation.

Le calcul de la matrice de transfert de la structure nous a permis de rejeter la première hypothèse (pas d'effet de microcavité optique). De même, nous avons calculé l'augmentation de température liée à l'échauffement par le laser d'excitation dans chacune des deux zones (A et B):

$$\Delta T = P \cdot R_{th} \quad (2.5)$$

Où P est la puissance optique du laser (10 mW), et R_{th} la résistance thermique de zone d'absorption, définie par :

$$R_{th} = \sum_{i=1}^n \frac{e_i}{\lambda_i A} \quad (2.6)$$

Où e_i et λ_i sont respectivement l'épaisseur et la conductivité thermique de la couche i, et A est l'aire du spot du laser d'excitation ($A = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$). Pour $\lambda_{\text{GaAs}} = 55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda_{\text{AlAs}} = 91 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et $\lambda_{\text{AlOx}} = 0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, les résultats obtenus indiquent une variation de température $\Delta T_1 \approx 10^{-2} \text{ K}$ dans la zone GaAs/AlAs et $\Delta T_2 \approx 10^{-1} \text{ K}$ dans la zone GaAs/AlOx. Or la variation de la longueur d'onde d'émission d'un puits quantique $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$ (à 77 K) en fonction de la température est de $\frac{\partial \lambda}{\partial T} = 0,15 \text{ nm K}^{-1}$. Ce calcul montre que le décalage de la longueur d'onde de l'émission du puits quantique liée à la différence de température entre les deux zones est négligeable ($< 10^{-2} \text{ nm}$). Nous pouvons ainsi conclure que le décalage mesuré par micro-photoluminescence est associé à la contrainte mécanique induite par l'oxydation.

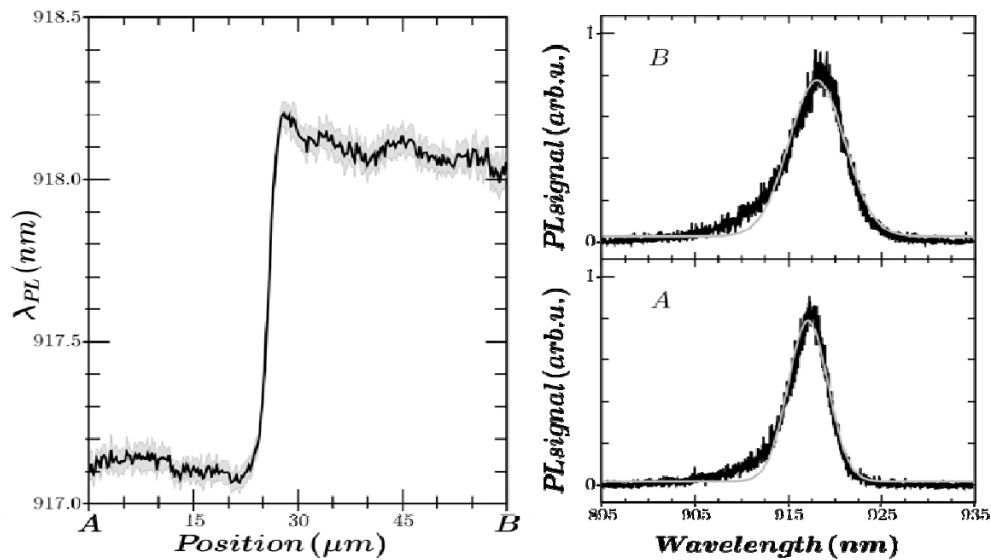


Figure II.13 : A gauche : évolution de la longueur d'onde de l'émission du puits quantique le long de la section AB. A droite : les spectres d'émission du puits aux points A et B.

En plus du décalage de la longueur d'onde de l'émission, la comparaison de la largeur à mi-hauteur des deux pics d'émission dans les deux zones montre une légère réduction dans la zone oxydée (à droite de la figure II.13). Cela pourrait être dû à la baisse de la densité des porteurs dans la zone au dessus de l'oxyde (AlOx) : ce dernier forme une barrière d'énergie qui empêche les porteurs créés en profondeur de la structure de venir se recombiner dans le puits quantique.

Egalement, nous nous sommes intéressés à la zone de coalescence des fronts d'oxydation. Pour différentes applications en photonique, cette zone est le siège de champs électromagnétiques intenses qui affectent les performances des composants concernés. Nous avons analysé cette zone par micro-photoluminescence dans le cas d'une mesa en losange selon la section CD (figure II.12). Seule la zone de coalescence correspondant à l'angle obtus du losange présente une légère diminution de la longueur d'onde $\Delta\lambda \approx -0,27$ nm (figure II.14). Cela qui indique un maximum de contraintes dans cette zone. La différence de comportement entre l'angle obtus et l'angle aigu du losange pourrait être liée à la variation de la distribution des contraintes mécaniques induites par l'oxydation en fonction de la géométrie (rapport volume contraint/surface libre).

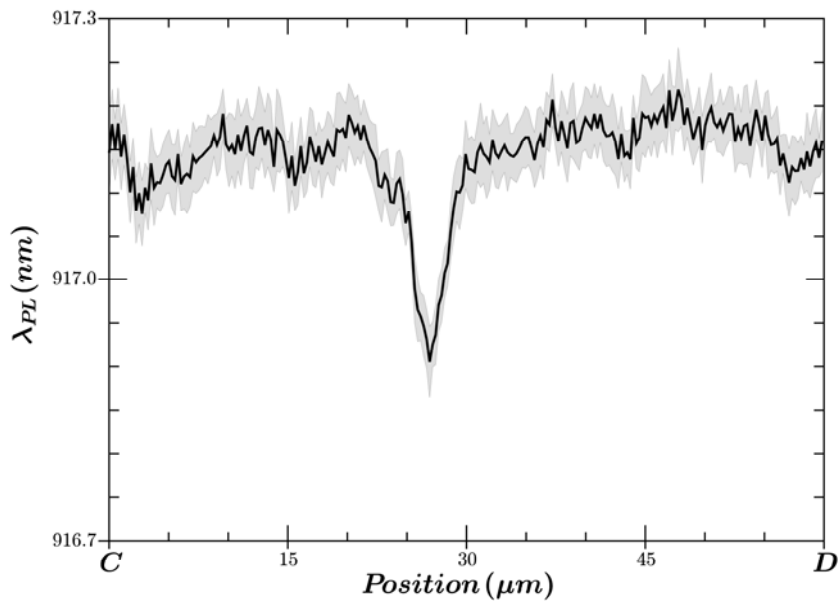


Figure II.14 : Evolution de la longueur d'émission du puits dans la zone de coalescence (section CD de la figure II.12)

2.3.3.2.2 Simulation numérique sous COMSOL Multi-physics

Pour modéliser les contraintes engendrées par l'oxydation, nous avons défini une mesa ayant la même structure que l'échantillon 3005 (oxydé) : 100 μm de largeur, 0,675 de hauteur, et 42 μm de profondeur d'oxydation (voir figure II.15). A l'interface AlOx/AlAs nous avons introduit une zone intermédiaire de 200 nm d'épaisseur où les propriétés mécaniques de la couche évoluent linéairement pour passer de celles de l'alumine γ -Al₂O₃ (module d'Young E= 400 GPa, coefficient de Poisson ν = 0,22) à celles d'arséniure d'aluminium AlAs (E=85,3 GPa, ν = 0,32). Cette zone intermédiaire a été observée par Takamori et al par microscopie électronique en transmission [13]. Le front d'oxydation a été défini par le milieu de cette zone. En absence de connaissance précise des propriétés mécaniques de l'oxyde AlOx (mélange d'alumine γ -Al₂O₃ et d'oxydes amorphes d'aluminium et d'arsenic) celles-là ont été assimilées à celles de l'alumine γ .

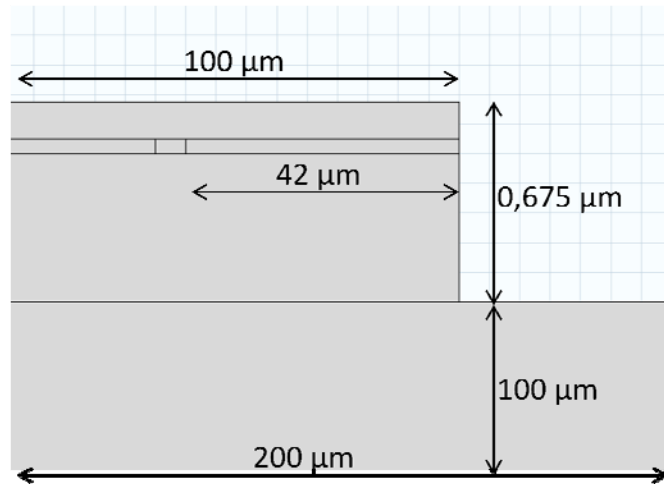


Figure II.15 : Schéma de la mesa définie dans le modèle de simulation

Ensuite, nous avons choisi un maillage triangulaire avec un raffinement régulier : très fin dans les zones les plus contraintes (l'oxyde et sa proximité) et qui s'élargit progressivement en s'éloignant de cette couche (voir figure II.16). Pour valider ce maillage, nous avons vérifié que la solution de la simulation n'en dépend pas significativement.

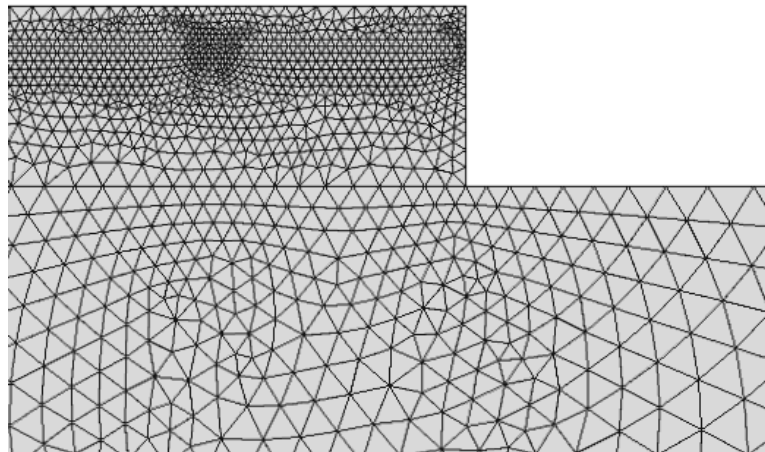


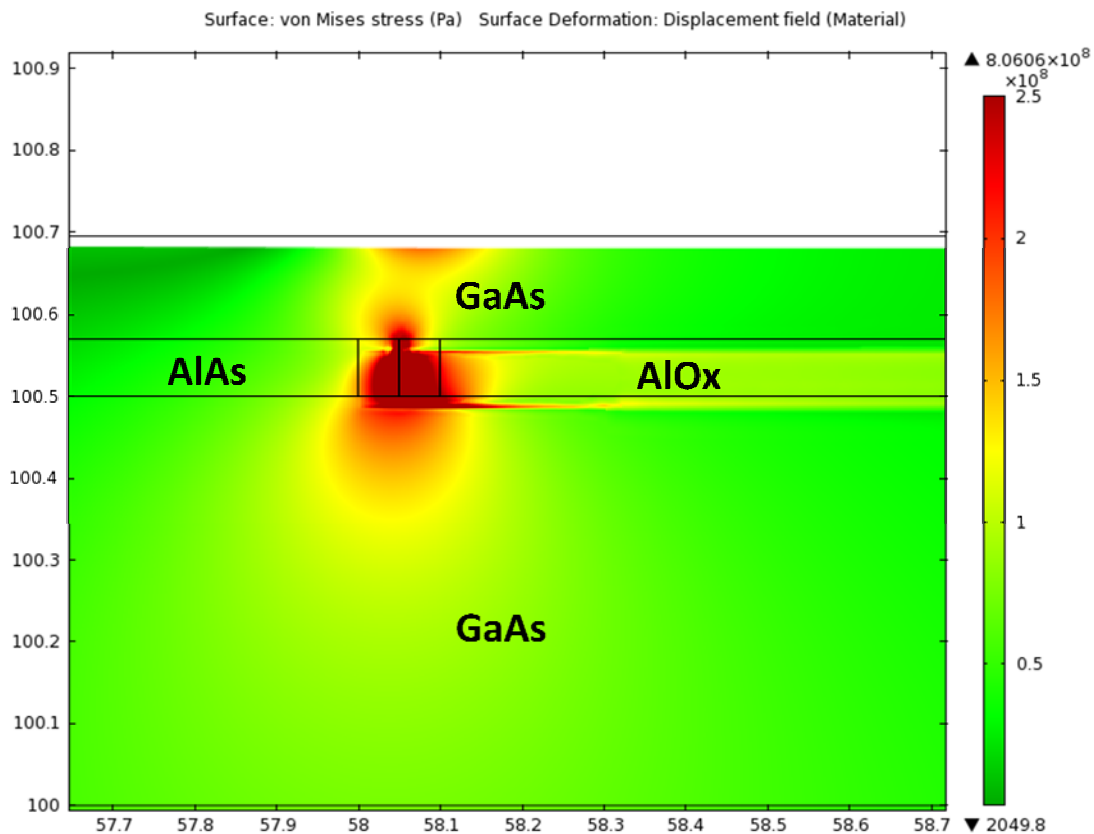
Figure II.16 : Le maillage triangulaire à raffinement régulier utilisé dans la simulation

Comme vu au début de ce chapitre, la contraction de la couche due à l'oxydation de l'arséniure d'aluminium pur est d'environ 20%. Pour modéliser ce phénomène, nous avons imposé un déplacement vers le bas équivalent à 20% de l'épaisseur de la couche ce qui correspond à 10 nm à partir du front d'oxydation et tout le long de l'interface supérieure entre l'oxyde et le GaAs. La simulation sous COMSOL nous a permis de déterminer différents types de contraintes/déformations : principales, selon un axe, de cisaillement, de Von

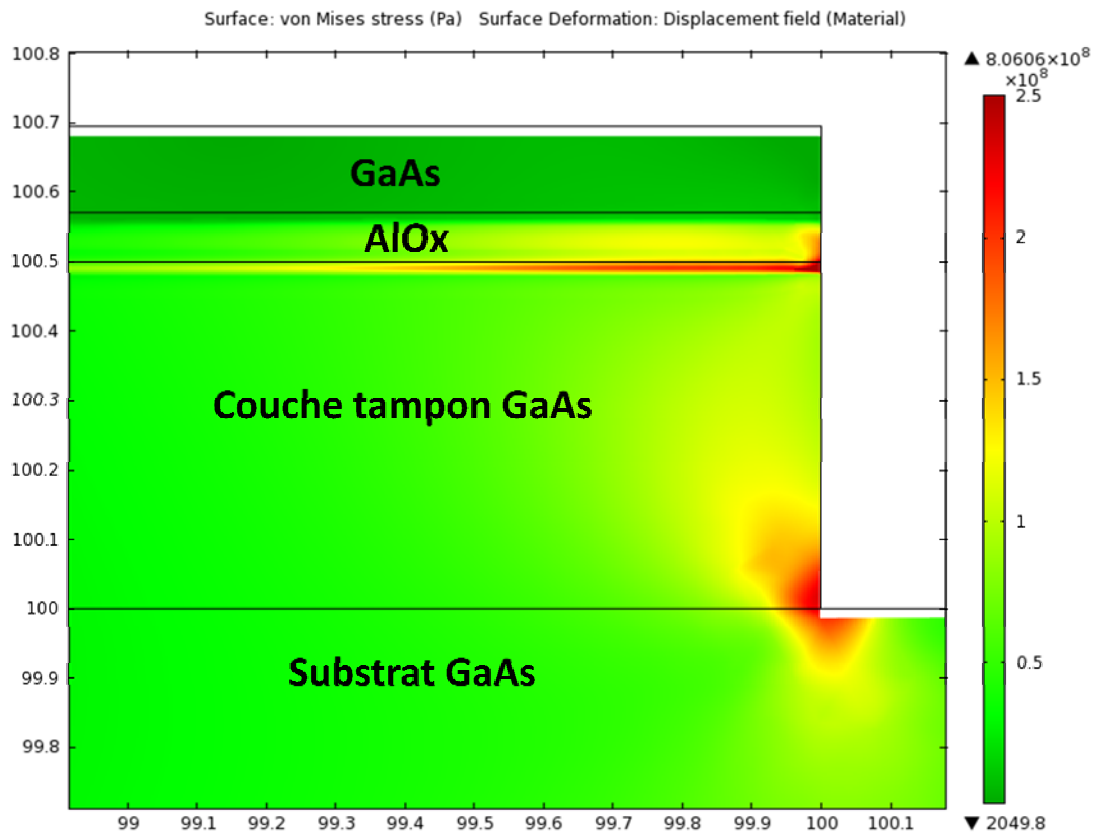
Mises... La comparaison des solutions obtenues (distribution et ordre de grandeur des contraintes/déformations) avec les résultats expérimentaux par micro-photoluminescence montre un meilleur accord entre ces derniers et les contraintes de Von Mises calculées sous COMSOL. Cela confirme les résultats de Keller et al[15] qui ont aussi observé un bon accord entre les mesures de déformations par EBSD et le calcul par éléments finis du champ de déformation de Von Mises. Cette déformation est équivalente à une « moyenne » de toutes les composantes du tenseur des déformations. Elle est définie par:

$$\varepsilon_{vonMises} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{[(\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 + (\varepsilon_y - \varepsilon_z)^2 + (\varepsilon_x - \varepsilon_z)^2 + 6(\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2)]} \quad (2.7)$$

Le champ des contraintes de Von Mises est représenté sur la figure II.16. Nous observons une accumulation des contraintes dans deux zones : au niveau de l'interface AlAs/AIOx (figure II.17a) et au bord de la mesa (figure II.17b).



(a)



(b)

Figure II.17 : Accumulation des contraintes au niveau (a) de l'interface AlOx/AlAs et (b) du bord de la mesa.

Entre ces deux zones, le champ de contraintes de Von Mises présente un plateau tout le long de l'interface AlOx/GaAs avec une valeur moyenne autour de 20 MPa, calculée au niveau du puits quantique, c'est-à-dire à 25 nm au dessus de la couche oxydée (figure II.18). Dans cette zone, les calculs sous COMSOL indiquent une déformation $\epsilon_{//}$ en compression qui varie entre -0,05% et -0,13% et une déformation ϵ_{\perp} en tension comprise entre 0,017% et 0,04%. En appliquant ces déformations à la structure de bande du puits quantique, nous avons obtenu décalage de la longueur d'onde d'émission du puits compris entre -1,5 nm et -3 nm. Ce calcul est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus en micro-photoluminescence ($\Delta\lambda = -1$ nm).

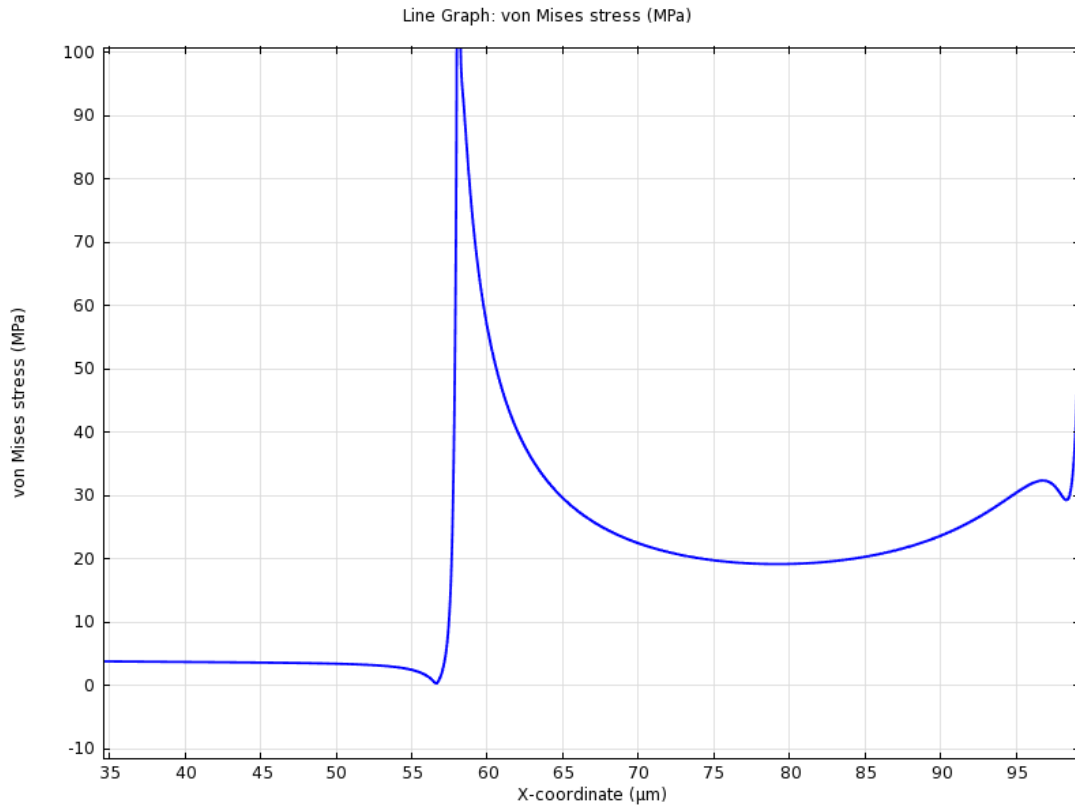


Figure II.18 : Variation de la contrainte de Von Mises le long du puits quantique

Cependant, l'accumulation de contraintes au niveau du front d'oxydation n'a pas été observée en micro-photoluminescence. Nous pensons que cette accumulation de contraintes est principalement liée au changement brutal de l'épaisseur de la couche que nous avons imposé dans le modèle. En réalité, ce changement est progressif (étalé sur quelques microns) ce qui permet d'alléger et uniformiser les contraintes. La valeur de la contrainte à l'interface AlOx/AlAs calculée par COMSOL est donc surévaluée. Une deuxième source d'erreurs dans le modèle COMSOL est la différence entre les propriétés mécaniques réelle de l'AlOx (mélange d'alumine, amorphe et poreuse, et d'alumine γ -Al₂O₃) et celles utilisées dans le modèle (γ -Al₂O₃). De même, le front d'oxydation, considéré comme plan dans le modèle, présente une forme arrondie d'après les observations en microscopie électronique en transmission. D'un autre côté, la comparaison de ces résultats avec ceux rapportés dans la littérature, résumés dans la figure II.3, montre que les valeurs de la déformation (dans le plan de la couche) sont du même ordre de grandeur.

