



**HAL**  
open science

# Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si

Joyce Roque

► **To cite this version:**

Joyce Roque. Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY082 . tel-02183961

**HAL Id: tel-02183961**

**<https://theses.hal.science/tel-02183961>**

Submitted on 15 Jul 2019

**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

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **NANOPHYSIQUE**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Joyce ROQUE**

Thèse dirigée par **François BERTIN, HDR, CEA-LETI**, et  
Co-encadrée par **Sylvain DAVID (LTM-CNRS)** et **Névine ROCHAT  
(CEA-LETI)**

Préparée au sein du Service de Caractérisation des Matériaux &  
Composants du LETI et du Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique du CNRS et de l'UGA au CEA-Grenoble.  
Dans l'**École Doctorale de Physique**

### **Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si.**

Thèse soutenue publiquement le **17 décembre 2018**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Bruno MASENELLI**

Professeur des Universités, INSA, Lyon, Rapporteur

**Monsieur Fabrice SEMOND**

Directeur de Recherche, CRHEA-CNRS, Valbonne, Rapporteur

**Madame Yamina ANDRE**

Maître de Conférences, Institut Pascal, Clermont-Ferrand, Examinatrice

**Monsieur Ludovic DESPLANQUE**

Maître de Conférences, IEMN, Lille, Examineur

**Monsieur Thierry BARON**

Directeur de Recherche, LTM-CNRS, Grenoble, Président

**Monsieur François BERTIN**

Ingénieur Chercheur, CEA-Leti, Grenoble, Membre

**Monsieur Sylvain DAVID**

Ingénieur de Recherche, LTM-CNRS, Grenoble, Membre

**Madame Névine ROCHAT**

Ingénieur Chercheur, CEA-Leti, Grenoble, Membre





*"There is no failure, only feedback."*

*- Richard Bandler and John Grinder*



## Remerciements

Le 1<sup>er</sup> octobre 2015, j'ai commencé ma thèse au sein de la Plateforme de Nanocaractérisation du CEA Grenoble (PFNC) en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microelectronique (LTM). Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai interagi et qui m'ont accueilli durant ces trois années.

Un immense merci à Sylvain DAVID et Névine ROCHAT qui sont les instigateurs de cette thèse. Un merci incommensurable à tous les deux d'avoir pleinement assuré leur rôle d'encadrant en faisant preuve d'une disponibilité à toute épreuve, d'un grand investissement personnel, de rigueur et d'intérêt.

Je remercie sincèrement Sylvain DAVID de m'avoir initié à la microscopie électronique en me formant à l'utilisation du FIB/SEM et du TEM. Merci de vous êtes autant investi, de vos nombreux conseils/aides et de vos idées foisonnantes qui m'ont beaucoup apporté durant la thèse et qui ont permis de la mener à bien.

Je remercie sincèrement Névine ROCHAT de m'avoir formé à l'utilisation de la cathodoluminescence et de m'avoir aidé pendant trois ans avec la canne pour l'hélium car je n'avais pas assez travaillé mes biceps. Un grand merci pour vos conseils/aides, vos idées et vos interprétations sur la partie optique mais pas que, votre regard un peu plus détaché nous a permis d'avancer.

Merci aux membres de l'équipe caractérisation optique Denis ROUCHON, Christophe LICTRA et Dimitri HAPIUK pour leur accueil, leur aide et d'avoir effectué des expériences. Un grand merci à Denis qui a été un super co-bureau.

Je suis très reconnaissante à Nicolas BERNIER et Jean-Luc ROUVIERE pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Un immense merci pour le temps et les précieuses expériences que vous avez menées. Merci pour les interprétations en microscopie sur la déformation des matériaux qui ont beaucoup apportées à ma thèse. Merci à Nicolas BERNIER pour les formations en microscopie électronique et votre aide.

Je remercie Georges BEAINY de son aide précieuse en ToF-SIMS qui ont permis de faire avancer les travaux de ma thèse. Encore merci de ton investissement et de ta gentillesse. Mes sincères remerciements à Benedikt HAAS d'avoir étudié un de nos échantillons (merci Nicolas BERNIER) qui a permis de faire une découverte surprenante. Merci de ton implication jusqu'au bout, même après que tu aies terminé ta thèse. Je remercie également Patrice GREGAUD de son implication dans ces expériences XRD qui ont apporté des résultats précieux.