2.3.3.3 Oxydation des couches épaisses

Contrairement à l'oxydation des couches fines, les recherches qui ont étudié l'oxydation des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ épaisses sont très rares. Ces couches sont utilisées principalement dans les guides d'ondes à cristaux photoniques [26][27][28]. Vu leur épaisseur, leur oxydation est plus délicate que celle des couches fines. Elle induit des contraintes très importantes dans la structure qui fragilisent sa tenue mécanique et peuvent provoquer un délaminage de la couche oxydée. Il est donc crucial de bien optimiser le procédé d'oxydation pour éviter la dégradation de la structure.

Pour étudier l'oxydation des couches épaisses, un échantillon (2315) a été réalisé par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de GaAs (100) non dopé. La structure de cet échantillon est représentée dans la figure II.19.

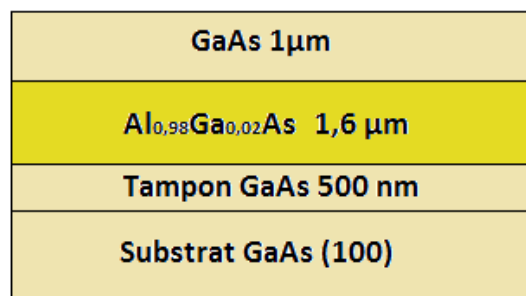


Figure II.19 : Schéma de l'échantillon 2315

L'échantillon a été gravé par ICP pour définir des mesas planes de 100, 200, et 300 μm de largeur permettant d'ouvrir l'accès à la couche $\text{Al}_{0,98}\text{Ga}_{0,02}\text{As}$ enterrée. Ensuite, l'échantillon a été clivé en trois morceaux qui ont été oxydés respectivement pendant 5, 10 et 30 min à 420°C sous un flux de N_2H_2 (0,6l/min) saturée en vapeur d'eau (10g/h).

2.3.3.3.1 Observation en microscopie électronique à balayage

Après l'oxydation, les trois morceaux ont été observés par microscopie électronique en balayage (MEB) (via un microscope Hitachi FEG S4800). Contrairement aux couches fines oxydées qui présentent un front d'oxydation arrondi[13][29], les images MEB de l'oxydation des couches épaisses montrent un front d'oxydation oblique avec un angle α par rapport à la verticale (figure II.20).

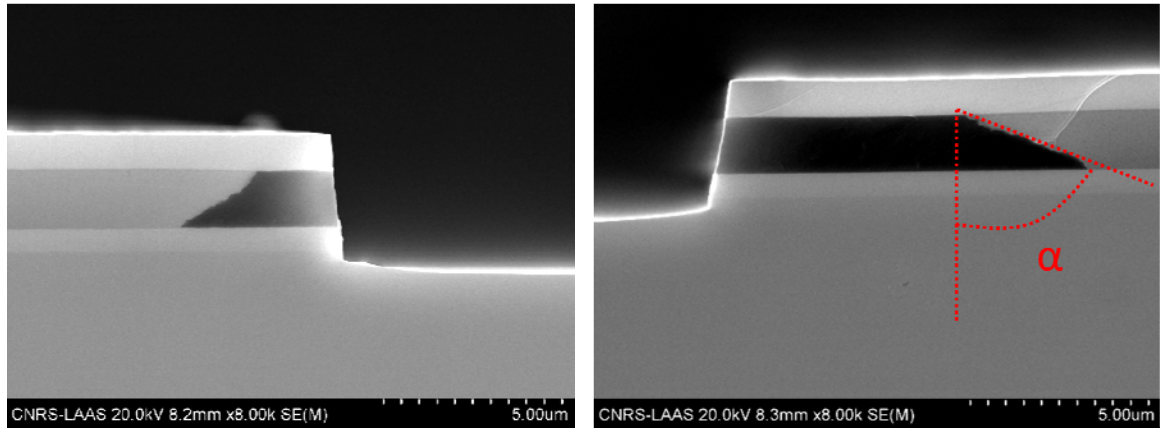


Figure II.20 : Images MEB de l'échantillon 2315 oxydé à 420°C pendant 5 min (à gauche) et 30 min (à droite)

L'angle α se forme principalement dans les dix premières minutes de l'oxydation. Ensuite, il continue à augmenter lentement en fonction de la profondeur d'oxydation (figure II.21).

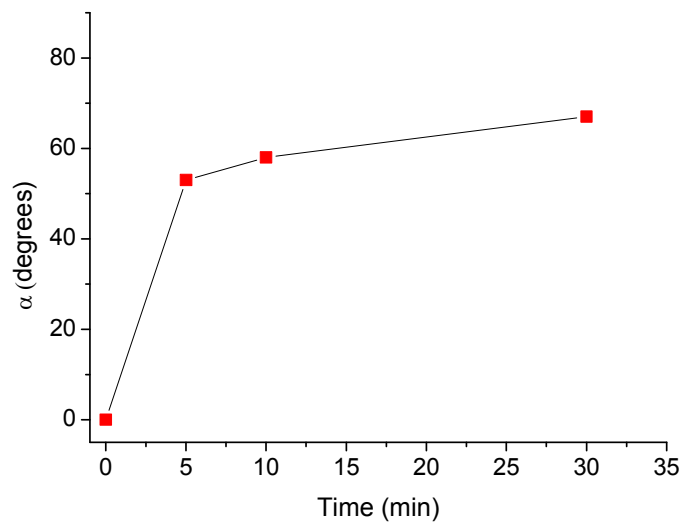


Figure II.21 : Variation de l'angle α en fonction du temps (/de la profondeur) d'oxydation

La forme oblique du front d'oxydation pourrait être liée à une accélération de l'oxydation au niveau de l'interface inférieure de la couche à cause de la formation de microfissures qui précède le délaminage de cette interface à partir du bord de la mesa (figure II.22).

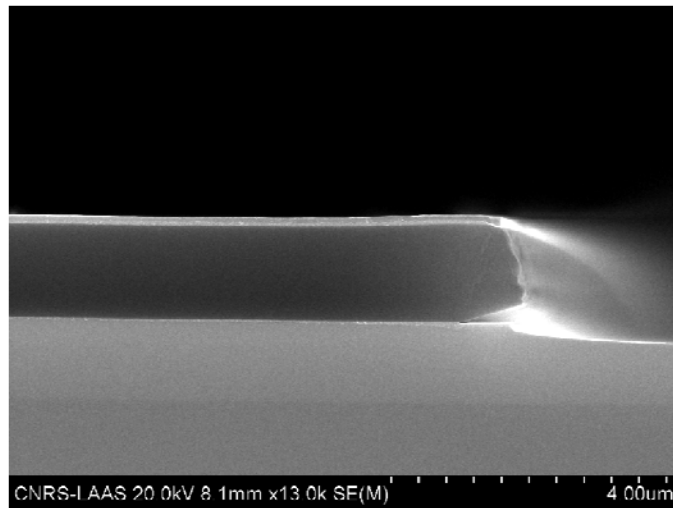


Figure II.22 : Image MEB présentant un délaminage de l'interface inférieure AlOx/GaAs capable de provoquer une accélération de l'oxydation.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons gravé un autre morceau de l'échantillon 2315 en arrêtant la gravure, cette fois-ci, au milieu de la couche $Al_{0,98}Ga_{0,02}As$. Ensuite, cet échantillon a été oxydé dans les mêmes conditions que les morceaux précédents, puis observé au MEB (figure II.23)

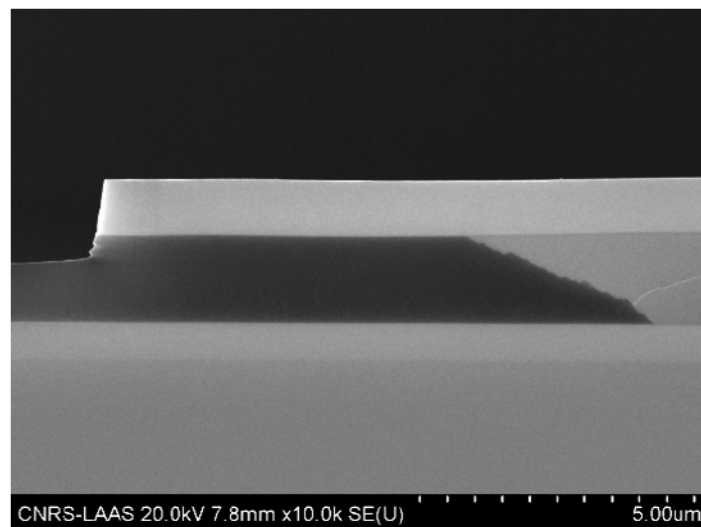


Figure II.23 : Image MEB de l'échantillon 2315 montrant l'arrêt de la gravure au milieu de la couche oxydée

Nous avons vérifié que le front de l'oxyde présente la même forme oblique que pour les échantillons précédents. Nous pouvons ainsi déduire que cette forme n'est pas due à un délaminage au bord de la mesa (au niveau de l'interface inférieure GaAs/AlOx).

La deuxième hypothèse suppose que cette forme oblique est liée aux contraintes internes dans la couche dues au changement de son volume lors de l'oxydation. L'effet de la contrainte interne sur la cinétique dans le cas de l'oxydation humide du silicium a été mis en évidence par Kao et al[30][31]. Ces auteurs ont établi un modèle en 2D (dérivé du modèle de Deal-Grove) dans lequel la constante de réaction et le coefficient de diffusion sont exprimés respectivement en fonction de la composante normale (à l'interface Si/SiO₂) de la contrainte « visqueuse » σ_{nn} et de la pression P dans l'oxyde :

$$K_s = K_0 \exp \left\{ \frac{-\sigma_{nn}(\Omega_{SiO_2} - \Omega_{Si})}{KT} \right\} \quad (2.8)$$

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-PV_a}{KT} \right) \quad (2.9)$$

avec Ω_{SiO_2} le volume moléculaire de SiO₂, Ω_{Si} le volume atomique de Si, et V_a le volume d'activation de la diffusivité. Ce modèle considère que l'oxyde de silicium se comporte comme un fluide visqueux à la température d'oxydation. Dans le cas de l'oxydation humide du silicium, cette hypothèse est valable pour des températures supérieures à 965°C[32]. Dans notre cas, le matériau est différent et l'oxydation de l'AlGaAs se déroule à des températures plus basses (400-450°C), et nous ne disposons pas des données/arguments nécessaires pour pouvoir considérer l'AlOx comme un fluide visqueux et appliquer un tel modèle. Cependant, le modèle de Kao nous a permis de nous attendre à un effet de la contrainte interne dans l'oxyde (AlOx) sur la cinétique d'oxydation que nous allons essayer d'analyser dans la suite de ce chapitre.

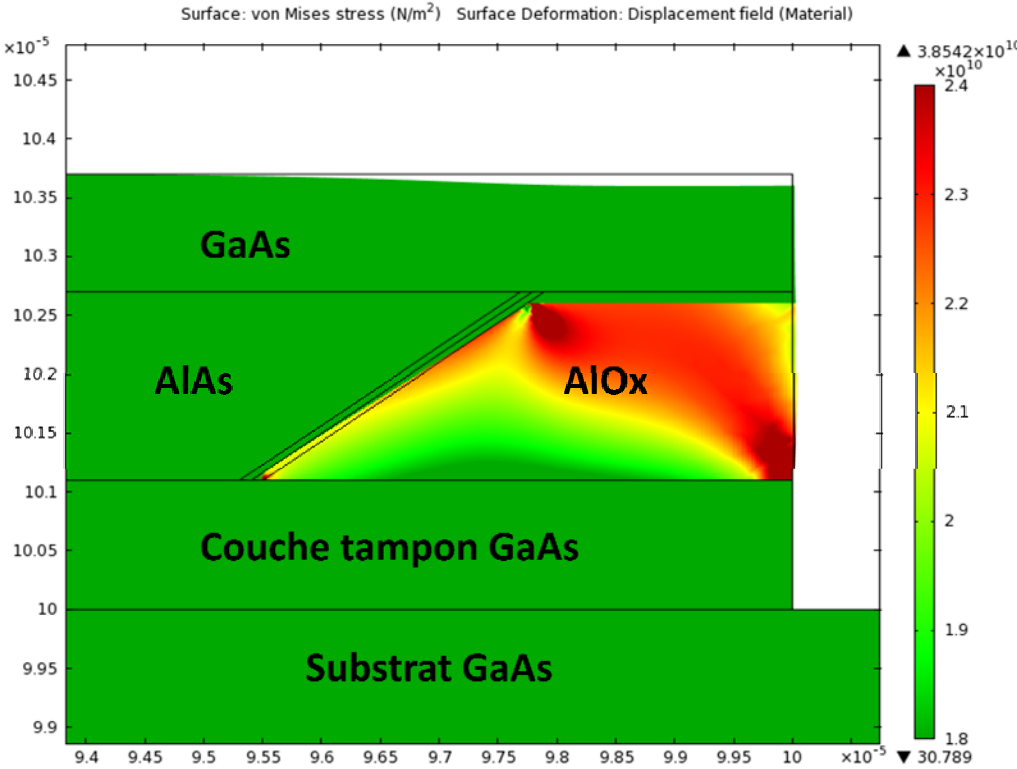
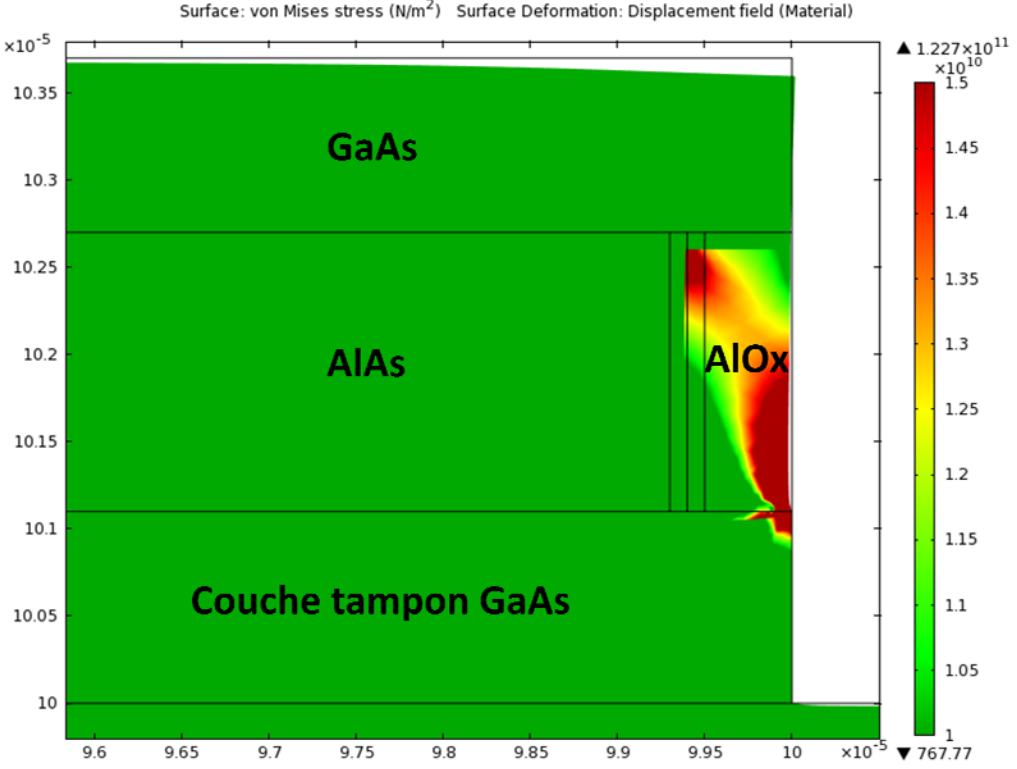
L'effet de la contrainte sur l'oxydation des couches AlGaAs a été étudié par Yoshikawa et al[33] pour expliquer la forme arrondie du front d'oxydation dans le cas des couches fines (<100 nm). D'après cette étude, les contraintes internes dans la couche exercent une force négative qui s'oppose à la diffusion des espèces oxydantes dans la couche oxydée :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(D \frac{\partial C}{\partial x} - B\sigma C \right) \quad (2.10)$$

avec C est la concentration des oxydants, D leur coefficient de diffusion dans la couche, B un terme associé à leur mobilité et σ est la contrainte interne dans la couche. Or la forme arrondie du front de l'oxyde observée dans le cas des couches fines est symétrique : elle

présente la même courbure au niveau des deux interfaces AlOx-GaAs. Cela n'est pas le cas des contraintes aux interfaces de la couche épaisse car déformer la couche superficielle (capping) de GaAs est beaucoup plus facile que déformer le substrat qui est beaucoup plus épais). Nous trouvons que l'explication de Naone et Coldren[29] qui associent la forme arrondie à un phénomène d'interface (l'effet Gibbs-Thomson) est plus adaptée dans le cas des couches très fines où les effets d'interface prédominent. Dans le cas des couches épaisses, les effets d'interface deviennent limités par rapport à l'épaisseur de la couche alors que les contraintes mécaniques y sont plus importantes. Il est donc possible que la forme oblique du front de l'oxyde soit due à ces contraintes.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons modélisé le champ de contraintes dans la structure sous COMSOL. De la même manière que l'échantillon 3005, nous avons défini une mesa ayant la structure de l'échantillon 2315. Le même type de maillage a été choisi pour cet échantillon (trinagulaire avec raffinement régulier) et les mêmes propriétés mécaniques (modules d'Young, coefficients de Poisson). La contraction de la couche a été modélisée par un déplacement vers le bas de l'interface supérieure AlOx/GaAs de 6% de l'épaisseur initiale de la couche. La figure II.24 présente le champ de contrainte de Von Mises dans la structure pour quatre profondeurs d'oxydation dont la première est de 0,5 μm (avec une interface AlOx/AlGaAs verticale) et les trois autres correspondent aux valeurs réelles correspondant aux biseaux mesurés sur les images MEB (épaisseur oxydée= 2,1 ; 4,4 ; 7,9 μm au niveau de l'interface AlGaAs/AlOx supérieure et 4,5 ; 7,2 ; 11,2 μm au niveau de l'interface inférieure). L'objectif est de déterminer la distribution de la contrainte dans la couche et son évolution en fonction de la progression de profondeur de l'oxyde qui est accompagnée par une évolution de l'angle α .



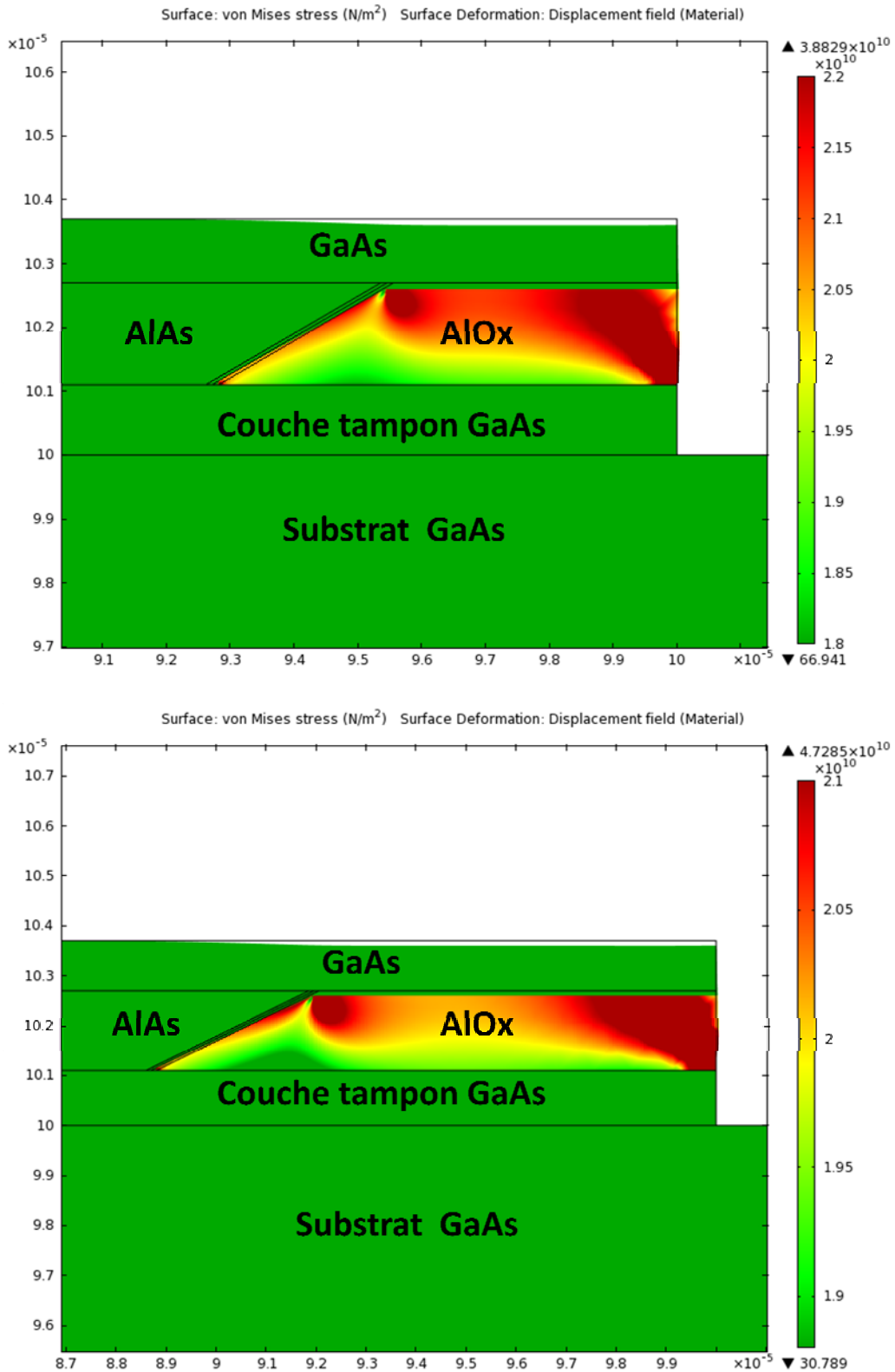


Figure II.24: Le champ de contrainte de Von Mises pour quatre profondeurs d'oxydation : 1, 5, 10, et 20 μ m.

Les résultats de la simulation montrent une accumulation des contraintes autour du front d'oxydation et dans la partie supérieure de la couche oxydée quelle que soit la

profondeur de l'oxydation. La force négative qui s'oppose à la diffusion des espèces oxydantes est donc plus importante dans cette zone que dans le bas de la couche. Cela pourrait expliquer la forme oblique du front d'oxydation. Remarquons enfin qu'on peut noter l'existence de contraintes à l'interface inférieure de la couche en bord de mesa qui explique le délaminage souvent observé pour ces échantillons en cet endroit (figure II.22).

2.4 Conclusions & perspectives

Après une partie introductive autour des différentes origines des contraintes mécaniques dans les couches minces dans le secteur de la microélectronique, nous avons discuté les résultats de notre étude sur les contraintes induites par l'oxydation de structures GaAs/Al_xGa_{1-x}As (x=0,98). Cette étude a inclus deux parties principales. La première partie a concerné l'investigation des contraintes dans les couches très minces (<100 nm) en couplant la caractérisation par micro-photoluminescence au calcul par éléments finis sous COMSOL Multiphysics. Les mesures expérimentales sont en accord avec les prédictions de la simulation et cohérentes avec les résultats rapportés dans la littérature. Elles confirment la présence de contraintes à proximité de l'interface, dans le matériau situé au-dessus de la couche oxydée, et mettent en évidence un renforcement net de ces dernières dans des zones où les fronts d'oxydation, formant un angle obtus, coalescent. Dans la deuxième partie nous avons étudié l'oxydation des couches épaisses (1,5µm). Ces couches sont de plus en plus utilisées dans les applications optoélectroniques, en particulier dans les guides d'onde à cristaux photoniques. Les résultats obtenus par microscopie électronique en balayage et par simulation sous COMSOL indiquent que la contrainte induite par l'oxydation peut agir sur la cinétique et la forme du front d'oxydation. La confrontation des résultats expérimentaux et des simulations sont en bon accord et permettent d'expliquer en termes de contrainte la forme du front d'oxydation et son évolution en fonction de la profondeur oxydée. Une étude de la distribution des contraintes par microscopie électronique en transmission (holographie) pourrait confirmer ces résultats et donner plus d'information sur ces aspects.

Bibliographie

- [1] K. Uchida, R. Zednik, C.-H. Lu, H. Jagannathan, J. McVittie, P. C. McIntyre, et Y. Nishi, « Experimental study of biaxial and uniaxial strain effects on carrier mobility in bulk and ultrathin-body SOI MOSFETs », in *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*, 2004, p. 229 - 232.
- [2] P.-F. Fazzini, C. Bonafos, A. Claverie, A. Hubert, T. Ernst, et M. Respaud, « Modeling stress retarded self-limiting oxidation of suspended silicon nanowires for the development of silicon nanowire-based nanodevices », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n^o. 3, p. 033524 -033524-8, août 2011.
- [3] P. J. A. Thijs, L. F. Tiemeijer, P. I. Kuindersma, J. J. M. Binsma, et T. Van Dongen, « High-performance 1.5 μm wavelength InGaAs-InGaAsP strained quantum well lasers and amplifiers », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 27, n^o. 6, p. 1426 -1439, juin 1991.
- [4] F. M. di Sopra, M. Brunner, et R. Hovel, « Polarization control in strained T-bar VCSELs », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, n^o. 8, p. 1034 -1036, août 2002.
- [5] K. D. Choquette, K. M. Geib, C. I. H. Ashby, R. D. Twesten, O. Blum, H. Q. Hou, D. M. Follstaedt, B. E. Hammons, D. Mathes, et R. Hull, « Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 3, n^o. 3, p. 916 -926, juin 1997.
- [6] K. D. Choquette, K. M. Geib, H. C. Chui, B. E. Hammons, H. Q. Hou, T. J. Drummond, et R. Hull, « Selective oxidation of buried AlGaAs versus AlAs layers », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 10, p. 1385 -1387, sept. 1996.
- [7] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, 1985.
- [8] Z. andchuan Feng et H. anddu Liu, « Generalized formula for curvature radius and layer stresses caused by thermal strain in semiconductor multilayer structures », *Journal of Applied Physics*, vol. 54, n^o. 1, p. 83 -85, janv. 1983.
- [9] D. M. Jefkins, « Stress in silicon films deposited heteroepitaxially on insulating substrates with particular reference to corundum », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 3, n^o. 5, p. 770-777, mai 1970.
- [10] J. M. García, J. P. Silveira, et F. Briones, « Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs(001) », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n^o. 3, p. 409, 2000.
- [11] B. W. Dodson et J. Y. Tsao, « Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow », *Applied Physics Letters*, vol. 51, n^o. 17, p. 1325-1327, oct. 1987.
- [12] S. Adachi, *Properties of Aluminium Gallium Arsenide*. IET, 1993.

- [13] T. Takamori, K. Takemasa, et T. Kamijoh, « Interface structure of selectively oxidized AlAs/GaAs », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 5, p. 659 -661, juill. 1996.
- [14] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, K. D. Choquette, et R. P. Schneider, « Microstructure of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As layers in vertical-cavity lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 1, p. 19-21, juill. 1996.
- [15] R. . Keller, A. Roshko, R. . Geiss, K. . Bertness, et T. . Quinn, « EBSD measurement of strains in GaAs due to oxidation of buried AlGaAs layers », *Microelectronic Engineering*, vol. 75, n^o. 1, p. 96-102, juill. 2004.
- [16] O. Durand, F. Wyckzisk, J. Olivier, M. Magis, P. Galtier, A. De Rossi, M. Calligaro, V. Ortiz, V. Berger, G. Leo, et G. Assanto, « Contraction of aluminum oxide thin layers in optical heterostructures », *Applied Physics Letters*, vol. 83, n^o. 13, p. 2554-2556, sept. 2003.
- [17] J. P. Landesman, A. Fiore, J. Nagle, V. Berger, E. Rosencher, et P. Puech, « Local stress measurements in laterally oxidized GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures by micro-Raman spectroscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 71, n^o. 17, p. 2520-2522, oct. 1997.
- [18] Z. Pan, Y. Zhang, Y. Du, H. X. Han, et R. H. Wu, « Stress measurements in oxidized GaAs-AlAs structures by micro-Raman spectroscopy », in *IEEE Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting, 1998. LEOS '98, 1998*, vol. 2, p. 242 -243 vol.2.
- [19] S. Blokhin, A. Smirnov, A. Sakharov, A. Gladyshev, N. Kryzhanovskaya, N. Maleev, A. Zhukov, E. Semenova, D. Bedarev, E. Nikitina, M. Kulagina, M. Maksimov, N. Ledentsov, et V. Ustinov, « Stresses in selectively oxidized GaAs/(AlGa) structures », *Semiconductors*, vol. 39, n^o. 7, p. 748-753, 2005.
- [20] N. Hatori, T. Mukaiharu, M. Abe, N. Ohnoki, A. Mizutani, A. Matsutani, F. Koyama, et K. Iga, « Characterization of Residual Stress in Active Region due to AlAs Native Oxide of Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, n^o. Part 1, No. 12A, p. 6108-6109, 1996.
- [21] M. Condé, *Composants optoélectroniques à microcavités verticales sur GaAs: technologies avancées pour de nouvelles fonctions*. 2008.
- [22] G. Almuneau, R. Bossuyt, P. Collière, L. Bouscayrol, M. Condé, I. Suarez, V. Bardinal, et C. Fontaine, « Real-time in situ monitoring of wet thermal oxidation for precise confinement in VCSELs », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 23, n^o. 10, p. 105021, oct. 2008.
- [23] M. W. Dashiell, U. Denker, C. Müller, G. Costantini, C. Manzano, K. Kern, et O. G. Schmidt, « Photoluminescence of ultrasmall Ge quantum dots grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures », *Applied Physics Letters*, vol. 80, n^o. 7, p. 1279-1281, févr. 2002.

- [24] B.-H. Kim, C.-H. Cho, T.-W. Kim, N.-M. Park, G. Y. Sung, et S.-J. Park, « Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH₃ and SiH₄ », *Applied Physics Letters*, vol. 86, n^o. 9, p. 091908-091908-3, févr. 2005.
- [25] L. Ferraioli, M. Wang, G. Pucker, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, C. Kompocholis, et L. Pavesi, « Photoluminescence of Silicon Nanocrystals in Silicon Oxide », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2007, p. 1-5, 2007.
- [26] D. J. Ripin, K.-Y. Lim, G. S. Petrich, P. R. Villeneuve, S. Fan, E. R. Thoen, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, et L. A. Kolodziejski, « One-Dimensional Photonic Bandgap Microcavities for Strong Optical Confinement in GaAs and GaAs/AlxOy Semiconductor Waveguides », *J. Lightwave Technol.*, vol. 17, n^o. 11, p. 2152, nov. 1999.
- [27] S. Y. Lin, E. Chow, S. G. Johnson, et J. D. Joannopoulos, « Demonstration of highly efficient waveguiding in a photonic crystal slab at the 1.5- μ m wavelength », *Opt. Lett.*, vol. 25, n^o. 17, p. 1297-1299, sept. 2000.
- [28] D. J. Ripin, K.-Y. Lim, G. S. Petrich, P. R. Villeneuve, S. Fan, E. R. Thoen, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, et L. A. Kolodziejski, « Photonic band gap airbridge microcavity resonances in GaAs/AlxOy waveguides », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, n^o. 3, p. 1578-1580, févr. 2000.
- [29] R. L. Naone et L. A. Coldren, « Surface energy model for the thickness dependence of the lateral oxidation of AlAs », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n^o. 5, p. 2277 -2280, sept. 1997.
- [30] D.-B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix, et K. C. Saraswat, « Two-dimensional thermal oxidation of silicon #8212;I. Experiments », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 34, n^o. 5, p. 1008 - 1017, mai 1987.
- [31] D.-B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix, et K. C. Saraswat, « Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 35, n^o. 1, p. 25 -37, janv. 1988.
- [32] E. P. EerNisse, « Stress in thermal SiO₂ during growth », *Applied Physics Letters*, vol. 35, n^o. 1, p. 8-10, juill. 1979.
- [33] T. Yoshikawa, H. Saito, H. Kosaka, Y. Sugimoto, et K. Kasahara, « Self-stopping selective-oxidation process of AlAs », *Applied Physics Letters*, vol. 72, n^o. 18, p. 2310 - 2312, mai 1998.

Chapitre III : Nouvelle approche planaire de l'oxydation des structures GaAs/AlGaAs

3.1 Introduction

Comme vu dans le chapitre I, le confinement par diaphragme d'oxyde enterré est aujourd'hui la technique la plus fiable et la plus efficace pour réaliser des VCSELs monomode à base de GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Malgré les nombreux avantages de cette méthode, le procédé « standard » d'oxydation souffre de quelques inconvénients. D'une part, la gravure d'une méso entraîne la perte de la planéité de la structure ce qui réduit la capacité d'intégration des composants. En effet, les contacts électriques sont placés à la surface de chaque méso. Le report de contact des composants nécessite la réalisation de mésas de dimension beaucoup plus importante que celle de l'ouverture d'émission de la lumière. Par conséquent, l'espacement entre les VCSELs est assez élevé et leur capacité d'intégration est limitée. De même, la non-planéité de la structure est moins favorable en termes de tenue mécanique de la structure et d'évacuation de la chaleur. D'autre part, dans le cas du procédé « standard » d'oxydation, la forme et la dimension de la zone oxydée sont imposées par celles de la méso gravée, ce qui limite la liberté de conception des composants. Pour contourner ces inconvénients, deux approches planaires ont été développées : la technique planaire de Chua et al[1] présentée en 1997, et le procédé « PAIOx » développé en 2005 au LAAS-CNRS[2]. Après un bref rappel de ces deux méthodes, nous présenterons une nouvelle approche de l'oxydation qui permet de maintenir la planéité de la structure et offre un contrôle précis de la forme et la taille des zones oxydées tout en évitant les inconvénients des deux méthodes précédentes. Cette technique est basée sur trois étapes principales :

- Une gravure de trous submicroniques pour accéder à la couche enterrée à oxyder.
- Une oxydation dans les mêmes conditions que pour le procédé standard.
- Une reprise d'épitaxie par jets moléculaires qui est l'étape « clé » pour réaliser la partie finale de la structure VCSEL.

Le mode opératoire de chacune de ces étapes ainsi que les résultats obtenus seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

3.2 Rappel des différentes approches planaires de l'oxydation

3.2.1 Oxydation à travers des trous gravés dans le miroir de Bragg supérieur du VCSEL

Cette méthode a été proposée et brevetée par Chua et al[1] qui ont remplacé la gravure d'une mesa par la définition de trous de l'ordre du micron dans le miroir de Bragg supérieur du VCSEL pour ouvrir l'accès à la couche Al_xGa_{1-x}As enterrée et pouvoir l'oxyder tout en maintenant la planéité de la structure (figure III.1).

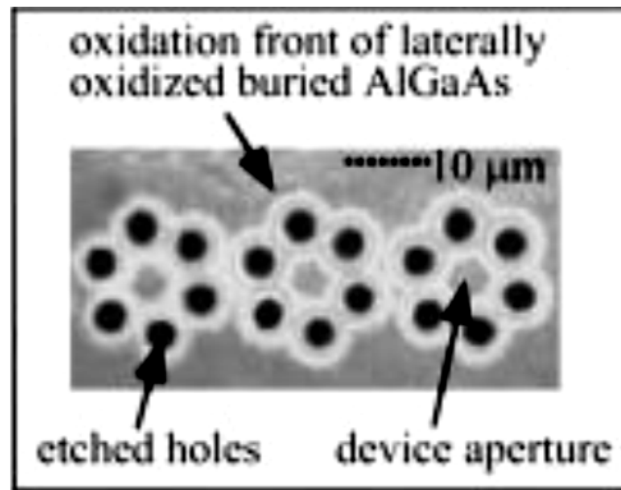


Figure III.1 : Image obtenue par microscopie optique d'une vue de dessus de la surface d'une structure oxydée à travers les trous [1]

Cependant, à cause de la profondeur des trous, qui traversent toutes les couches du miroir de Bragg supérieur, l'accès des espèces oxydantes à la couche à oxyder est très limité, et la vitesse d'oxydation obtenue ne dépasse pas 0,06 μm/min. En plus, dans le cas de miroirs de Bragg GaAs/Al_xGa_{1-x}As à forte teneur en aluminium, il est impossible d'éviter l'oxydation des couches Al_xGa_{1-x}As du miroir supérieur (figure III.2).

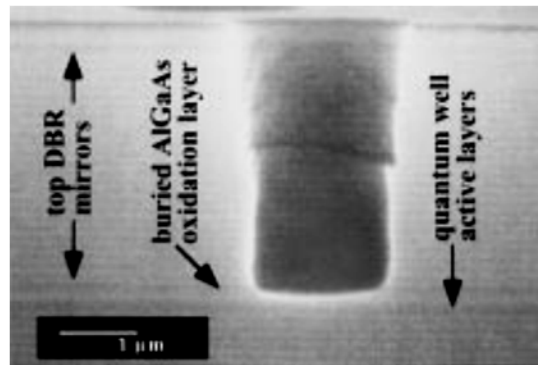


Figure III.2 : Image MEB d'une section transversale d'un trou gravé dans le miroir de Bragg supérieur d'un VCSEL [1]

3.2.2 Oxydation localisée à partir de la surface (le PAIOx)

Une deuxième approche planaire, appelée le « procédé PAIOx » a été développée au LAAS. Cette technique consiste à oxyder d'une manière localisée une couche d'Al_xGa_{1-x}As enterrée sous une couche très fine de GaAs. L'oxydation est réalisée depuis la surface grâce à la création, par ICP-RIE, de défauts qui servent de chemins de diffusion aux espèces oxydantes (figure III.3). La réaction d'oxydation se déroule dans les mêmes conditions qu'un procédé standard (à 400-450°C sous atmosphère humide). Une démonstration préalable a été réalisée sur la localisation de l'injection électrique grâce à cette technique [2].

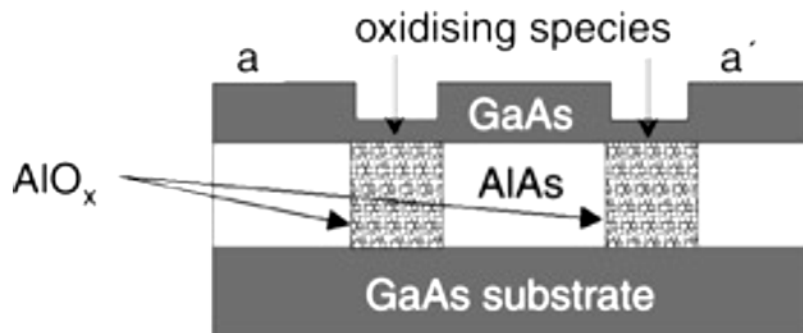


Figure III.3 : Principe de l'oxydation à partir de la surface à travers des défauts [2].

Contrairement à l'approche précédente, la diffusion à travers les défauts est efficace. En plus, le procédé « PAIOx » est compatible avec une reprise d'épitaxie par la suite pour continuer la structuration du composant. Malheureusement, cette approche souffre d'une faible reproductibilité, liée au fait que le procédé ICP utilisée pour créer les défauts, attaque aussi légèrement la couche superficielle de GaAs n'est pas uniforme, ce qui rend très délicat l'obtention d'une couche résiduelle de GaAs d'épaisseur désirée (20-30nm).

3.3 Oxydation à partir de trous submicroniques

Pour résoudre ce problème, nous avons développé dans le cadre de cette thèse une nouvelle approche dérivée des procédés précédents. Dans ce procédé, les espèces oxydantes ne diffusent plus à travers des défauts créés dans la couche GaAs comme dans le procédé « PAIOx », mais accèdent directement à la couche Al_xGa_{1-x}As enterrée via des trous qui, contrairement au procédé développé par Chua et al, sont submicroniques. Ils sont définis par lithographie électronique et gravés par ICP-RIE ou par voie chimique dans la couche de GaAs en surface (figure III.4 a). L'oxydation doit ensuite être réalisée dans les mêmes conditions qu'un procédé « standard ». Cependant, l'oxyde se propage radialement à partir des trous jusqu'à atteindre la dimension cherchée (figure III.4 b). Contrairement au procédé standard où la forme et l'extension de la zone oxydée sont imposées par la méso, dans le cas de notre approche elles ne dépendront que de la distribution des trous et de la durée d'oxydation. Après l'oxydation, une reprise d'épitaxie devra être effectuée pour poursuivre la structuration du composant (figure III.4 c). Comparé à la technique de Chua et al [1], notre approche présente plusieurs avantages. Tout d'abord, la profondeur des trous, beaucoup plus faible, devrait faciliter l'accès des espèces oxydantes à la couche enterrée superficiellement à oxyder. Ensuite, le miroir de Bragg supérieur peut être réalisé après l'oxydation grâce à une reprise d'épitaxie ce qui permet d'éviter l'oxydation parasite de ses couches riches en aluminium.

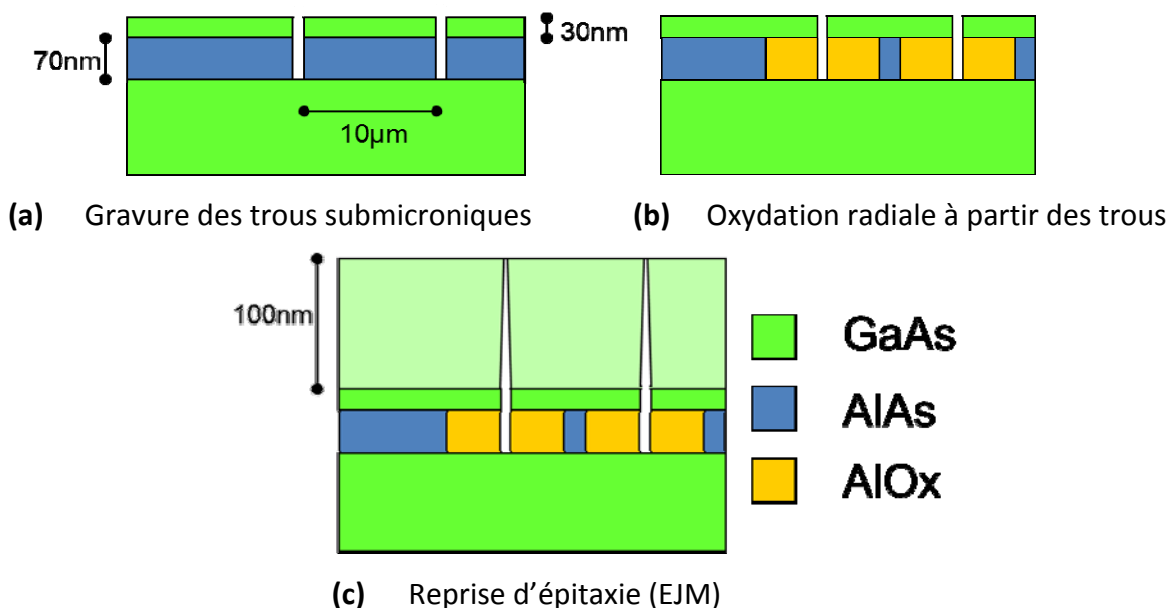


Figure III.4 : Schéma des différentes étapes de l'oxydation planaire par des trous submicroniques.

Dans la suite nous présenterons la démarche suivie pour mettre en œuvre ce nouveau procédé, ainsi que les résultats que nous avons obtenus.

3.3.1 Structure des échantillons étudiés

Pour développer cette nouvelle approche, deux échantillons (2128 et 2331) ont été élaborés par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Ces deux échantillons ont la même structure (voir Figure III.5): un substrat GaAs (100)/couche tampon/Al_xGa_{1-x}As (70 nm)/GaAs (30 nm). Pour l'échantillon 2128, la teneur en aluminium x est égale à 1 (AlAs pur). Pour l'échantillon 2331, nous avons introduit 5% de gallium dans la couche à oxyder pour améliorer sa stabilité mécanique (par réduction du changement de volume induit par l'oxydation de 13% à 6%) et obtenir une oxydation plus isotrope.

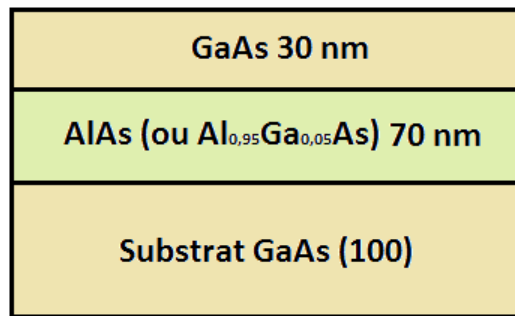


Figure III.5 : Schéma de la structure des échantillons 2128 et 2331.