Merci à François BERTIN d'avoir été directeur de thèse. Merci également de vos conseils et corrections, qui sont judicieux mais qui n'arrivent pas toujours dans les temps, mais ils ont permis de peaufiner cette thèse.

Mes sincères remerciements à ceux qui m'ont aidé, apporté des conseils et côtoyé tout au long de ces trois années à la PFNC : Guillaume AUDOIT, Audrey JANNAUD, David COOPER, Nicolas MOLLARD, Jean-Paul BARNES, Hugo DANSAS, Constantin MATEI, Zineb SAGHI, Anne-Marie PAPON, Adeline GRENIER et Denise MUYARD. Je remercie particulièrement Guillaume AUDOIT, tu as toujours été sympa et prêt à m'aider si besoin. Merci à David COOPER, votre bonne humeur et vos grands sourires rendent toujours les conversations agréables. Merci à Nicolas LHERMET d'avoir été un chef de service courtois et souriant.

Mes sincères remerciements également à ceux du LTM pour leur expertise sur les matériaux III-As : Jérémy MOEYART, Mickael MARTIN, Bassem SALEM, Franck BASSANI et Thierry BARON, mais aussi ceux en charge de l'administration MINOS.

Un grand merci à Mathilde (qui se reconnaitra 😊!) pour les pauses-café et les bons moments passés ensemble.

Enfin, du fond du cœur mille mercis à mes parents, mes petits frères et mon compagnon de leur précieux soutien car c'est grâce à vous que j'ai pu en arriver là.

# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>4</b>
<b>LISTE DES ACRONYMES</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES</b> .....	<b>11</b>
<b>PREAMBULE : CONTEXTE ECONOMIQUE ET TECHNIQUE DE L'ETUDE.</b> .....	<b>14</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>16</b>
<b>CHAPITRE I</b> .....	<b>17</b>
<i>Introduction, état de l'art de l'intégration III-V sur silicium.</i> .....	<b>17</b>
I.1. Propriétés électroniques et optiques d'un semi-conducteur III-As. ....	17
I.1.1. Semi-conducteurs III-As. ....	17
I.1.1.1. Structure cristalline. ....	17
I.1.1.2. Structure de bande. ....	18
I.1.1.3. Transitions radiatives. ....	22
I.1.1.4. Propriétés de l'exciton libre. ....	24
I.1.1.5. Propriété de l'exciton liée. ....	26
I.1.2. Propriétés électroniques d'un puits quantique. ....	28
I.1.2.1. Puits quantique : confinement 1D. ....	28
I.1.2.2. Effet de la déformation. ....	32
I.1.3. Conclusion. ....	35
I.2. Intégration III-As sur substrat Si. ....	36
I.2.1. Approches industrielles de l'intégration III-V sur substrat Si. ....	36
I.2.2. Croissance directe III-V sur substrat Si. ....	38
I.2.3. Les différentes stratégies de réduction de la densité de défauts. ....	42
I.3. Caractérisations de ces matériaux, problématiques. ....	49
I.4. Conclusion. ....	51
<b>CHAPITRE II</b> .....	<b>52</b>
<i>Méthodes de caractérisation des propriétés électroniques et structurales.</i> .....	<b>52</b>
II.1. Cathodoluminescence en massif. ....	52
II.1.1. Emission par cathodoluminescence.....	52
II.1.2. Instrumentation et Conditions expérimentales. ....	54
II.1.3. Traitement et Simulation des propriétés électroniques. ....	55
II.2. Etudes morphologiques par microscopie électronique en transmission sur lame mince. ....	60
II.2.1. Technique STEM à 30 keV.....	60
II.2.2. Technique (S)TEM à 200 keV. ....	62
II.2.2.1. Images TEM et HR-STEM.....	62