3.3.2 Définition des trous submicroniques

Pour ouvrir un accès à la couche AlAs (Al_{0,95}Ga_{0,05}As pour l'échantillon 2331) enterrée, des matrices de trous submicroniques de différents diamètres (100, 250, 500, et 1000 nm) ont été réalisées par lithographie électronique : nous avons utilisé comme masque une résine électro-sensible négative (400 nm de PMMA) dans lequel nous avons défini les trous par le biais d'un masqueur électronique de marque RAITH150-TWO. La figure III.6 présente une image prise par microscopie optique des matrices de trous après le développement dans la méthyl isobutyl cétone (MIBK).

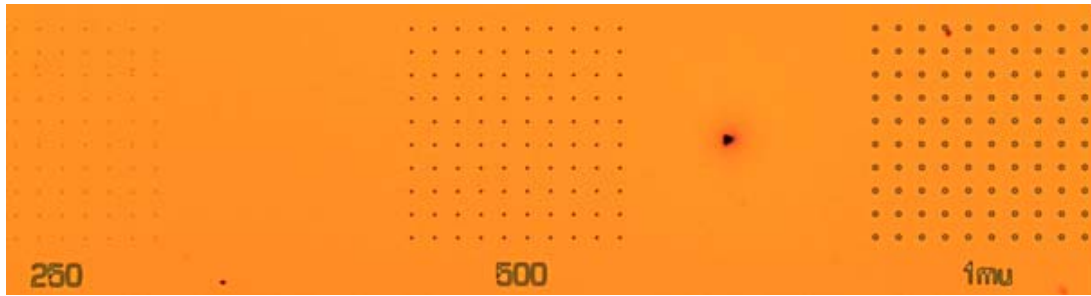


Figure III.6 : Image au microscope optique des trous submicroniques définis par lithographie électronique

Pour transférer les trous imprimés dans la PMMA, nous avons utilisés deux voies de gravure :

- Par voie chimique : via une solution acide de H₃PO₄\H₂O₂\H₂O (2:2:40) pendant 30 secondes, avec agitation. La vitesse de gravure obtenue est de 4,3 nm/s.
- Par ICP-RIE : grâce à un bâti de gravure de type Aviza Technology Omega 201, équipé de deux sources RF à 13,56 MHz permettant de contrôler séparément la densité du plasma (RF source) et l'énergie des radicaux (RF platen). Le plasma utilisé est à base de Cl₂/N₂. Les conditions de la recette utilisée sont résumées dans le tableau suivant :

Température du chiller	Pression de travail	Flux des gaz	Puissance	V _{gravure} GaAs/AlAs
30°C	5 mTorr	Cl ₂ :20 sccm N ₂ :50 sccm	S : 60 W P : 500 W	5 nm/s

Figure III.7 : Recette de gravure par ICP-RIE

La profondeur et le diamètre des trous gravés chimiquement et par ICP-RIE ont été examinés par la microscopie à force atomique (AFM). Nous avons bien vérifié dans les deux cas que la gravure traverse les couches GaAs (30 nm) en surface et Al_xGa_{1-x}As (70 nm). Les images AFM des trous gravés par solution chimique (figure III.8) montrent un élargissement très important des trous par rapport aux diamètres définis par lithographie électronique.

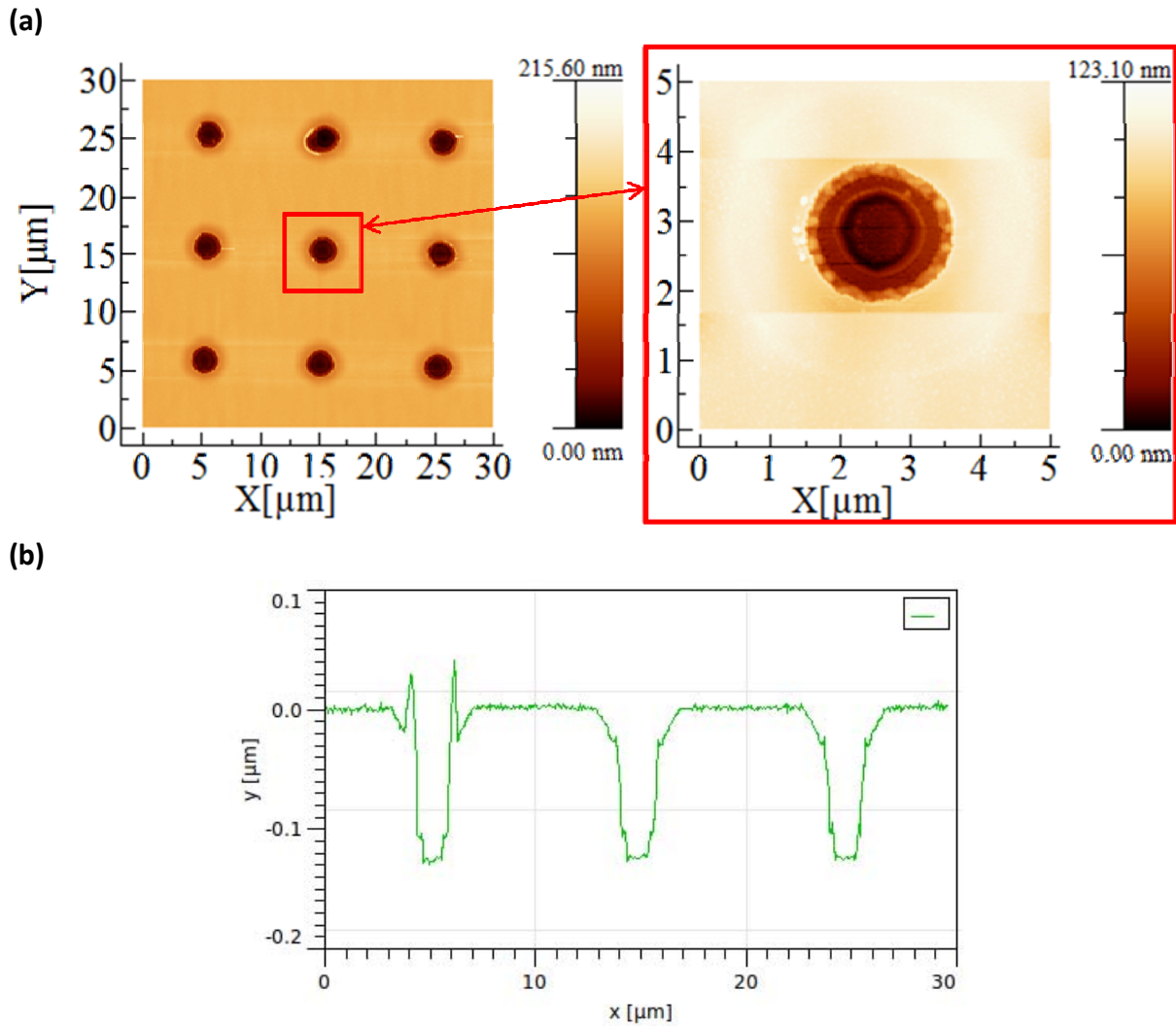


Figure III.8 : Images et profils AFM des trous réalisés par gravure chimique (a), coupe transversale au niveau des trous (b)

Plus le diamètre visé est faible, plus le rapport entre le diamètre moyen obtenu par gravure chimique et le diamètre visé (défini par lithographie électronique) est important (figure III.9).

Diamètre visé	Diamètre moyen mesuré par AFM	rapport
100 nm	1,5 μm	15,4
250 nm	2,3 μm	9,2
1000 nm	4,1 μm	4,1

Figure III.9 : Tableau récapitulatif des diamètres des trous obtenus par gravure chimique.

L'élargissement des trous est dû à la gravure latérale inévitable dans le cas d'une gravure chimique. Comme nous pouvons le voir sur le profil AFM, la gravure latérale est plus importante dans la couche GaAs en surface (30 nm) que dans la couche AlAs enterrée. Dans le cas d'une gravure par ICP-RIE, la gravure latérale est très limitée. Par conséquent,

l'élargissement du diamètre des trous après la gravure est faible. Le rapport entre le diamètre moyen obtenu et le diamètre visé est d'environ 1,6 et il ne dépend quasiment pas de la taille des trous. Cependant, les images AFM (figure III.10) des trous gravés par ICP- RIE montrent la formation d'une « couronne » de dépôt autour des trous.

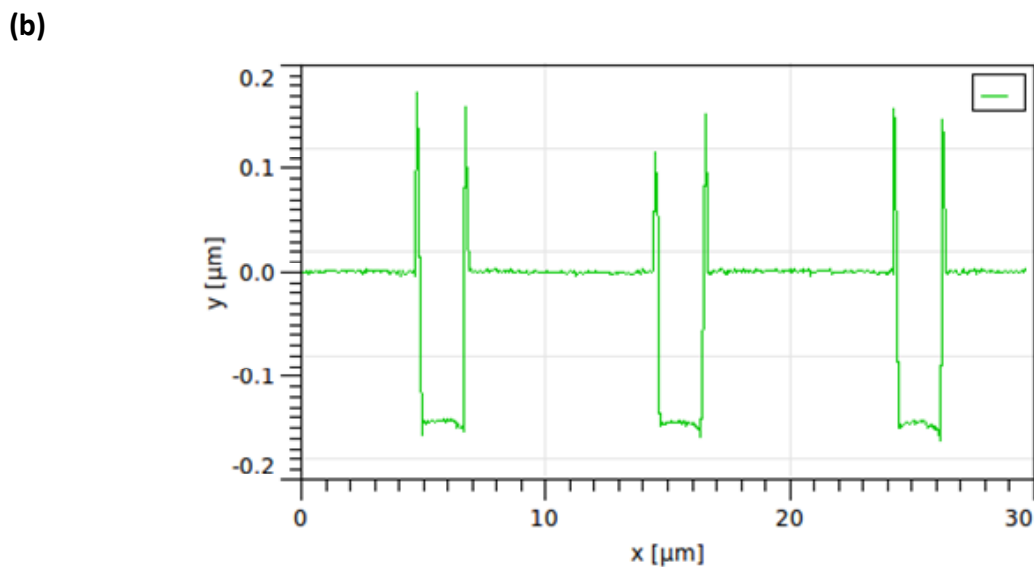
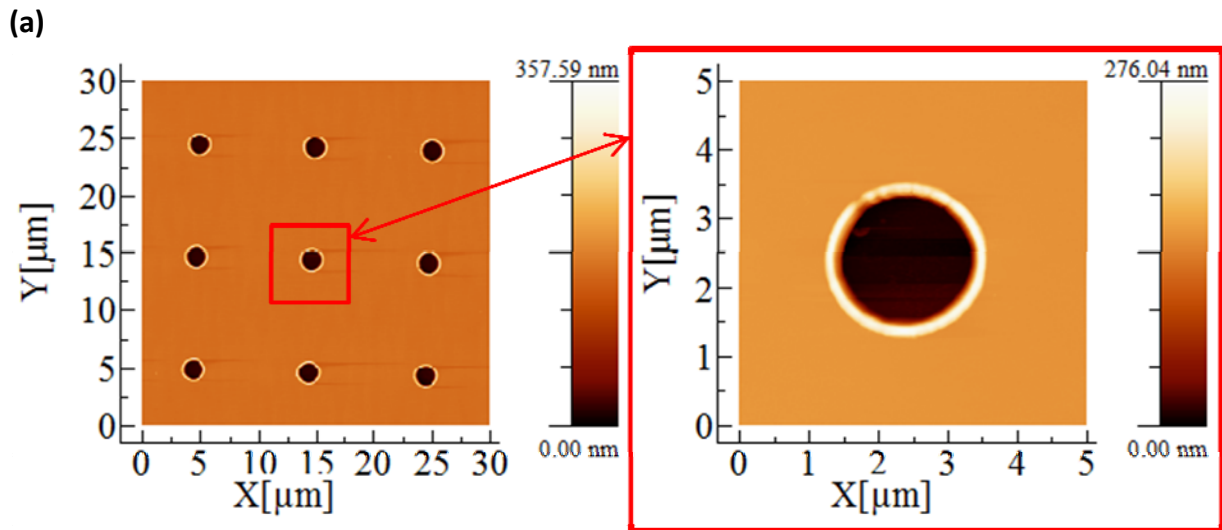


Figure III.10 : Images AFM des trous réalisés par ICP-RIE ($\varnothing = 1 \mu\text{m}$) (a), coupe transversale montrant la formation de « couronnes » de dépôt autour des trous(b)

Les résultats obtenus par AFM (formation d'une couronne de dépôt autour des trous) ont été confirmés par les observations en microscopie électronique à balayage (figure III.11).

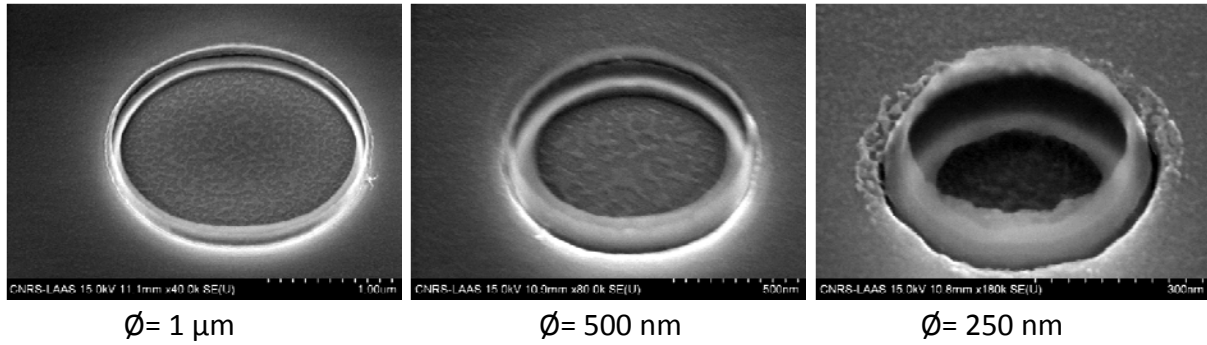


Figure III.11 : Images MEB après la gravure par ICP-RIE confirmant la formation d'une couronne de dépôt sur les bords des trous (échantillon 2128).

Les images MEB montrent que plus le diamètre du trou est faible, plus la taille de la « couronne » est importante. La présence des couronnes sur les bords des trous a été expliquée par la formation lors de la réaction de gravure des couches GaAs/AlGaAs d'espèces chlorées : GaCl₃, AsCl₃, et AlCl₃[3][4]. Les deux premiers produits sont très volatils alors que le chlorure d'aluminium a tendance à se déposer autour des motifs gravés. Cependant, il est soluble dans l'eau et dans l'éthanol. Pour résoudre ce problème, nous avons essayé plusieurs techniques qui n'ont pu supprimer ces anneaux. Finalement, nous sommes parvenus à nettoyer l'échantillon dans l'eau chaude à 80-90°C (pour augmenter la solubilité de AlCl₃) pendant 15 minutes et puis dans l'éthanol. Les images MEB par la suite ont confirmé la disparition de ces dépôts autour des trous (figure III.12).

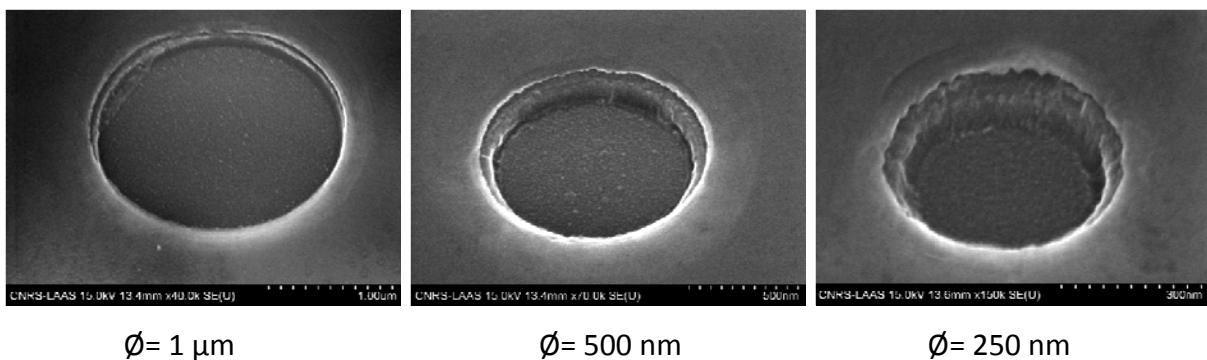


Figure III.12 : Images MEB après le rinçage confirmant la disparition de la couronne de dépôt sur les bords des trous (échantillon 2128).

Vu l'élargissement très important des trous gravés par voie chimique, nous avons choisi de retenir seulement les échantillons gravés par ICP-RIE pour réaliser la suite du procédé (oxydation et reprise d'épitaxie).

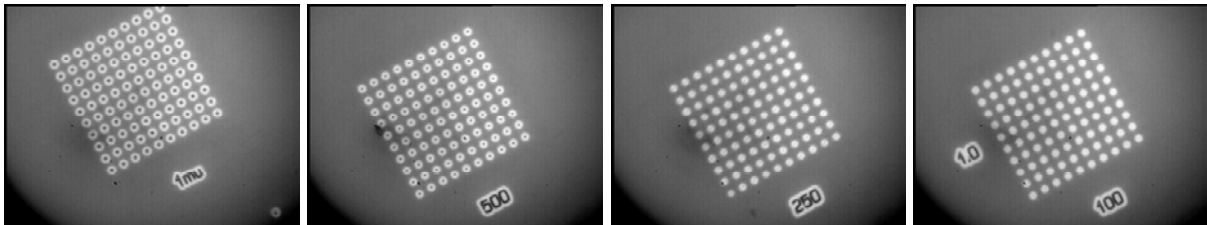
3.3.3 Oxydation

Les échantillons étudiés (2128 & 2331) ont été oxydés dans les mêmes conditions qu'un procédé d'oxydation standard :

- $Q(N_2H_2) = 0,6$ l/min
- $Q(H_2O) = 10$ g/h
- $T_{CEM} = 95^\circ C$
- $T_{injection}(H_2O) = 380^\circ C$
- $P = 500$ mbar

Grâce au dispositif de contrôle in-situ (décrit dans le chapitre 2), nous avons pu suivre la progression de l'oxydation en temps réel (figure III.13).

(a)



(b)

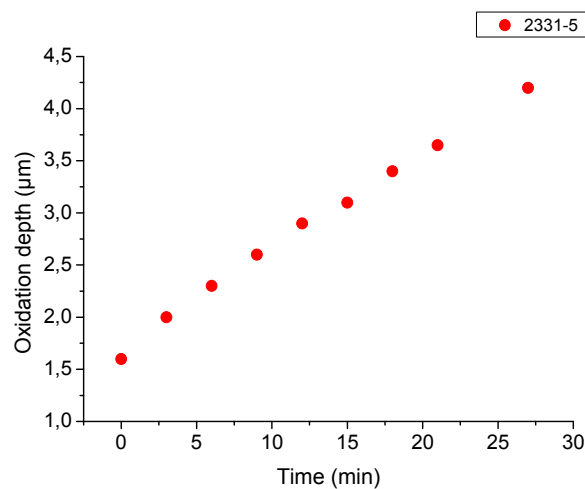
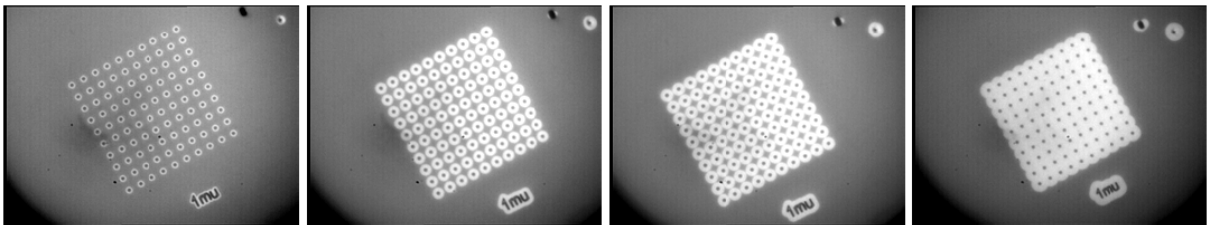


Figure III.13 : Visualisation en temps réel de l'avancement de l'oxydation (échantillon 2331): déclenchement de l'oxydation pour les différents diamètres de trous (a), progression de l'oxydation pour les trous de 1 µm de diamètre (b).

La cinétique d'oxydation est linéaire. Cela montre que le régime réactionnel est le mécanisme limitant de la cinétique d'oxydation. Nous avons remarqué que la vitesse d'oxydation augmente en fonction du diamètre des trous (figure III.14). Elle est d'environ 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour les trous de 1 μm de diamètre (valeur réelle = 1,6 μm). Cette vitesse est donc plus élevée que celle obtenue par Chua et al[1] (0,06 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour l'AlAs pur), comme nous le prévoyions, bien que la couche que nous avons oxydée contienne 5% de gallium (la vitesse d'oxydation diminue exponentiellement en fonction de la composition en gallium). Ce résultat valide notre approche qui vise à minimiser l'épaisseur de la couche superficielle de GaAs (30nm). Nous avons réussi par ailleurs à réaliser une oxydation uniforme et reproductible avec des diamètres de trous 20 fois jusqu'à plus faibles que ceux réalisés par ces auteurs, ce qui laisse la surface quasi-plane, point important pour la reprise d'épitaxie à venir.

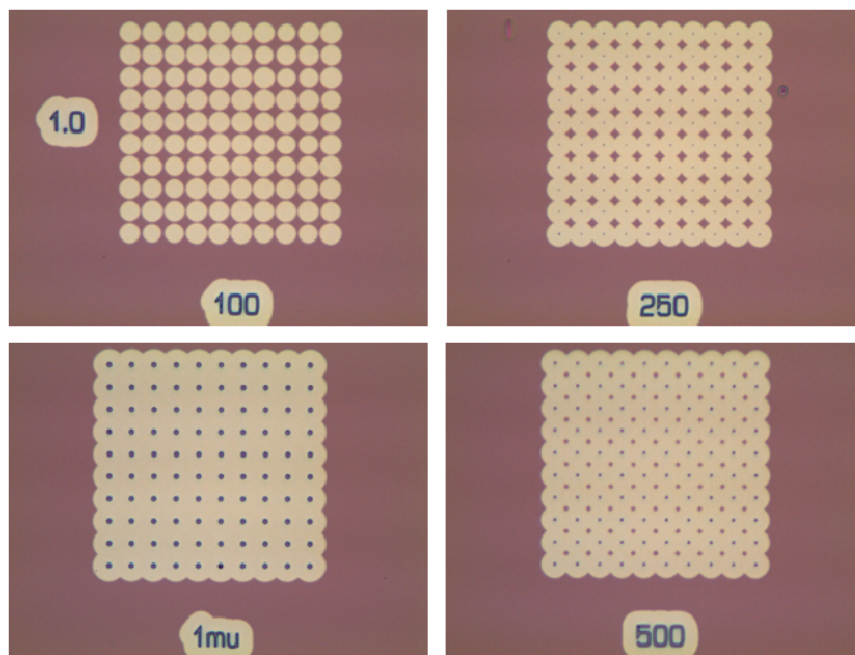


Figure III.14 : Images réalisées par MO de la surface de l'échantillon oxydé (pendant 40 min) montrant l'augmentation de la vitesse d'oxydation en fonction du diamètre des trous (100, 250, 500, et 1000 nm).

D'autre part, la comparaison des échantillons 2128 (oxydation d'une couche d'AlAs pur) et 2331 (couche d'Al_{0,95}Ga_{0,05}As) montre que l'oxydation du premier (2128) est anisotrope (figure III.15) : elle est plus rapide selon les directions $\langle 100 \rangle$ par rapport aux axes $\langle 110 \rangle$. Cela est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature[5][6] cités dans le premier chapitre. En revanche, l'ajout de 5% de gallium nous permet d'avoir une oxydation

plus isotrope conformément aux résultats obtenus par Choquette et al[7] qui ont montré que l'oxydation devient totalement isotrope à partir de 8% de gallium dans la composition de la couche.

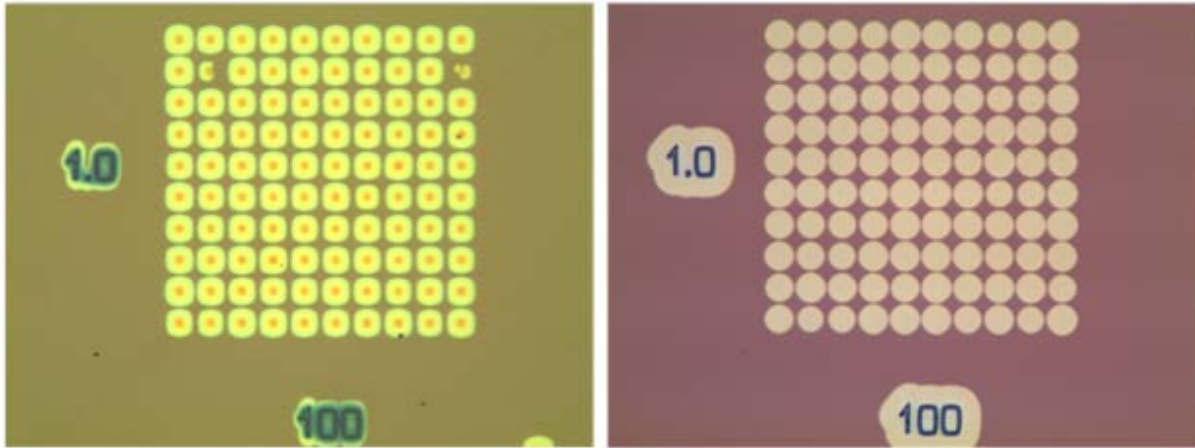


Figure III.15 : Images réalisées par MO après l'oxydation des échantillons 2128 (a) et 2331 (b)

3.4 Préparation de surface

La décontamination de surface est une étape critique pour réussir une reprise d'épitaxie par la suite. En effet, les échantillons étudiés ont subi différents traitements tels que l'enduction de résine organique, la gravure (chimique ou par plasma), la dissolution de la résine (acétone suivie d'un rinçage), et l'oxydation (le procédé AlOx). Il est donc crucial de prendre soin avant d'introduire un échantillon dans un bâti d'épitaxie sous ultra vide que son niveau de contamination soit suffisamment bas. Le nettoyage se fait en deux étapes respectivement ex-situ et in-situ.

3.4.1 Préparation ex-situ

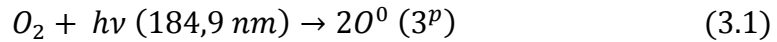
Plusieurs techniques alternatives sont disponibles. Elles permettent de former en surface du semiconducteur une couche d'oxyde propre et protecteur.

3.4.1.1 Le traitement UV-Ozone

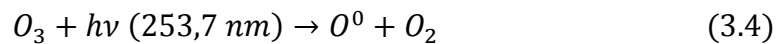
Le principe de ce traitement est basé sur l'oxydation de la surface du substrat via la photo-excitation par des ultra-violets du gaz oxygène injecté dans l'enceinte. Les longueurs d'onde des ultra-violets ont été choisies de manière que la lumière soit absorbée et favorise les réactions photochimiques qui conduisent à l'oxydation et à la décontamination de la

surface. La lumière est produite grâce à des lampes à vapeur de mercure à basse pression permettant d'obtenir deux longueurs d'onde différentes :

- $\lambda_1 = 184,9$ nm, absorbée par les molécules d'oxygène, elle forme l'oxygène singulet, espèce très oxydante, et l'ozone :



- $\lambda_2 = 253,7$ nm, absorbée par la majorité des hydrocarbures et par l'ozone, qui se décompose en produisant de l'oxygène atomique :



Il est essentiel d'avoir les deux radiations pour obtenir un régime stationnaire entre les phénomènes de formation et de destruction de l'ozone et ainsi créer une couche d'oxyde dépolluée. La capacité de cette technique de décontaminer la surface du carbone simultanément à l'oxydation l'a rendue particulièrement adaptée pour la préparation d'échantillons pour l'épitaxie [8][9]. L'oxyde formé par cette technique est stœchiométrique [10]. Son épaisseur croît en fonction du temps d'exposition au plasma jusqu'à la saturation [11]. Pour l'appareillage que nous utilisons, la durée d'exposition optimale (elle correspond à la saturation) est de 13 minutes. L'oxyde ainsi formé est relativement épais (4 nm). Par conséquent, sa désorption thermique avant épitaxie nécessite une température plus élevée que pour une surface non traitée, recouverte d'un oxyde naturel d'une épaisseur de l'ordre de 1,5nm [12]. Cela augmente la rugosité de la surface désoxydée [13] : ce peut être un inconvénient pour cette technique.

3.4.1.2 Le traitement par plasma (O₂ : SF₆)

Cette technique a été proposée au LAAS dans le cadre de la thèse de Pascal Gallo[14], développée et optimisée (flux des gaz, puissance d'excitation, durée d'exposition) grâce aux travaux de thèse d'Olivier Desplats [15]. Elle est basée sur l'oxydation de la surface GaAs par un plasma (O₂:SF₆). Elle exploite le pouvoir décontaminant du gaz SF₆. L'analyse par spectroscopie d'électrons Auger effectuée par P. Gallo a indiqué la présence de soufre, d'oxygène et de fluor. L'absence d'un pic correspondant au carbone signifie que sa concentration est inférieure à la résolution de l'équipement (1% atomique). Contrairement

au traitement UV-ozone, l'oxyde formé par cette technique n'est pas stœchiométrique. En effet, les résultats XPS effectués au LASMEA, Université de Clermont-Ferrand, ont montré une forte déplétion de l'arsenic, qui s'accroît progressivement vers la surface, et qui serait due à la formation de produits volatils entre l'arsenic et le fluor (ou le soufre)[16]. L'épaisseur de l'oxyde est de 4,4 nm pour une durée du traitement de 3 minutes, obtenue dans les conditions : 800 W ; O₂:SF₆ = 800:200 sccm; 1,6-1,7 mbar. De même que le traitement UV-ozone, la température nécessaire pour la désorption thermique de l'oxyde est élevée (620°C) et entraîne une rugosification de la surface désoxydée.

L'équipement dont nous disposons est de marque TEPLA. Il est constitué d'une chambre cylindrique en quartz qui peut être alimentée par trois gaz : l'O₂, le CF₄, le SF₆ pour réaliser différents types de plasmas. Ces derniers sont amorcés par micro-ondes à 2,45 GHz, avec une puissance maximale de 1000 W. Pour minimiser la rugosification de la surface des échantillons due au bombardement ionique, nous utilisons une cage de Faraday. Ainsi, les ions arrivent à la surface avec une énergie plus faible.

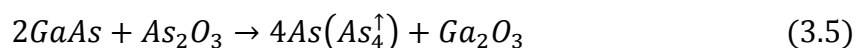
3.4.2 Préparation in-situ

La préparation de surface in-situ est réalisée dans le bâti d'épitaxie. L'objectif de cette étape est de décomposer l'oxyde propre formé lors du traitement ex-situ afin d'obtenir une surface propre et de faible rugosité appropriée à la reprise d'épitaxie. On distingue trois techniques principales de désoxydation in-situ de la surface:

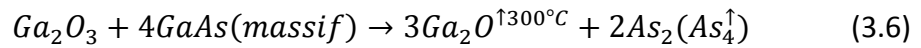
- La désorption thermique de l'oxyde.
- La désoxydation sous un flux d'hydrogène.
- La désoxydation sous un flux de gallium.

3.4.2.1 Désorption thermique de l'oxyde

C'est la technique la plus simple et la plus utilisée en épitaxie pour décomposer la couche d'oxyde à la surface du GaAs. Cette couche est principalement composée d'oxyde d'arsenic As₂O₃ en surface et d'oxyde de gallium Ga₂O₃. Dans le cas d'un oxyde naturel (sans traitement ex-situ), le premier se désorbe à 400°C selon la réaction suivante :



L'oxyde de gallium est moins volatil, il se décompose à partir de 580°C par la réaction :

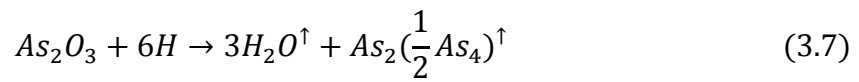


Comme nous pouvons le constater, la décomposition des deux oxydes implique une consommation du GaAs massif. Cette consommation est inhomogène : elle se déroule préférentiellement dans des zones locales où s'initie en premier la désoxydation. Cela entraîne la présence d'une grande densité de nanotrous sur la surface désoxydée. Olivier Desplats a montré que ces réactions intervenaient même quand l'oxyde de surface étant encore présent, à partir de 500°C. Pour éviter cet inconvénient, des approches alternatives de désoxydation à basse température ($\leq 500^\circ C$) ont été développées :

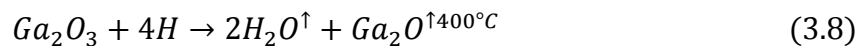
- la désoxydation sous flux atomiques d'hydrogène.
- la désoxydation assistée par un flux d'éléments III.

3.4.2.2 Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique

La désoxydation de la surface est réalisée en l'exposant à un flux d'hydrogène atomique. L'oxyde d'arsenic est décomposé à une température de 400°C par la réaction suivante :



Quant à l'oxyde de gallium Ga₂O₃, moins volatil, il est réduit en Ga₂O afin de pouvoir le désorber thermiquement selon :



Les équations précédentes montrent que le mécanisme de désoxydation n'est pas corrélé à une consommation du GaAs massif. Certains auteurs ont trouvé qu'il était important d'arrêter l'exposition au plasma d'hydrogène juste après le départ de l'oxyde pour éviter la formation de gouttelettes de gallium. En effet, l'exposition de la surface de GaAs désoxydée à l'hydrogène atomique peut provoquer sa déplétion en arsenic selon la réaction suivante :



Toutefois, Olivier Desplats a démontré que les conditions expérimentales utilisées au LAAS ne conduisaient pas à cette évolution.

Le déroulement de la décomposition de l'oxyde est généralement réalisé par RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction : Diffraction des Electrons de Haute Energie en réflexion). Dans la littérature, nous trouvons plusieurs études qui ont comparé cette

technique et la désorption thermique de l'oxyde. Ritchie et al[17] ont montré par SIMS une baisse de la concentration en carbone à l'interface de reprise d'épitaxie dans le cas d'une désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique.

D'autre part, Burke et al[18] ont observé une amélioration des performances d'une diode à effet tunnel résonnant réalisée par reprise d'épitaxie, lorsque la désoxydation de la surface est effectuée par un plasma d'hydrogène au lieu d'une désorption thermique. Ils ont attribué cette amélioration à une meilleure décontamination (vérifiée par spectroscopie de masse des ions secondaires) obtenue dans le cas d'un traitement par plasma d'hydrogène.

Au LAAS-CNRS, l'hydrogène atomique est obtenu par craquage de la molécule H₂ grâce à une cellule plasma RF (13,56 MHz) de marque Oxford Applied Physics intégrée dans le bâti d'épitaxie (figure III.17). L'optimisation des paramètres de fonctionnement de la cellule d'hydrogène (débit d'hydrogène, puissance d'excitation et déflexion des ions) a été réalisée dans le cadre de la thèse d'Olivier Desplats : après une désoxydation par plasma d'hydrogène optimisée à 475°C de différents types de surfaces GaAs (*epiready*, après un traitement UVOCS, et après un plasma O₂SF₆), les rugosités RMS obtenues par AFM sont respectivement de 0,26 nm, 0,35 nm et 0,38 nm. Ces valeurs sont très faibles, de l'ordre d'une monocouche atomique, beaucoup plus faibles que la rugosité moyenne minimale obtenue par désorption thermique (respectivement 3,27 nm, 3,88nm et 4,98nm)[15]. Ensuite, ces résultats montrent que la rugosité de la surface à la fin de la désoxydation dépend de l'épaisseur de l'oxyde initial, mais à un ordre de grandeur inférieur à celui de la désoxydation thermique. Enfin, des profils SIMS obtenus après une reprise d'épitaxie sur une surface désoxydée indiquent que les contaminants présents à l'interface de reprise ont une concentration du même ordre que celle mesurée à l'interface avec un substrat « *epiready* ». Une fois bien optimisée, la désoxydation par un plasma d'hydrogène est donc une excellente technique pour obtenir des surfaces désoxydée propre et lisses. Le seul inconvénient de cette technique, au LAAS, est sa durée qui varie entre une et quatre heures pour la cellule plasma dont nous disposons.

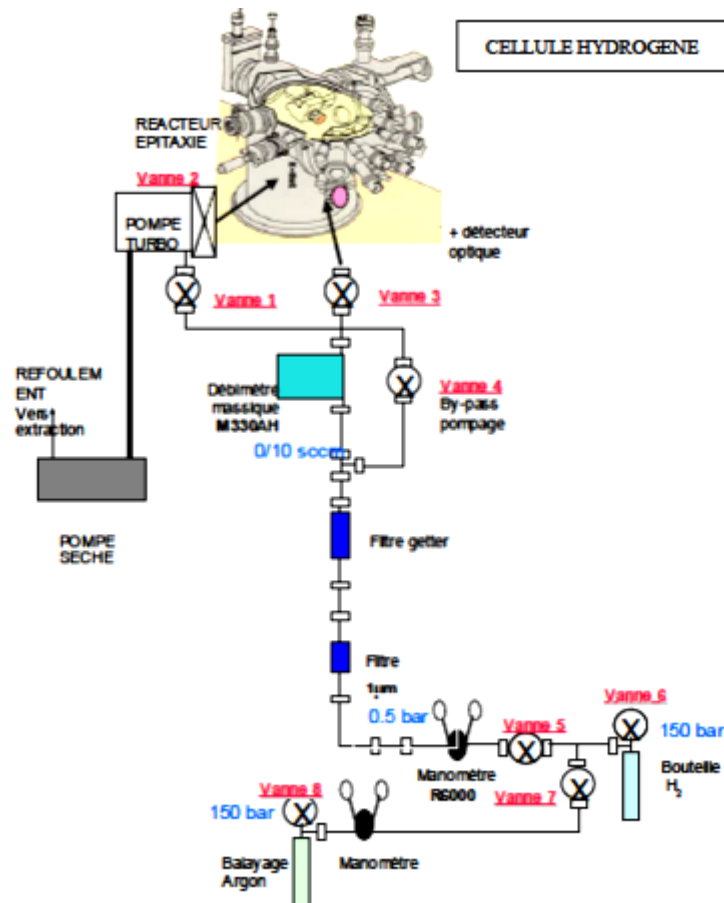


Figure III.17 : Schéma du dispositif de désoxydation par plasma d'hydrogène utilisé au LAAS-CNRS

3.4.2.3 Désoxydation sous flux de gallium

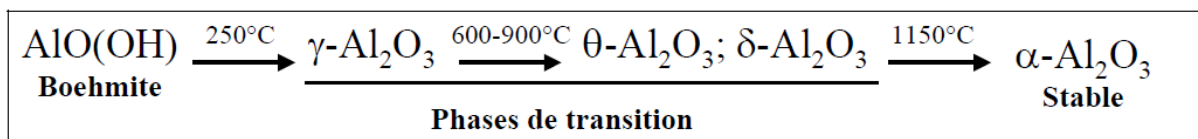
Cette technique a été développée à la base pour désoxyder les surfaces en silicium. L'envoi d'un flux de gallium sur une surface oxydée de silicium à 800°C permet de former de l'oxyde de gallium au détriment de l'oxyde du silicium qui est ainsi progressivement consommé[19]. Par la suite, cette technique a été transposée pour désoxyder les surfaces en GaAs[20][21]. L'oxyde Ga₂O₃ est ici décomposé en Ga₂O en fournissant l'espèce réductrice Ga par l'intermédiaire du flux incident. La décomposition est plus efficace que quand le Ga provenait du GaAs sous-jacent, car il fallait alors en plus rompre les liaisons Ga-As. La surface peut ainsi être désoxydée à basse température, ce qui évite sa rugosification[21][22][23]. Cette technique demande une optimisation de manière précise du flux de gallium de la durée d'exposition. En effet, un flux trop élevé conduit un excès de gallium à la surface ce qui peut entraîner la formation de gouttelettes de gallium. Cet excès se traduit par un changement de reconstruction de surface (001) qui passe de (3x1) à (4x2).

3.4.3 Résultats expérimentaux

Dans notre cas, les surfaces des échantillons que nous étudions ont été oxydées pendant trois minutes par un plasma (O₂:SF₆) dans les conditions standards. Cependant, ces surfaces présentent une différence majeure par rapport à celles étudiées par Olivier Desplats : elles ont été exposées aux conditions de l'oxydation thermique humide durant l'oxydation de la couche Al_xGa_{1-x}As enterrée (pendant 40 min). De ce fait, sa décomposition peut donc être différente.

3.4.3.1 Désorption thermique de l'oxyde

Compte tenu du fait que les couches à élaborer sur les structures oxydées seront relativement épaisses (couches de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), la rugosité inhérente à ce mode de désoxydation ne serait a priori pas préjudiciable. En effet, les nanotrous présents à la surface après désoxydation seraient comblés. Toutefois, il existe le risque que leur profondeur excède l'épaisseur de la couche superficielle de GaAs (seulement 30nm) recouvrant la couche de GaAlAs partiellement oxydée. Dans ce cas, il est possible que des défauts soient nucléés. Par ailleurs, dans le cas de nos échantillons contenant une couche d'AlOx enterrée, la température nécessaire pour décomposer l'oxyde de surface est très élevée (620°C) et peut conduire à un endommagement la structure. En effet, comme vu dans le premier chapitre, l'AlOx est composé d'un mélange de différentes espèces et phases (γ-Al₂O₃, Al₂O₃ amorphe, AlO(OH), As₂O₃, Ga₂O₃). Certains de ces composés ne sont pas stables à haute température (≥600°C) et peuvent connaître une transition de phase selon :



Une telle transition serait accompagnée d'une génération de contraintes mécaniques importantes (par changement de la taille des grains, du volume molaire,...) dans la structure qui se rajouteraient aux contraintes liées au changement de volume de la couche oxydée et aux contraintes thermiques. L'accumulation de ces contraintes pourrait endommager la structure étudiée. En vue de vérifier ces différents points, nous avons désoxydé thermiquement l'échantillon 2128 ; comme l'échantillon avait été traité par un plasma micro-onde d'O₂SF₆, la température de désoxydation était de l'ordre de 620°C. Après la

désoxydation, l'échantillon a été observé par microscopie optique (figure III.18) et par AFM (figure III.19).

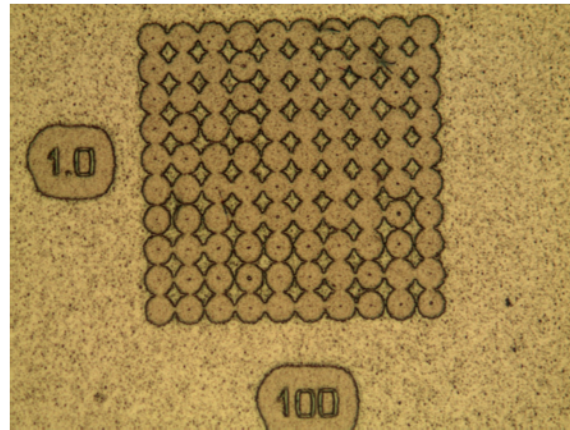


Figure III.18 : Image obtenue par MO de la surface de l'échantillon 2128 après une désoxydation thermique à 620°C.

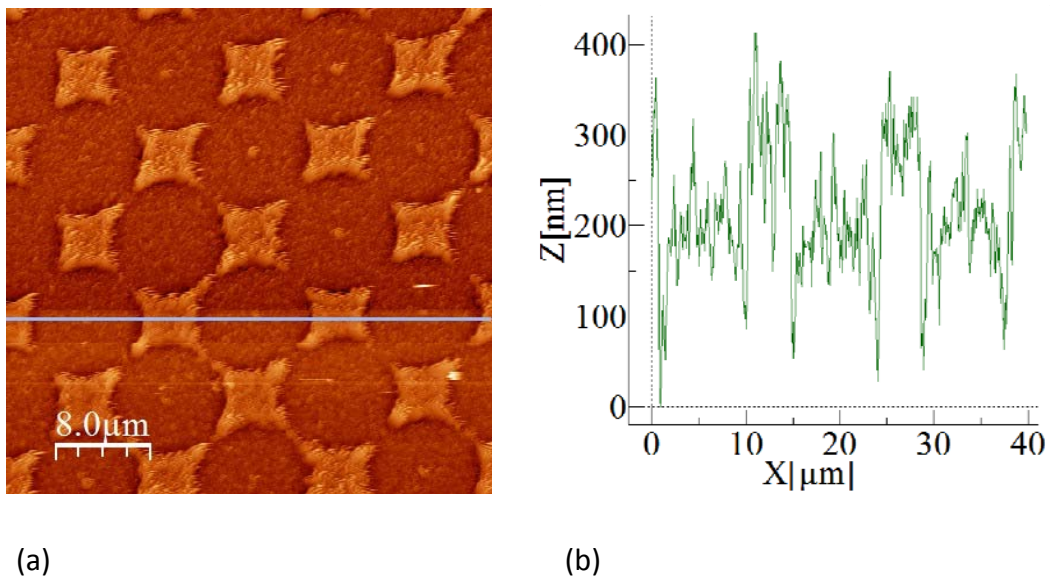


Figure III.19 : Image AFM de la surface de l'échantillon 2128 après une désoxydation thermique à 620°C (a), coupe transversale selon la ligne horizontale sur l'image à gauche (b).