II.2.2.2.	Mesures de déformation. ....	66
II.2.2.2.1.	Diffraction des électrons par précession d'un faisceau nanométrique (N-PED). ....	66
II.2.2.2.2.	Analyse de phase géométrique (GPA).....	70
II.3.	Préparation de lames minces. ....	71
II.3.1.	Méthodes non-localisées. ....	71
II.3.2.	Méthode localisée. ....	74
II.4.	Etude par cathodoluminescence d'une lame mince préparée par gravure de faisceau d'ions localisés. 76	
II.4.1.	Cathodoluminescence sur lame.....	76
II.4.1.1.	Description des différentes méthodes de préparation. ....	77
II.4.1.2.	Résultats. ....	78
II.4.1.3.	Conclusion.....	83
II.5.	Méthode de caractérisation CL/STEM spatialement corrélée. ....	84
II.5.1.	Développement d'une méthode de caractérisation localisée. ....	84
II.5.1.1.	Méthode de dépôt assisté sous faisceau d'électrons. ....	84
II.5.1.1.1.	Marquages pour la localisation des mesures CL. ....	85
II.5.1.1.2.	Marquages pour l'extraction et l'amincissement de la lame TEM. ....	86
II.5.1.2.	Amincissement centré d'une lame mince. ....	87
II.5.2.	Limites de la méthode. ....	91
II.6.	Conclusion. ....	94
CHAPITRE III.	.....	95
<i>Etude de puits d'InGaAs 2D épitaxié sur buffer GaAs et substrat silicium.</i>	.....	95
III.1.	Etude d'un puits quantique bidimensionnel d'In <sub>0,1</sub> Ga <sub>0,9</sub> As.....	95
III.1.1.	Description de l'échantillon. ....	95
III.1.2.	Etude en cathodoluminescence d'émission particulière. ....	96
III.1.2.1.	Etude CL basse température. ....	96
III.1.2.2.	Etude CL en température du doublet. ....	100
III.1.2.3.	Etude CL en courant du doublet. ....	101
III.1.3.	Etude ToF-SIMS.....	102
III.1.4.	Contamination carbone d'un puits et impact sur ses caractéristiques d'émission. ....	103
III.1.5.	Co-localisation CL/STEM avec la déformation. ....	107
III.1.6.	Simulation des propriétés électroniques. ....	111
III.1.7.	Conclusion. ....	113
CHAPITRE IV	.....	115
<i>Etudes de puits quantiques d'InGaAs sur substrat Si par épitaxie sélective et méthode ART.</i>	.....	115
IV.1.	Etude d'un puits quantique d'InGaAs épitaxié par croissance sélective en cavité. ....	115
IV.1.1.	Description de l'échantillon.....	115
IV.1.2.	Etude optique et morphologique. ....	117
IV.1.2.1.	Analyses optiques en CL. ....	117
IV.1.2.2.	Analyses morphologies en (S)TEM et N-PED. ....	118
IV.1.2.3.	Corrélation CL/(S)TEM. ....	126

IV.1.2.4. Conclusion. ....	129
IV.1.3. Analyse chimique.....	131
IV.1.3.1. Simulation. ....	131
IV.1.3.2. Etude XRD. ....	132
IV.1.4. Etude HR-STEM.....	133
IV.1.4.1. Présence d'un ordre chimique.....	133
IV.1.4.2. Corrélation CL/HR-STEM.....	134
IV.1.4.3. Effet de l'annihilation de l'ordre local.....	136
IV.1.5. Conclusion. ....	138
IV.2. Etude d'un puits quantique d'InGaAs épitaxié par croissance sélective hors cavité. ....	139
IV.2.1. Description de l'échantillon.....	139
IV.2.2. Etude optique et morphologique. ....	141
IV.2.2.1. Analyses optiques en CL. ....	141
IV.2.2.2. Analyses morphologies par (S)TEM. ....	144
IV.2.2.3. Corrélation CL/(S)TEM. ....	149
IV.2.2.4. Conclusion. ....	156
<b>CONCLUSION &amp; PERSPECTIVES.....</b>	<b>157</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>160</b>
Annexe 1 : Tableau de l'énergie d'émission d'un puits quantique d'In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As entre des barrières d'Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> As pour différentes concentration d'Indium (x) et différentes épaisseur de puits IQW. ....	160
Annexe 2 : Tableau de l'énergie d'émission d'un puits quantique d'In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As entre des barrières d'Al <sub>0,3</sub> Ga <sub>0,7</sub> As pour différentes concentration d'Indium (x) et différentes épaisseur de puits IQW. ....	160
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>161</b>
<b>PUBLICATIONS.....</b>	<b>167</b>
Communications à des conférences.....	167