La figure 20 montre que la structure a été endommagée par délaminage des zones oxydées : les couches d'AlOx (70 nm) et de GaAs en surface (30 nm) sont complètement détruites. Dans les zones non oxydées, nous avons observé une très forte rugosification de la surface (RMS= 27 nm). Nous avons alors décidé de passer à la désoxydation sous flux d'hydrogène ou de gallium pour laquelle les températures utilisées sont plus modérées (450-490°C).

3.4.3.2 Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique

Comme vu dans le paragraphe 4.2.2., l'optimisation du procédé de désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique a été réalisée dans le cadre de la thèse d'Olivier Desplats[15]. Toutefois, les surfaces dont il a étudié la désoxydation n'étaient pas celles de structures qui avaient été soumises au recuit d'oxydation AlOx. La désoxydation sous un flux d'hydrogène a été effectuée à 480-485°C sous contrôle in-situ par RHEED (voir paragraphe 5.2.). Ce contrôle consiste au suivi de l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED (c'est la tache formée par les électrons réfléchis par la surface sans interaction avec la matière). Cette tache n'est pas présente au départ de la désoxydation, car l'oxyde amorphe est trop épais. Dès qu'elle commence à apparaître en cours de désoxydation, nous observons une augmentation progressive de son intensité qui devient plus forte (figure III.20). L'oxyde aminci se décompose plus vite en fin d'oxydation.

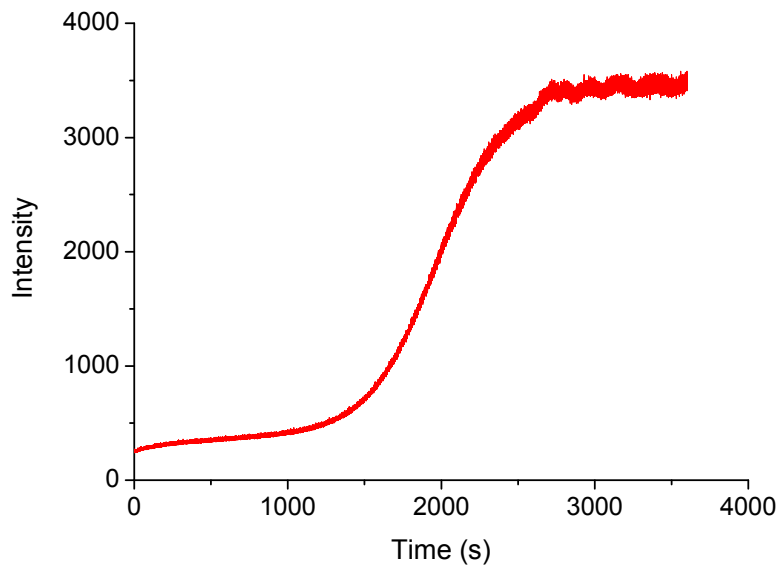


Figure III.20 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED lors de la désoxydation de la surface sous un flux d'hydrogène atomique à 480°C.

On observe alors l'apparition progressive des autres taches associées à la diffraction des électrons par la surface GaAs cristalline (figure III.21). A la fin de la désoxydation, l'intensité de la tache spéculaire se stabilise lentement jusqu'à la saturation.

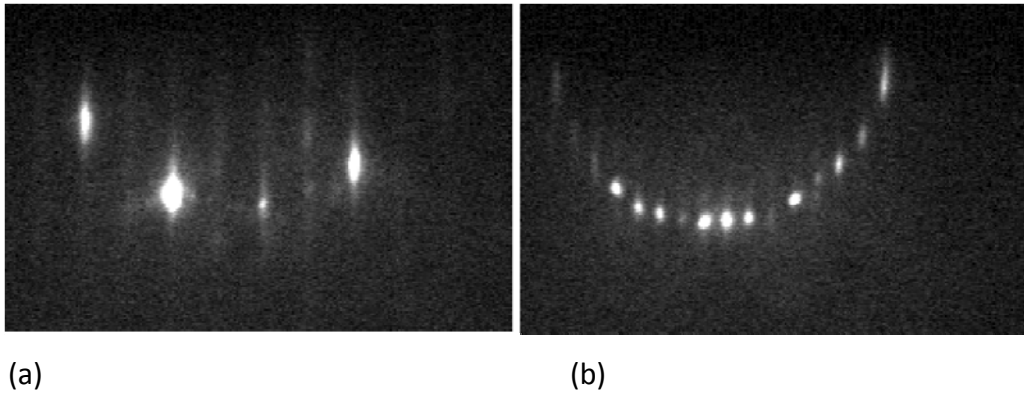


Figure III.21 : Reconstruction RHEED (2x4) après le départ de l'oxyde sous flux d'hydrogène atomique : azimut suivant la direction [110] (a), et la direction [-110] (b).

Après la désoxydation, nous remarquons que la reconstruction de la surface est une (2x4), ce qui est cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature[24]. La forme du diagramme de diffraction indique que la surface est lisse. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, nous avons réussi à réaliser une reprise d'épitaxie sur la surface de l'échantillon étudié (échantillon 2331) après une désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique à 480°C sans aucun problème de délaminage ou d'endommagement de la structure.

Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est sa durée qui peut atteindre cinq heures dans le cas des échantillons qui ont été exposés à la fois aux conditions de l'oxydation thermique humide et au traitement par plasma ($O_2:SF_6$). Pour éviter ce problème, nous avons cherché à remplacer la désoxydation sous un plasma d'hydrogène par une désoxydation sous un flux de gallium.

3.4.3.3 Désoxydation sous un flux de gallium

Contrairement à la désoxydation par plasma d'hydrogène, la technique de désoxydation sous un flux de gallium n'avait pas été optimisée précédemment à cette étude. Dans un premier temps, nous avons donc recherché les conditions de cette technique à utiliser (flux de gallium, température, temps) dans le cas de substrats GaAs (100), pour les trois types de surfaces: « *epi-ready* », oxydée par un plasma ($O_2:SF_6$), et oxydée sous UV-ozone. Les désoxydations ont été effectuées à 480-485°C sous contrôle RHEED (de la même manière que pour la désoxydation sous flux d'hydrogène) et avec un flux de gallium de 0,05 monocouche/sec. Ce flux a été optimisé pour éviter la formation de gouttelettes de gallium à la surface. En effet, si la quantité de gallium arrivant à la surface est plus importante que la quantité consommée par la réaction de décomposition de l'oxyde, nous avons observé,

conformément à la littérature[23], que l'excès de gallium s'accumule sous forme de gouttelettes à la surface de l'échantillon. Comme pour la désoxydation sous plasma d'hydrogène, la durée nécessaire pour la désoxydation correspond à la durée nécessaire pour parvenir à la saturation de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED. Pour les trois types de surfaces, nous avons obtenu les temps suivants : 2min et 30s pour une surface *epiready* (épaisseur d'oxyde \approx 2nm), 16 min pour une surface oxydée par un plasma O₂:SF₆ (épaisseur d'oxyde \approx 5nm), et 20 min pour une surface oxydée par un traitement UV-ozone (épaisseur d'oxyde \approx 4nm). Ces temps varient légèrement d'une désoxydation à une autre (pour le même type de surface). Après la désoxydation, nous avons analysé les différentes surfaces par spectroscopie d'électrons Auger (figure III.22).

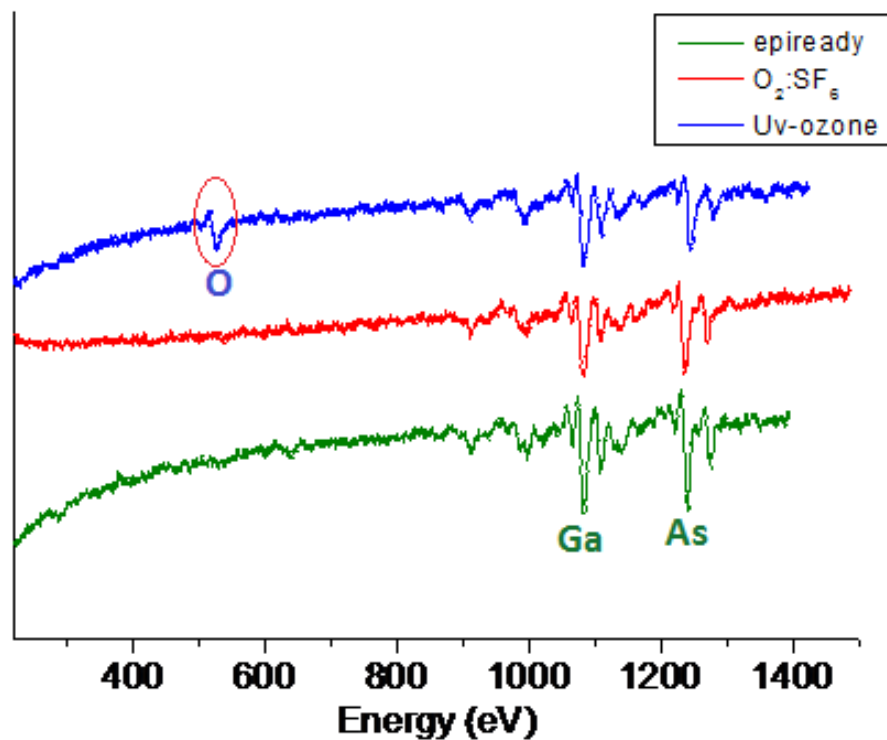
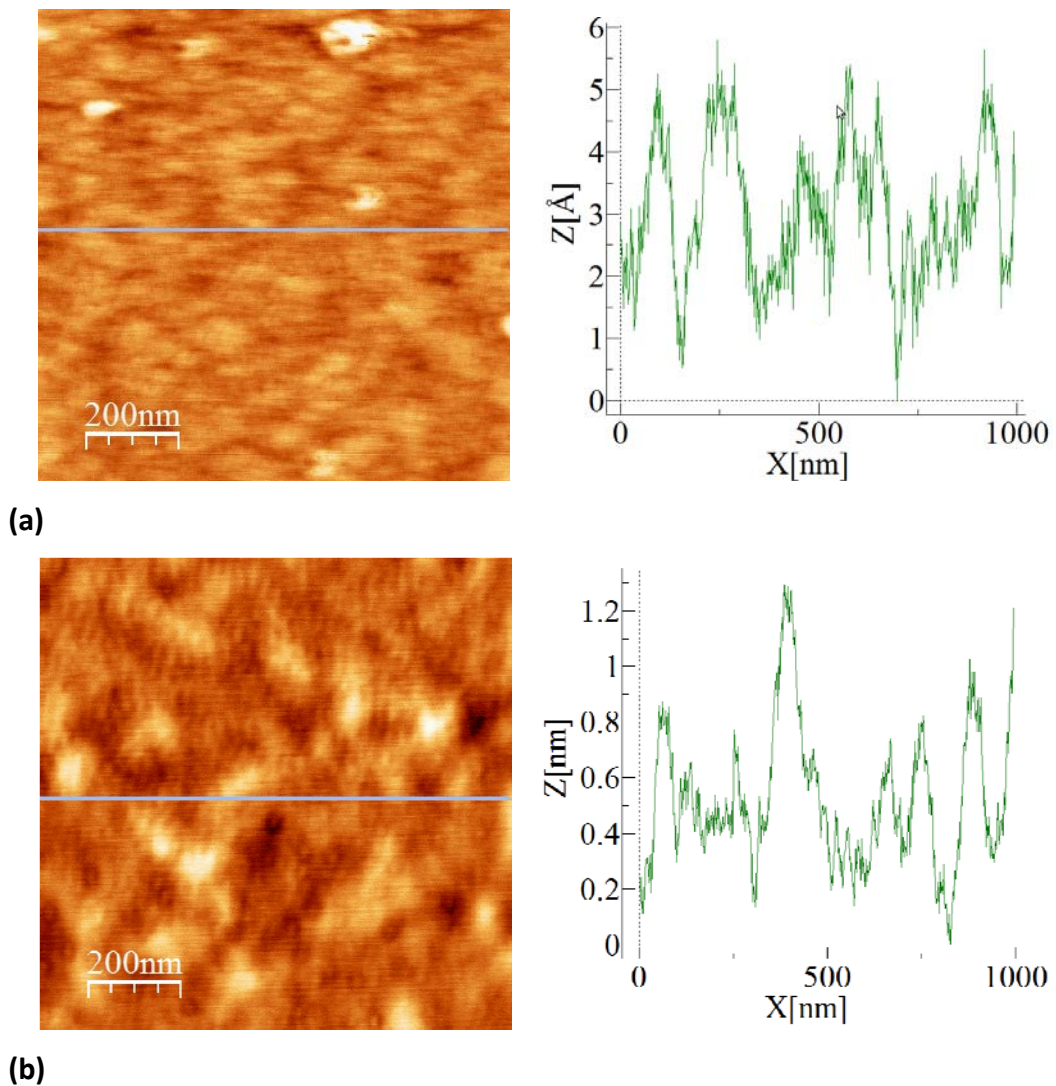


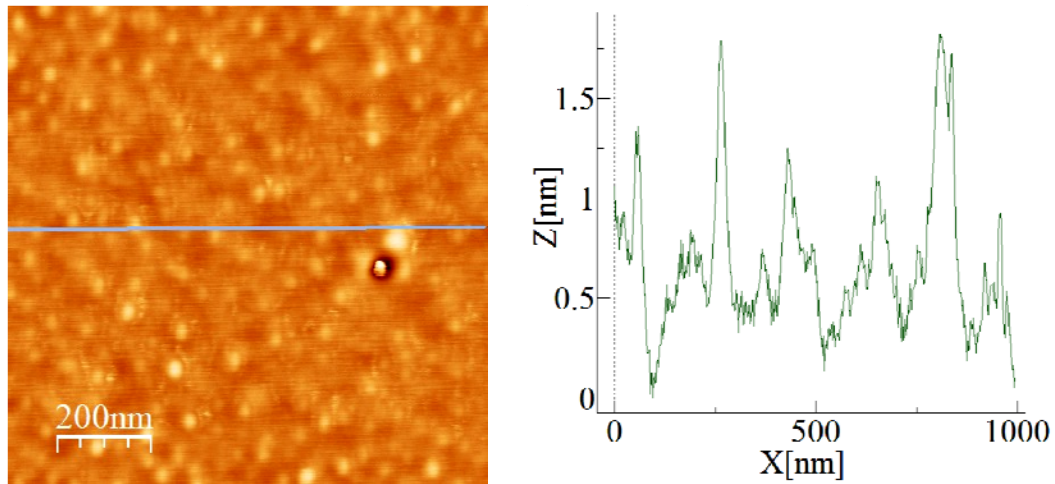
Figure III.22 : Spectres d'électrons Auger des 3 types de surfaces GaAs après leur désoxydation sous flux de gallium.

Nous remarquons l'absence du pic de carbone (à 273 eV) pour les trois surfaces étudiées ce qui montre que sa concentration est inférieure à la limite de résolution de l'analyse (1% atomique). De même, pour les surfaces *recouvertes d'un oxyde « epi-ready »* ou formé par un plasma O₂:SF₆, le pic d'oxygène (à 510 eV) n'est plus identifié. La désoxydation sous flux de gallium est donc efficace pour ces types de surfaces. En revanche, dans le cas de la surface oxydée par UV-ozone, l'intensité de ce pic a beaucoup diminué sans qu'il soit

toutefois éliminé complètement. En essayant d'augmenter légèrement la durée d'exposition au flux de gallium pour améliorer ce résultat, nous avons observé (à chaque fois) la formation de gouttelettes de gallium. La résistance de l'oxyde élaboré par traitement UV-ozone peut être due à sa composition initiale différente de celle de l'oxyde obtenu par plasma O₂:SF₆ (voir paragraphes 4.1.2.).

Pour examiner la qualité des différentes surfaces après la désoxydation, les échantillons ont été analysés par AFM (figure III.23).





(c)

Figure III.23 : Images et profils AFM d'échantillons désoxydés sous un flux de gallium : surface *epi-ready*(a), traitée par plasma O₂:SF₆ (b), et traitée par UVOCS (c).

Les trois surfaces sont lisses avec des rugosités moyennes quadratiques (RMS) de 0,16 nm pour la surface *epi-ready*, 0,31 nm dans le cas d'un traitement O₂:SF₆, et 0,29 nm pour la surface oxydée par traitement UV-ozone. Dans le cas d'un traitement UVOCS, la formation de gouttelettes est avancée : elles présentent une taille d'environ 1 nm.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la désoxydation des surfaces oxydées par plasma O₂:F₆ et qui ont été d'abord exposées aux conditions de l'oxydation thermique humide (à 420°C sous flux de vapeur d'eau pendant 40 min). Un tel traitement a compliqué la désoxydation de ces surfaces. Nous avons interprété ce résultat par une réaction de la surface de l'échantillon lors de l'exposition aux conditions de l'oxydation AlO_x. Il est possible qu'un oxyde plus épais et plus dense ait été formé, ce qui pourrait expliquer sa résistance à la désoxydation et la formation de gouttelettes de gallium avant l'achèvement de la décomposition de l'oxyde. Nous observons sur l'image AFM (figure III.24) des nano-trous allongés qui sont observés quand la désoxydation est effectuée à des températures plus élevées que 500°C (thèse d'O. Desplats). En effet, en fin de désoxydation, pour tenter de désoxyder la surface, nous sommes montés à 550°C, ce sans plus de succès.

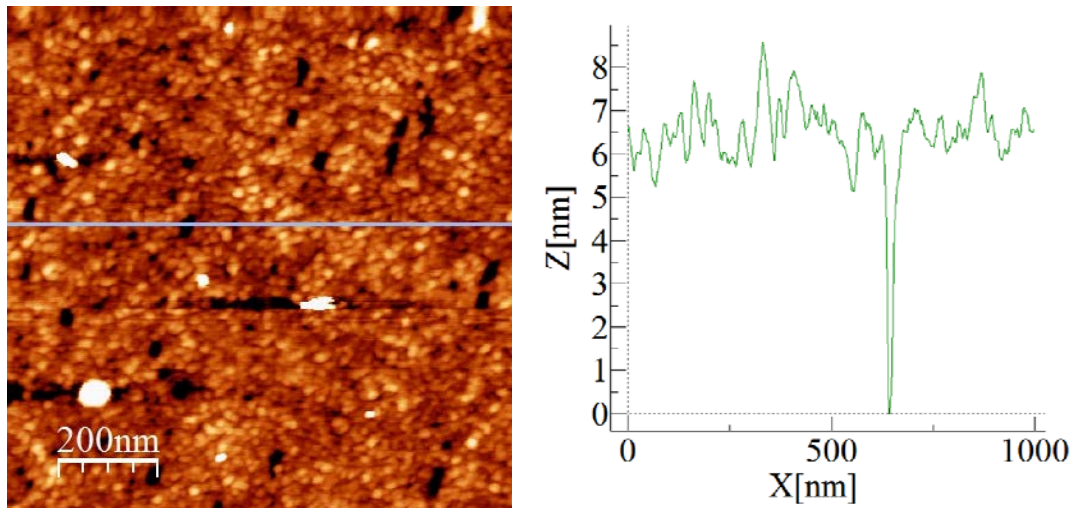


Figure III.24 : Image et profil AFM d'une surface GaAs qui a été exposée aux conditions de l'oxydation humide et au traitement O₂S:F₆ avant d'être désoxydée sous flux de gallium.

La désoxydation par plasma d'hydrogène s'avère donc plus efficace. Ce résultat peut provenir du fait que les espèces réductrices sont plus énergétiques.

3.5 Reprise d'épitaxie (par jets moléculaires)

3.5.1 La croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM)

3.5.1.1 Un bref historique de la technique

L'épitaxie par Jets moléculaires est une technique d'élaboration de couches minces sous ultravide (de l'ordre de 10⁻¹⁰ Torr) permettant de déposer des couches cristallines de semiconducteurs, de métaux, et de certains isolants d'épaisseurs nanométriques. Les premières croissances de couches minces en matériaux III-V ont été réalisées sur des substrats en verre à la fin des années 50. Cependant, les films déposés étaient poly-cristallins et de qualité médiocre. Dix ans après, Davey et Pankey[25] ont réussi pour la première fois à déposer une couche de GaAs sur des substrats monocristallins de GaAs et de Ge sans pouvoir éviter la formation de macles. Le terme épitaxie par jets moléculaire (EJM : MBE en anglais) a été utilisé pour la première fois par Cho et al en 1970 après plusieurs études sur l'interaction des flux atomiques ou moléculaires avec les surfaces solides [26][27]. L'introduction du contrôle par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)[28][29], durant la croissance, a donné un élan à la technique : l'étude des diagrammes RHEED a permis de contrôler la désoxydation de surface avant la croissance, de déterminer précisément et en temps réel la vitesse de croissance, de mieux comprendre les

mécanismes de croissance cristalline, d'incorporation de dopants, et les phénomènes de diffusion en surface[30]. Depuis lors, la technique a connu des progrès considérables et s'est révélée une des techniques de croissance les plus performantes notamment en terme de précision des épaisseurs et de qualité cristalline.

3.5.1.2 Principe et mécanismes de la croissance épitaxiale

La technique consiste à envoyer un ou plusieurs flux atomiques ou moléculaires vers un substrat monocristallin porté à une température T_s . Ces flux sont obtenus par évaporation de matériaux solides de très haute pureté placés dans des cellules à effusion de type Knudsen. La croissance par EJM est lente (de l'ordre 1mc/s). Cela impose un environnement ultravide ($<10^{-9}$ Torr) pour limiter la concentration en contaminants dans le matériau épitaxié. Lors de la croissance, l'atome ou molécule incident(e) vient s'adsorber sur la surface en formant des liaisons de type Van der Waals (physisorption). Une fois adsorbé, l'atome diffuse sur la surface pour trouver un site d'incorporation favorable. La longueur de diffusion correspond au rayon que peut explorer l'atome à partir de son point d'adsorption. Elle dépend de la température du substrat, de la vitesse de croissance et de l'énergie de surface. Plus cette longueur est grande, plus le nombre de sites d'incorporation accessibles à l'atome est important. L'incorporation est plus favorable pour les sites permettant à l'atome d'établir le plus grand nombre de liaisons avec les atomes du cristal, tels que les marches et les crans de hauteur atomique, inévitablement présents en surface (figure III.25).