## Liste des acronymes

(A)DF	(Annular) Dark-field (Annulaire en champ sombre)
AlAs	Arséniure d'Aluminium
ALD	Atomic Layer Deposition (Dépôt de couches minces atomiques)
APB	Paroi d'antiphase (Antiphase Boundaries)
ART	Aspect Ratio Trapping (Rapport d'aspect de piégeage)
BF	Bright-field (Champ clair)
BSE	Backscattered electrons (Electrons rétrodiffusés)
BT	Basse température
BX	Bound Exciton (Exciton lié)
C	Carbone
CCD	Charge coupled device (Récepteurs à transferts de charge)
CL	Cathodoluminescence
CVD	Chemical vapor deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
d	Dislocation
DAP	Transition paire donneur-accepteur
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie)
e-C	Carbone déposé sous faisceau d'électrons
e-Pt	Platine déposé sous faisceau d'électrons
FEG	Field emission gun (Canon à électron à émission de champs)
FIB	Focus Ion beam (Faisceau d'ions focalisé)
FIB/SEM	Microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisés
FWHM	Full width at half maximum (Largeur à mi-hauteur)
FX	Free exciton (exciton libre)
GaAs	Arséniure de gallium
GPA	Geometric phase analysis (Analyse de phase géométrique)
HAADF	High-angle annular dark-field (Champ sombre annulaire à grand angle)
HH	Heavy hole (Trou lourd)
HR-XRD	High-resolution-X-ray diffraction (Diffraction des rayons X haute résolution)
HR-STEM	High-resolution-STEM (STEM haute résolution)
HVPE	Hydride Vapor Phase Epitaxy (Epitaxie en phase vapeur aux hydrures)
InAs	Arséniure d'indium
InGaAs	Arséniure d'indium-gallium
i-Pt	Platine déposé sous faisceau d'ions

IR	Infra-rouge
LX	Localised exciton (Exciton localisé)
LH	Light hole (Trou léger)
MBE	Molecular beam epitaxy (Epitaxie par jet moléculaire)
MOCVD	Metalorganic chemical vapor deposition) Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques)
NBED	NanoBeam electron diffraction (Diffraction des électrons d'un faisceau nanométrique)
N-PED	NanoBeam precession electron diffraction (Diffraction des électrons par précession d'un faisceau nanométrique)
Pt	Platine
QW	Quantum well (Puits Quantique)
RIE	Reactive-Ion Etching (Gravure ionique réactive)
ROI	Region of interest (région d'intérêt)
SEM (MEB)	Scanning Electron Microscopy (Microscopie électronique à balayage)
SF	Stacking fault (Faute d'empiement)
Si	Silicium
SiN	Nitride de silicium
SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium
SOI	Silicon on insulator (silicium sur isolant)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique à balayage par transmission)
STI	Isolation par tranchées peu profondes (shallow trench isolation)
TEM (MET)	Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission)
ToF- SIMS	Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à ionisation secondaire à temps de vol)
TP	Triple period (Période triple)
(U)HVCVD	Ultra-High vacuum chemical vapor deposition (Dépôt chimique en phase vapeur sous (ultra) vide)
UV	Ultra-violet

## Liste des symboles

$A^-$	Accepteur ionisé
$A^0$	Accepteur neutre
$\alpha$	Angle d'ouverture du faisceau
$e$	Charge de l'électron
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\alpha$	Coefficient de Varshini
$\beta$	Coefficient de Varshini
$x$	Composition
$h$	Constante de Planck
$R_H$	Constante de Rydberg de l'hydrogène
$\epsilon$	Constante diélectrique
$C_{ij}$	Constante élastique
$\delta E_{v,LH}$	Décalage de la bande de valence pour les trous légers
$\delta E_{v,HH}$	Décalage de la bande de valence pour les trous lourds
$\delta E_{HH-LH}$	Décalage de la bande entre les trou lourds et trous légers
$\epsilon$	Déformation
$\epsilon_{xx}$	Déformation dans la direction [110]
$\epsilon_{yy}$	Déformation dans la direction [1-10]
$\epsilon_{zz}$	Déformation dans la direction [001]
$\rho(E)$	Densité d'état
$\epsilon^{\parallel}$	Désaccord de maille (lattice mismatch)
$f$	Différence de paramètre de maille (mistfit parameter)
$d_{DA}$	Distance donneur-accepteur
$d$	Distance entre deux plans cristallographiques
$D'$	Distance entre la tâche du faisceau direct et du diffracté
$D^-$	Donneur ionisé
$D^0$	Donneur neutre
$e^-$	Electron
$E$	Energie
$E_c$	Energie cinétique
$E_{FX}$	Energie de l'exciton libre
$E_{BE}$	Energie de l'exciton lié
$E_A^b$	Energie de liaison d'un accepteur neutre