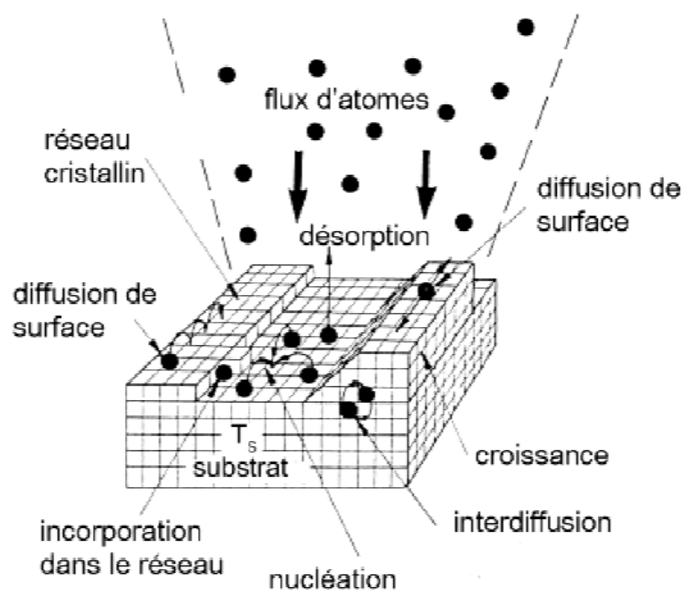


Figure III.25 : illustration schématique des mécanismes de croissance par EJM

Le système d'épitaxie par jets moléculaires au LAAS-CNRS est un bâti Riber 32 à sources solides. Une description détaillée de ce système a été présentée dans le manuscrit de la thèse de Moustapha Condé [31].

3.5.2 Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) est une technique d'analyse largement utilisée pour contrôler l'évolution de la surface en EJM. Un faisceau d'électrons monocinétiques accélérés sous une tension de quelques kilovolts (20KV dans notre cas) heurte la surface sous une incidence rasante (pour limiter la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau et être sensible seulement aux premiers plans atomiques). Il est diffracté par les premiers plans cristallins de la surface et est ensuite détecté sur un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. Les diagrammes de diffraction observés sur l'écran (figure III.26) correspondent à l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald de rayon $K=2\pi/\lambda$ [32]. Cette intersection devrait constituer des nœuds mais le « relâchement » des conditions de diffraction fait apparaître des taches étirées (sous forme de tiges). En effet, la sphère d'Ewald possède une épaisseur non nulle due à la divergence angulaire et énergétique du faisceau d'électrons. De même, l'agitation thermique des atomes de surface entraîne un élargissement des lignes du réseau réciproque.

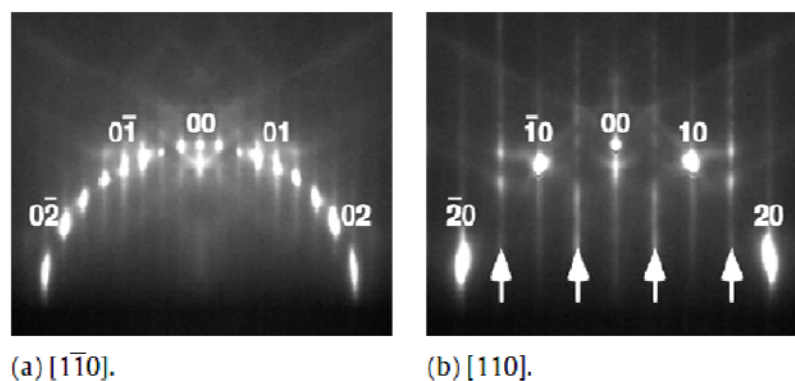


Figure III.26 : Diagramme RHEED de la surface d'une couche GaAs (100) reconstruite 2x4 sous un flux d'As₄ à 540°C : azimut suivant la direction $[1-10]$ (a), et la direction $[110]$ (b) [33].

Les diagrammes RHEED sont très utiles et riches en informations. En plus de la reconstruction de la structure cristalline de la surface, ils permettent, entre autres, de déduire le paramètre de maille d'une couche en croissance[34], de déterminer la vitesse de

dépôt en temps réel[35], de s'assurer de la désoxydation des surfaces avant croissance (voir paragraphe 4.3.1.), de vérifier la température réelle du substrat (déterminée en comparant la température de transition mesurée par le thermocouple à sa valeur effective), et de mettre en évidence la présence et la relaxation des contraintes d'épitaxie pendant la croissance [36].

3.5.3 Conditions de la reprise

La surface de la structure 2331 contenant la couche oxydée à travers les trous submicroniques (comme décrit dans paragraphe 3 de ce chapitre) a été oxydée par plasma O₂:SF₆ pour former l'oxyde propre, puis désoxydée par plasma d'hydrogène (selon la procédure présentée dans le paragraphe 4) pour obtenir une surface décontaminée et parfaitement lisse. L'étape suivante est la reprise d'épitaxie. Comme vu dans le paragraphe 4.3.1., à partir de 600°C, l'oxyde d'aluminium (AlO_x) enterré dans la structure n'est plus stable. Par conséquent, les conditions standards de croissance du GaAs ne sont pas adaptées à notre reprise d'épitaxie. Nous avons donc été amenés à travailler à basse température : la reprise d'épitaxie a été réalisée à 500°C. A cette température, il est préférable de diminuer la vitesse de croissance (par rapport aux vitesses usuelles à 580°C, ≈ 0,5-1 monocouche/sec), surtout pour une reprise d'épitaxie. Nous avons alors utilisé un flux de gallium équivalent à 0,1 monocouche/sec et un flux d'arsenic en excès qui correspond à une vitesse de croissance de GaAs 0,25 monocouche/sec. Au début de la croissance, nous avons effectué plusieurs « lissages » (par fermeture du cache de Ga) pour améliorer la qualité de la surface. La croissance a en tout duré une heure, ce qui correspond au dépôt d'environ 100 nm de GaAs. Le contrôle par RHEED après la croissance (figure III.27) nous a permis de vérifier le bon déroulement de la croissance (en mode 2D).

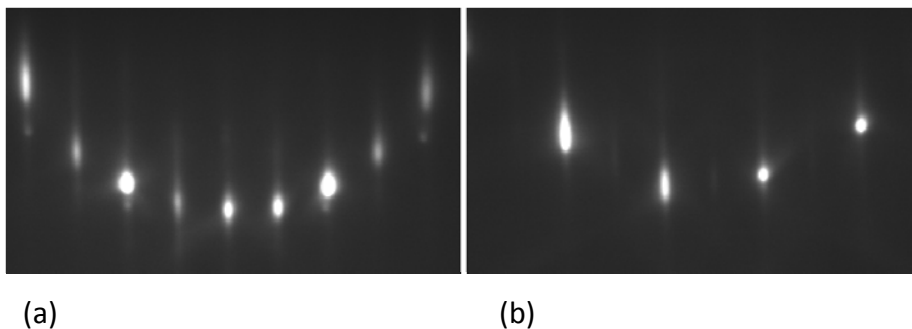


Figure III.27 : Diagramme RHEED de la surface de la couche après épitaxie reconstruite c(4x4) : azimut suivant la direction [1-10] (a), et suivant la direction [110] (b).

3.5.4 Caractérisation de la qualité de reprise d'épitaxie

3.5.4.1 Caractérisation par SIMS

Après la reprise, nous avons étudié l'échantillon par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) (voir figure III.28).

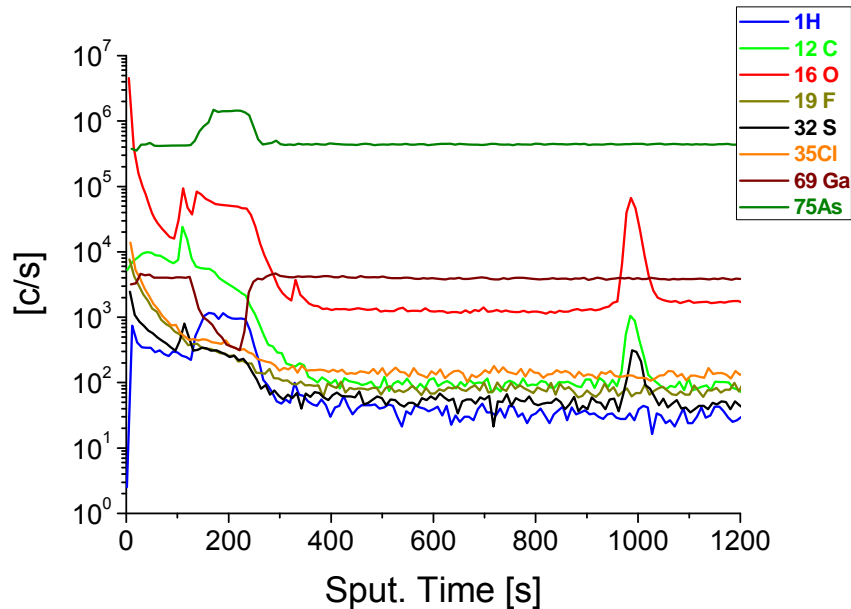


Figure III.28 : Analyse SIMS de l'échantillon étudié après reprise d'épitaxie

Le profil SIMS de l'oxygène chute progressivement à partir d'un premier maximum associé à la surface de l'échantillon avant de remonter et atteindre un deuxième maximum au niveau de l'interface de reprise d'épitaxie. L'épaisseur de la couche déposée par reprise d'épitaxie correspond à la distance entre ces deux maxima : elle est d'environ 109 nm. Ce résultat est confirmé par la présence de faibles pics de carbone et de soufre situés à la même distance de la surface de l'échantillon (109 nm). Ces pics correspondent au carbone résiduel et au soufre provenant du traitement O₂:SF₆ réalisé avant la reprise d'épitaxie. On observe ensuite une remontée du profil de l'oxygène jusqu'à la couche d'AlAs oxydée. On peut ainsi confirmer que la couche protégeant l'AlAs avait bien une épaisseur de l'ordre de 30nm. Le signal d'oxygène présente ensuite un plateau constant qui correspond à la concentration élevée d'oxygène dans la couche d'AlAs oxydée. Son signal diminue ensuite pour retrouver sa valeur résiduelle dans la couche tampon, jusqu'à son interface avec le substrat pour lequel un pic d'oxygène est de nouveau observé. Les pics de carbone et de soufre y sont également présents.

3.5.4.2 Caractérisation par AFM

Pour caractériser la topographie de la surface après la reprise d'épitaxie, nous l'avons analysé par AFM (figure III.29).

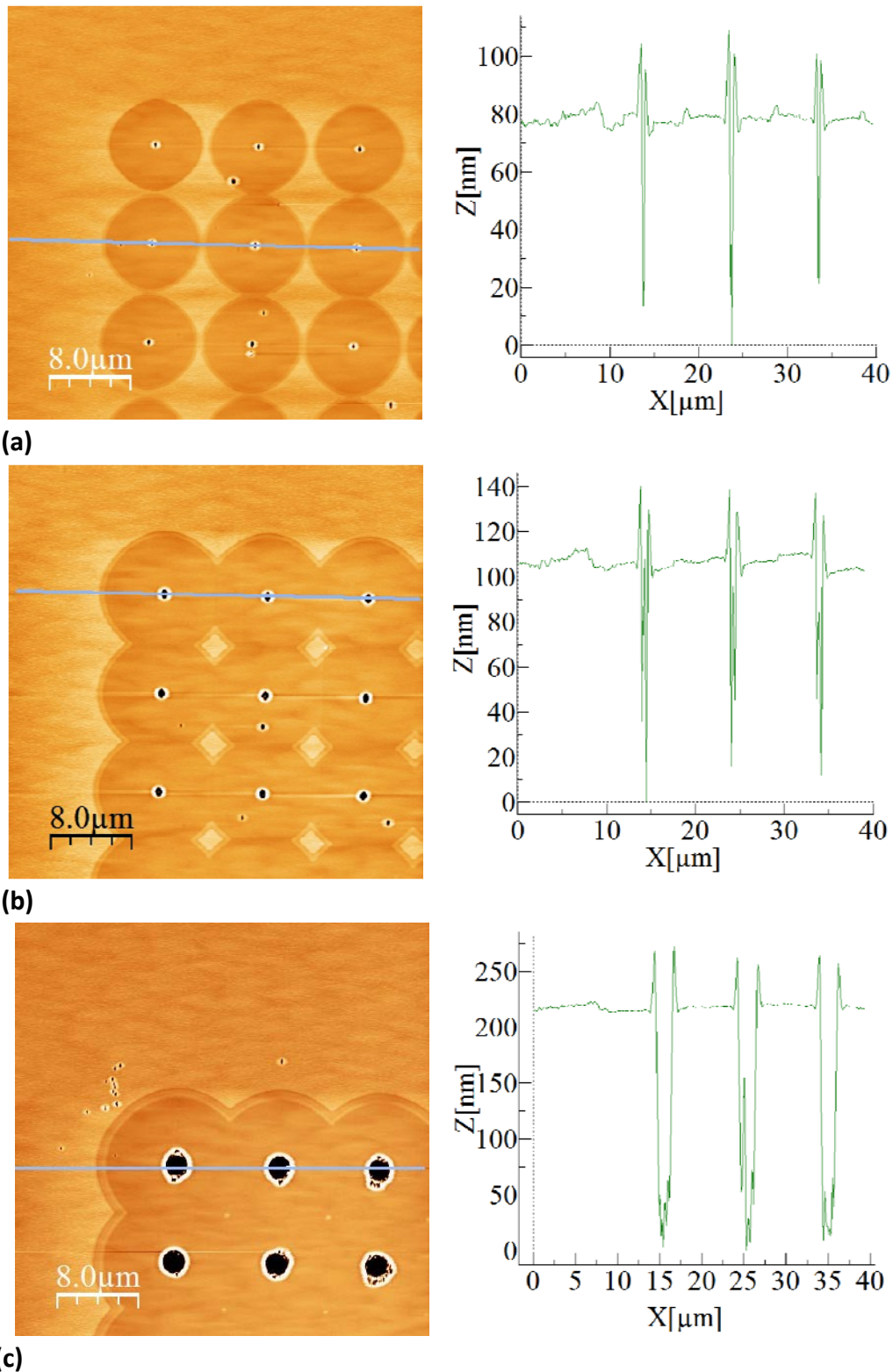


Figure III.29 : Images et profils AFM de la surface de l'échantillon après reprise d'épitaxie : zone oxydée à travers des trous de 100 nm (a), 250 nm (b), et 1000 nm (c).

La surface de l'échantillon après reprise d'épitaxie présente une rugosité relativement faible : elle est de 1 nm pour le GaAs au dessus des zones non oxydées et de 0,94 nm au dessus des zones oxydées. Le passage de la zone oxydée à la zone non oxydée est accompagné d'un léger changement d'altitude d'environ 4 nm (figure III.30).

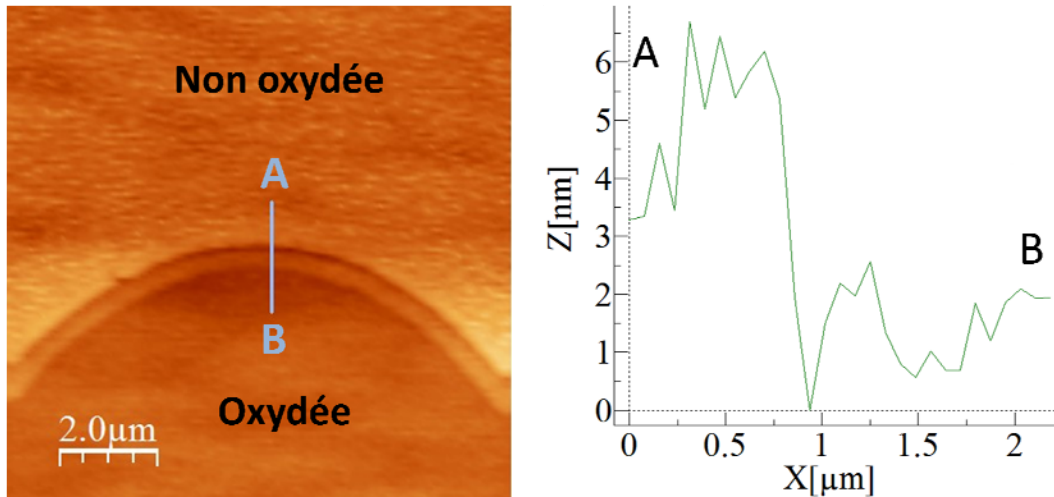


Figure III.30 : Image et profil AFM de la zone de l'interface AlO_x/AlAs

Ce changement d'altitude est associé à la réduction de l'épaisseur de la couche lors de son oxydation. Comme vu dans le deuxième chapitre, d'après la littérature[37] ce changement de volume est d'environ 6% de l'épaisseur initiale de la couche (70 nm) dans le cas d'une couche Al_{0,98}Ga_{0,02}As, ce qui correspond bien aux 4-5 nm mesurés.

3.5.4.3 Caractérisation par micro-photoluminescence

La qualité optique du GaAs et des interfaces après la reprise d'épitaxie a été étudiée par micro-photoluminescence à 300K (le banc de photoluminescence à été décrit dans le chapitre 2). Une cartographie 2D de l'intensité de photoluminescence de la couche de GaAs, épitaxiée au dessus de la zone oxydée et de son voisinage, est représentée dans la figure III.31. Nous avons représenté sur la figure III.32, trois spectres pris à trois endroits différents sur la cartographie : un premier point (bleu) sur la zone oxydée, un deuxième (rose) au niveau de l'ouverture d'oxyde se situant à l'endroit où les fronts d'oxydation devraient coalescer, et un troisième (rouge) point plus à l'écart et à l'extérieur des zones oxydées qui servira de référence.

Nous observons que l'intensité de photoluminescence est inférieure dans la zone des trous (oxydée ou pas) par rapport à la zone de référence. Dans la zone des trous, l'intensité de photoluminescence est cinq fois plus importante dans les ouvertures entre les fronts d'oxydation (point rose), que dans les zones complètement oxydées (point bleu).

Cela peut être dû à la présence, dans la zone oxydée, de l'interface GaAs/AlO_x qui favorise les recombinaisons non radiatives ce qui diminue l'émission PL dans cette zone[38][39]. En effet, nous avons observé le même résultat pour les structures pour lesquelles l'oxyde a été formé après l'épitaxie de la structure entière, avec une couche de 200nm en surface (procédé standard d'oxydation latérale). On observe aussi un léger décalage en longueur d'onde des pics de la zone centrale non oxydée et de la zone oxydée. Ce décalage est induit par les contraintes mécaniques générées par l'oxydation (le changement de volume de la couche oxydée décrit dans le 2^{ème} chapitre).

Ces résultats de photoluminescence de la couche épitaxiée, suite à l'oxydation via la surface et à la reprise d'épitaxie, sont très encourageants, car ils montrent bien la possibilité d'enterrer le confinement par oxydation tout en conservant de bonnes propriétés structurales et optiques des couches supérieures. Dans le cas des composants laser, cette condition est essentielle si l'on veut obtenir des performances équivalentes à l'oxydation latérale, avec ce nouveau procédé planaire de structuration par oxydation.

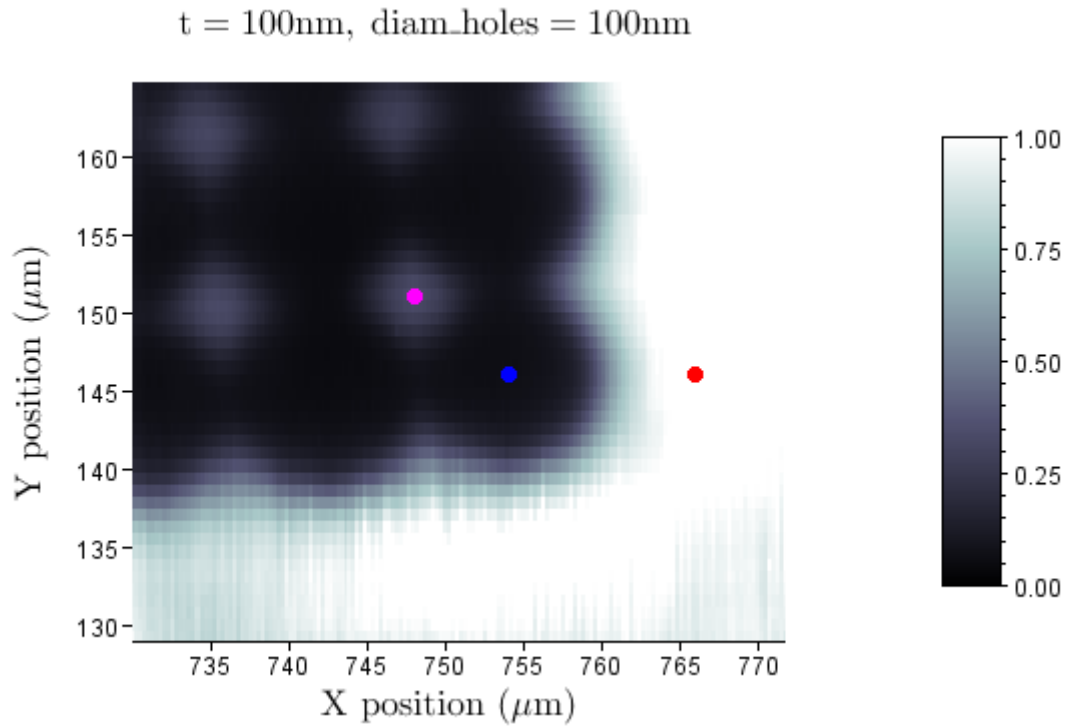


Figure III.31 : Cartographie de l'émission PL du GaAs au-dessus de la zone oxydée (à travers des trous de $\varnothing=100\text{ nm}$) et son voisinage (zones non oxydées)

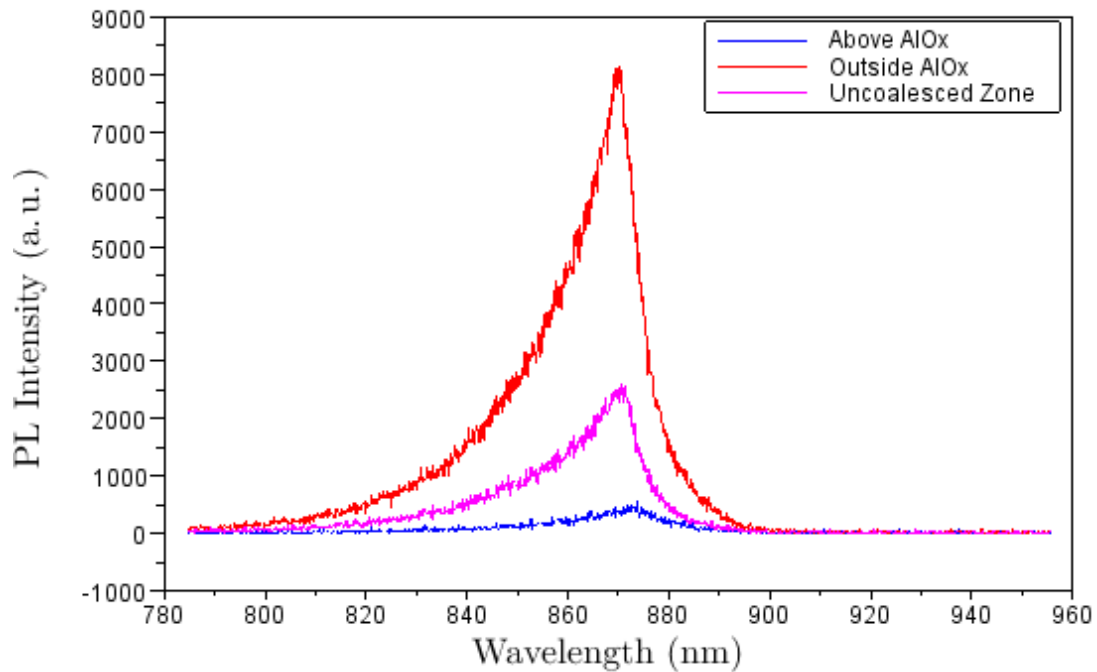


Figure III.32 : Spectres PL du GaAs dans les trois zones : au-dessus de l'oxyde (AlOx), au-dessus de la zone centrale non oxydée mais entourée par l'oxyde, et en dehors de la zone oxydée

3.6 Conclusions & perspectives

Dans ce chapitre, nous avons démontré une nouvelle approche planaire de l'oxydation thermique humide basée sur une oxydation verticale à travers des trous submicronique suivie d'une reprise d'épitaxie par jets moléculaires pour continuer l'empilement de la structure. Cette approche offre plus de liberté de conception et une meilleure capacité d'intégration par rapport au procédé standard d'oxydation : La forme et la taille des zones oxydées ne dépendent que de la distribution des trous et de la durée de l'oxydation. Cette dernière a été effectuée sous contrôle optique in-situ permettant une maîtrise précise de la taille des motifs oxydés. Ensuite, la désoxydation de la surface et la reprise d'épitaxie par EJM ont été réalisées dans des conditions optimisées à basse température (500°C) pour éviter l'endommagement de la structure fortement probable à haute température à cause de l'instabilité de l'oxyde enterré pour des températures excédant 500°C. La couche épitaxiée par EJM, à la même température, a été ensuite caractérisée par AFM et par micro-photoluminescence. Les résultats obtenus sont très prometteurs. Des études complémentaires sont nécessaires pour affiner ces résultats. Une étude par micro-photoluminescence de l'émission d'un puits quantique placé à quelques dizaines de nanomètres de la couche oxydée est maintenant envisagée pour confirmer la qualité optique du matériau élaboré. La démonstration d'un composant VCSEL réalisé par cette nouvelle technique sera l'objectif ultime de ce projet et ouvrira vers un confinement 3D dans les composants optoélectroniques.

- [1] C. L. Chua, R. L. Thornton, et D. W. Treat, « Planar laterally oxidized vertical-cavity lasers for low-threshold high-density top-surface-emitting arrays », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 9, n^o. 8, p. 1060-1062, août 1997.
- [2] C. Amat, G. Almuneau, P. Gallo, L. Jalabert, S. Moudji, P. Dubreuil, T. Camps, J. B. Doucet, E. Havard, V. Bardinal, C. Fontaine, et A. Munoz-Yague, « Free engineering of buried oxide patterns in GaAs/AlAs epitaxial structures », *Electronics Letters*, vol. 43, n^o. 13, p. 730-732, 2007.
- [3] M. Mochizuki, Y. Kitabayashi, T. Nakajima, D. Sato, F. Ishikawa, M. Kondow, M. Hara, C. Kimura, H. Aoki, et T. Sugino, « Dry Etching of Al-Rich AlGaAs for Photonic Crystal Fabrication », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, n^o. 4, p. 04DG15, 2011.
- [4] C. Su, H. andqui Hou, G. H. Lee, Z. andGuo Dai, W. Luo, M. F. Vernon, et B. E. Bent, « Identification of the volatile reaction products of the Cl₂+GaAs etching reaction », *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 11, n^o. 4, p. 1222-1242, juill. 1993.
- [5] P. . Vaccaro, K. Koizumi, K. Fujita, et T. Ohachi, « AlAs oxidation process in GaAs/AlGaAs/AlAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy on GaAs (n11)A substrates », *Microelectronics Journal*, vol. 30, n^o. 4-5, p. 387-391, avr. 1999.
- [6] K. Koizumi, P. O. Vaccaro, K. Fujita, M. Tateuchi, et T. Ohachi, « Lateral wet oxidation of AlAs layer in GaAs/AlAs heterostructures grown by MBE on GaAs (n 1 1)A substrates », *Journal of Crystal Growth*, vol. 198-199, Part 2, n^o. 0, p. 1136-1140, mars 1999.
- [7] K. D. Choquette, K. M. Geib, C. I. H. Ashby, R. D. Twesten, O. Blum, H. Q. Hou, D. M. Follstaedt, B. E. Hammons, D. Mathes, et R. Hull, « Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys », *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 3, n^o. 3, p. 916-926, juin 1997.
- [8] M. L. Gray, C. L. Reynolds, et J. M. Parsey, « Control of sidegating effects in AlGaAs/GaAs heterostructure field-effect transistors by modification of GaAs wafer surfaces », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, n^o. 1, p. 169-175, juill. 1990.
- [9] S. Ingre, « III-V surface processing », in *38th National Symposium of the American Vacuum Society*, 1992, vol. 10, p. 829-836.
- [10] S. Ingre, W. M. Lau, et N. S. McIntyre, « x ray photoelectron spectroscopy study on ozone treated GaAs surfaces », *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, n^o. 3, p. 984-988, mai 1986.
- [11] E. Bedel, A. Munoz-Yague, C. Fontaine, et C. Vieu, « Improved method for GaAs-(Ga,Al) As epitaxial regrowth », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 21, n^o. 2-3, p. 157-160, nov. 1993.
- [12] A. J. SpringThorpe, S. J. Ingre, B. Emmerstorfer, P. Mandeville, et W. T. Moore, « Measurement of GaAs surface oxide desorption temperatures », *Applied Physics Letters*, vol. 50, n^o. 2, p. 77-79, janv. 1987.

- [13] A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. López-López, E. López-Luna, et I. Hernández-Calderón, « GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum », *Thin Solid Films*, vol. 373, n^o. 1-2, p. 159-163, sept. 2000.
- [14] « le serveur des thèses en ligne de l'INSA de Toulouse - Nanostructures III-V pour l'électronique de spin ». [Online]. Available: <http://eprint.insa-toulouse.fr/archive/00000156/>. [Accessed: 22-sept-2012].
- [15] O. Desplats, « Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires - Réalisation de micro et nano structures sur GaAs », 27-juin-2008. [Online]. Available: <http://thesesups.ups-tlse.fr/299/>. [Accessed: 22-sept-2012].
- [16] G. Monier, L. Bideux, O. Desplats, C. Fontaine, C. Robert-Goumet, et B. Gruzza, « XPS study of the O₂/SF₆ microwave plasma oxidation of (0 0 1) GaAs surfaces », *Applied Surface Science*, vol. 256, n^o. 1, p. 56-60, oct. 2009.
- [17] S. Ritchie, S. R. Johnson, C. Lavoie, J. A. Mackenzie, T. Tiedje, et R. Streater, « Semiconductor substrate cleaning and surface morphology in molecular beam epitaxy », *Surface Science*, vol. 374, n^o. 1-3, p. 418-426, mars 1997.
- [18] T. M. Burke, M. A. Quierin, M. P. Grimshaw, D. A. Ritchie, M. Pepper, et J. H. Burroughes, « Surface decontamination of patterned GaAs substrates for molecular beam epitaxy regrowth using a hydrogen radical source », *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 15, n^o. 2, p. 325 -328, mars 1997.
- [19] S. Wright et H. Kroemer, « Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800 °C », *Applied Physics Letters*, vol. 36, n^o. 3, p. 210-211, févr. 1980.
- [20] Y. Asaoka, T. Kanebishi, N. Sano, et T. Kaneko, « In situ control of the desorption process of GaAs surface native oxide by direct Ga beam irradiation », in *2002 International Conference on Molecular Beam Epitaxy*, 2002, p. 111 -112.
- [21] Y. Asaoka, « Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation », *Journal of Crystal Growth*, vol. 251, n^o. 1-4, p. 40-45, avr. 2003.
- [22] Z. R. Wasilewski, J.-M. Baribeau, M. Beaulieu, X. Wu, et G. I. Sproule, « Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga₂O₃ to Ga₂O conversion by exposure to Ga flux », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 22, n^o. 3, p. 1534-1538, 2004.
- [23] J. H. Lee, Z. M. Wang, et G. J. Salamo, « Ga-triggered oxide desorption from GaAs(100) and non-(100) substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 88, n^o. 25, p. 252108-252108-3, juin 2006.
- [24] Y. Okada et J. James S. Harris, « Basic analysis of atomic-scale growth mechanisms for molecular beam epitaxy of GaAs using atomic hydrogen as a surfactant », *Journal of*

- Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 14, n^o. 3, p. 1725-1728, 1996.
- [25] J. E. Davey et T. Pankey, « Epitaxial GaAs Films Deposited by Vacuum Evaporation », *Journal of Applied Physics*, vol. 39, n^o. 4, p. 1941-1948, mars 1968.
- [26] H. Shelton et A. Y. H. Cho, « Evaporative Lifetimes of Copper, Chromium, Beryllium, Nickel, Iron, and Titanium on Tungsten and Oxygenated Tungsten », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, n^o. 9, p. 3544 -3548, août 1966.
- [27] J. R. Arthur, « Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces », *Journal of Applied Physics*, vol. 39, n^o. 8, p. 4032-4034, juill. 1968.
- [28] J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, et P. I. Cohen, « Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE », *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 1, n^o. 3, p. 741 - 746, juill. 1983.
- [29] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, et N. Norton, « Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 31, n^o. 1, p. 1-8, 1983.
- [30] C. T. Foxon et B. A. Joyce, « Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique », *Surface Science*, vol. 50, n^o. 2, p. 434-450, juin 1975.
- [31] M. Condé, « Composants optoélectroniques à microcavités verticales sur GaAs : Technologies avancées pour de nouvelles fonctions », 18-nov-2008. [Online]. Available: <http://thesesups.ups-tlse.fr/411/>. [Accessed: 30-sept-2012].
- [32] P. P. Ewald, « Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction », *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 25, n^o. 1, p. 103-108, janv. 1969.
- [33] A. Ohtake, « Surface reconstructions on GaAs(001) », *Surface Science Reports*, vol. 63, n^o. 7, p. 295-327, juill. 2008.
- [34] A. Tempel et B. Schumann, « Determination of lattice parameters at thin epitaxial layers by RHEED », *Kristall und Technik*, vol. 14, n^o. 5, p. 571-574, 1979.
- [35] J. J. Harris, B. A. Joyce, et P. J. Dobson, « Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE », *Surface Science Letters*, vol. 103, n^o. 1, p. L90-L96, févr. 1981.
- [36] J. . Silveira et F. Briones, « In situ observation of reconstruction related surface stress during molecular beam epitaxy (MBE) growth of III-V compounds », *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202, n^o. 0, p. 113-117, mai 1999.

- [37] K. D. Choquette, K. M. Geib, H. C. Chui, B. E. Hammons, H. Q. Hou, T. J. Drummond, et R. Hull, « Selective oxidation of buried AlGaAs versus AlAs layers », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n^o. 10, p. 1385-1387, sept. 1996.
- [38] G. Duggan et G. B. Scott, « The efficiency of photoluminescence of thin epitaxial semiconductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 52, n^o. 1, p. 407-411, janv. 1981.
- [39] B. Corbett et W. M. Kelly, « Surface recombination in dry etched AlGaAs/GaAs double heterostructure p-i-n mesa diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 62, n^o. 1, p. 87-89, janv. 1993.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait deux objectifs principaux. D'une part, pousser la maîtrise et la compréhension de l'oxydation sélective de l'Al(Ga)As, et ainsi répondre aux besoins d'applications différentes : confinement latéral dans les VCSELs, utilisation de couches de bas indice épaisses pour les lasers à cristaux photoniques, et autres éléments optiques (miroirs à réseau de diffraction sub-longueur d'onde par exemple), guides d'ondes... D'autre part, développer une nouvelle approche planaire de l'oxydation, dérivée de la technique d'oxydation par la surface (PAIOx) brevetée antérieurement par le LAAS. La nouvelle approche permettra de maintenir les avantages de cette technique tout en ayant une meilleure reproductibilité.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude des contraintes mécaniques engendrées par le procédé d'oxydation des couches AlGaAs. L'analyse de ces contraintes importe considérablement vu leur impact sur la fiabilité des VCSELs⁷. Pour caractériser les contraintes induites par la contraction de la couche lors de l'oxydation, nous avons mesuré, par micro-photoluminescence, l'émission d'un puits quantique placé à 25 nm au dessus d'une couche fine (70 nm) d'AlAs partiellement oxydée. Nous avons mis en évidence une légère diminution de longueur d'onde d'émission $\Delta\lambda \approx -1\text{nm}$ dans la zone oxydée liée à la variation de la contrainte entre la zone oxydée et la zone non oxydée. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les simulations numériques par éléments finis, avec COMSOL, qui prévoient un décalage de la longueur d'onde $\Delta\lambda$ compris entre -1,5 et -3 nm, pour une contraction de 20% de l'épaisseur initiale de la couche. La contrainte calculée sous COMSOL varie le long de la zone oxydée entre 20 et 100 MPa. D'autre part, nous avons observé par micro-luminescence une localisation de la contrainte lorsque deux fronts d'oxydation contra-propagatifs coalescents. Ces phénomènes sont à prendre en compte dans les composants photoniques, compte tenu de la fragilisation des matériaux induite par ces variations brusques de contraintes, de la possibilité de former des dislocations de relaxation dans ces zones fortement contraintes, et des effets néfastes associés sur les performances des dispositifs.

⁷ Suning Xie et al., "Failure mode analysis of oxide VCSELs in high humidity and high temperature ", *Journal of Lightwave Technology* 21 , no. 4, (2003)

Par ailleurs, nous nous sommes également intéressés aux contraintes générées lors de l'oxydation de couches AlGaAs épaisses ($\approx 1\mu\text{m}$), utilisées principalement dans les guides d'ondes à cristaux photoniques. En couplant l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) avec la simulation numérique sous COMSOL, nous avons démontré l'influence des contraintes induites par l'oxyde sur la cinétique d'oxydation. En exerçant une force négative qui s'oppose à la diffusion des espèces oxydantes, les contraintes mécaniques peuvent ralentir la cinétique d'oxydation. Cet effet a fait l'objet de nombreux travaux sur l'oxydation du silicium, et même a été proposé pour contrôler des dimensions dans des nanostructures⁸. Néanmoins pour l'AlGaAs, nous n'avons pas connaissance de travaux sur ce point. Une étude plus approfondie tenant compte des différents paramètres agissant sur la contrainte (la durée de l'oxydation, la température, l'épaisseur de la couche, la teneur de l'aluminium, etc.) pourrait amener au développement d'un modèle, applicable à l'oxydation humide thermique d'AlAs, qui expliciterait la relation entre les contraintes et la cinétique d'oxydation.

Le second volet de ce travail a visé le développement d'une nouvelle approche planaire de structuration latérale par oxydation sélective humide. Cette nouvelle méthode évite la gravure initiale des mesas définissant les composants, habituellement utilisées lors du procédé d'oxydation pour permettre l'accès des espèces oxydantes à la couche AlGaAs enterrée. Notre approche consiste à former sur la surface des trous submicroniques définis par nano-lithographie électronique. Nous avons montré que l'oxydation se propage à partir des trous, radialement dans la couche enterrée jusqu'à atteindre la dimension recherchée. Grâce au contrôle optique en temps réel dont nous disposons dans le four d'oxydation, nous sommes capables d'arrêter l'oxydation précisément à la coalescence des motifs oxydés. En conséquence, la forme et la dimension de la zone oxydée ne sont plus imposées par celles de la mesa, mais seulement par la distribution spatiale des pores définis par lithographie électronique, avec comme principal avantage de conserver une quasi-planéité de la surface. Nous avons ensuite mené plus loin cette étude en proposant et démontrant la capacité de réaliser une reprise d'épitaxie suite à cette structuration par oxydation. Cette approche présente plusieurs avantages en termes de structuration tridimensionnelle relativement au procédé AlOx conventionnel : D'une part, elle offre une plus grande flexibilité et liberté de

⁸ Fazzini et al., "Modeling Stress Retarded Self-limiting Oxidation of Suspended Silicon Nanowires for the Development of Silicon Nanowire-based Nanodevices.", *Journal of Applied Physics* 110, no. 3 (2011).

conception des composants ; d'autre part, le maintien de la planéité de la structure offre une capacité d'intégration accrue et une meilleure gestion de la thermique du composant. Toutefois, nous avons observé que les îlots d'oxyde enterrés provoquaient le délaminage de la couche semiconductrice superficielle lorsque la reprise d'épitaxie était réalisée à la température standard de l'épitaxie du GaAs, 580°C. Nous pensons que l'oxyde subit les transitions de phase qui avaient rapportées dans la littérature, qui se rajoutent à une augmentation des contraintes thermiques imposées à la structure contrainte. Pour éviter cette détérioration, il est donc nécessaire de réaliser la reprise d'épitaxie à une température plus basse (<500°C). Le point critique dans ce cas est la désoxydation de la surface, avant la reprise d'épitaxie, qui doit aussi être réalisée à cette température. Pour cela, nous avons appliqué les deux solutions envisageables, qui consistent à opérer la désoxydation de la surface de GaAs sous flux de gallium ou d'hydrogène atomique, émis à partir respectivement d'une cellule d'effusion et d'une cellule plasma qui sont toutes deux disponibles dans la chambre d'épitaxie. Nous avons observé par RHEED et spectroscopie d'électrons Auger que seul le flux d'hydrogène était suffisamment efficace pour réaliser la désoxydation d'une surface avec îlots enterrés, contrairement aux surfaces de GaAs oxydées non traitées, qui peuvent être désoxydées par les deux techniques alternatives. Il apparaît donc que la surface de l'échantillon oxydée présente un oxyde de surface plus difficile à désoxyder qu'une surface vierge de tout procédé technologique. Nous pensons que le recuit d'oxydation a augmenté l'épaisseur de l'oxyde de surface et l'a rendu plus dense. Après désoxydation par flux d'hydrogène, nous avons mesuré par AFM une faible rugosité de la surface, adaptée à une reprise d'épitaxie. Subséquemment, une reprise d'épitaxie a été réalisée à 500°C sur l'échantillon, possédant des îlots oxydés, enterrés à moins de 30nm, afin de réaliser une couche de 100 nm de GaAs. Nous avons enfin montré par des caractérisations structurales et optiques, la bonne qualité des couches épitaxiées au-dessus de la surface structurée. Grâce à cette reprise nous avons démontré la possibilité de poursuivre l'empilement de la structure pour finaliser la fabrication d'un composant complexe. Ces résultats sont, je pense, les plus marquants de mon travail de thèse car ils offrent de nouvelles potentialités d'intégration des composants photoniques. Pour revenir à l'application aux VCSELS, cette brique technologique permet de réaliser une ingénierie contrôlée et découplée des profils d'injection et du confinement optique, à une échelle plus petite que jusqu'ici, ouvrant à une nouvelle génération de dispositifs.

Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie

Pour répondre aux besoins des domaines d'applications, de plus en plus ambitieux, et gagner de nouveaux domaines, les VCSELs continuent à évoluer. On note une tendance des recherches récentes à la miniaturisation des sources VCSELs et à la complexification de leurs architectures pour augmenter leur capacité d'intégration et incorporer de nouvelles fonctionnalités. Cela nécessite la maîtrise et l'adaptation des différentes étapes technologiques dont l'ingénierie du confinement électrique et optique exploitant la technologie d'oxydation sélective humide d'alliages AlGaAs, appelée AIOx. Ce travail a comporté deux volets. D'une part, j'ai étudié les contraintes mécaniques engendrées par le procédé AIOx, qui ont un impact important sur le fonctionnement des VCSELs, leur fiabilité et leur durée de vie. D'autre part, j'ai développé une nouvelle approche planaire de la technologie AIOx basée sur une oxydation d'une couche AlGaAs enterrée à travers des trous nanométriques gravés dans une couche GaAs fine en surface. Cette étape est suivie d'une reprise d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) pour continuer l'empilement de la structure du composant. La nouvelle méthode offre une meilleure capacité d'intégration, une meilleure dissipation de chaleur et ouvre vers l'ingénierie libre du confinement opto-électrique.

Mots clés : Semiconducteurs III-V, Lasers à cavité verticale émettant par la surface (VCSELs), Oxydation humide sélective (AIOx), Confinement électrique et optique, Epitaxie par jets moléculaires, contraintes mécaniques.

Electrical and optical confinement in GaAs devices: Free engineering by selective oxidation and epitaxial regrowth

Due to the growing interest in VCSELs and the breadth of their application fields, VCSELs are evolving quickly to increase their integration capabilities and incorporate new features. This requires the control and the adaptation of the different technological steps such as the electrical and optical confinement engineering that often uses the selective wet oxidation of buried AlGaAs layers. The first part of this work was dedicated to the investigation of the mechanical stress/strain generated by the selective oxidation. This strain has a significant impact on the reliability and lifetime of the devices. In the second part of this thesis, we present a new planar approach of selective oxidation. The new technique is based on the oxidation of a buried AlGaAs layer through a matrix of nano-holes etched in a thin GaAs capping layer. This step is followed by an epitaxial regrowth to continue the structure stacking. Unlike the standard lateral oxidation, the shape of the oxidized areas can be freely designed. Moreover, this new approach increases the integration capability of the devices and provides a better heat removal and mechanical stability.

Keywords: III-V semiconductors, Vertical Cavity surface Emitting Lasers (VCSELs), Selective wet oxidation (AIOx), electrical and optical confinement, Molecular Beam Epitaxy, mechanical stress/strain.