$E_D^b$	Energie de liaison d'un donneur neutre
$E^X$	Energie de liaison de l'exciton
$E^b$	Energie de liaison de l'impureté
$E_{eA}$	Energie de transition libre liée d'un accepteur avec un électron
$E_{hD}$	Energie de transition libre liée d'un donneur avec un trou
$h_c$	Epaisseur critique
$\psi$	Fonction d'onde
$\nu$	Fréquence
$\Gamma$	Gamma ( $k = 0$ )
$E_g$	Gap (Bande d'énergie interdite)
$E_{c,LH}$	Gap entre la bande de conduction et les trous légers
$E_{c,HH}$	Gap entre la bande de conduction et les trous lourds
$l_{QW}$	Largeur (ou épaisseur) du puits
$\lambda$	Longueur d'onde
$L$	Longueur de caméra
$m$	Masse
$m_0$	Masse de l'électron au repos
$m_h^*$	Masse effective d'un trou
$m^*$	Masse effective d'une particule
$m_e^*$	Masse effective de l'électron
$m_{LH}^*$	Masse effective du trou léger
$m_{HH}^*$	Masse effective du trou lourd
$m_r$	Masse réduite de l'exciton
$E_{v,0}$	Maximum de la bande de valence
$E_{c,0}$	Minimum de la bande de conduction
$n$	Niveau d'énergie ( $\in \mathbb{N}$ entier réel)
$b_w$	Paramètre de courbure
$a$	Paramètre de maille
$a_0$	Paramètre de maille du substrat
$V$	Potentiel
$b$	Potentiel de déformation par cisaillement
$a_c$	Potentiel de déformation hydrostatique de la bande de conduction
$a_v$	Potentiel de déformation hydrostatique de la bande de valence
$p$	Quantité de mouvement
$a_H$	Rayon de Bohr de l'hydrogène

$a^X$	Rayon de l'exciton
$\delta$	Résolution spatiale
T	Température
$A^0X$	Transition de l'exciton lié à un accepteur neutre
$D^0X$	Transition de l'exciton lié à un donneur neutre
$eA$	Transition libre liée d'un accepteur avec un électron
$hD$	Transition libre liée d'un donneur avec un trou
$h^+$	Trou
$z$	Variable définie suivant la direction $\vec{e}_z$
$k$	Vecteur d'onde

## **Préambule : Contexte économique et technique de l'étude.**

Les matériaux semi-conducteurs de la famille des III-V présentent des caractéristiques électriques et optiques intéressantes qui permettent de couvrir une vaste gamme d'applications industrielles. Leur forte mobilité électronique, leur gap direct et la possibilité de fabriquer des hétérojonctions d'alliages sont à la base du succès de ces semi-conducteurs en microélectronique. Les applications industrielles du moment sont principalement la fabrication de composants pour l'électronique de puissance et la radiofréquence (transistors hautes mobilités (HEMTs)) et des émetteurs optiques tels que des diodes électroluminescentes (LEDs) et des diodes lasers. Le développement de la microélectronique s'oriente actuellement vers l'hybridation de matériaux III-V avec la technologie mature du silicium pour des applications de logique et photonique.

L'intégration monolithique III-V sur Si reste un défi de grande envergure. Les incompatibilités induites par leurs propriétés physiques dégradent la qualité cristalline du matériau III-V épitaxié sur silicium. Elles sont causées par la différence de paramètres de maille qui conduit à la création de dislocations et fautes d'empilement. De plus, la croissance d'un matériau polaire (III-V) sur un matériau non-polaire (Si) fait apparaître des domaines d'antiphases. Ces défauts cristallins dégradent les propriétés électriques ainsi que le rendement d'émission optique. De ce fait, il est aujourd'hui nécessaire de travailler sur la réduction de la densité de défauts des couches III-V directement épitaxiées sur Si.

Ces couches épitaxiées de matériaux III-V sont généralement caractérisées par des techniques tels que l'effet Hall, la diffraction par rayons X, l'ellipsométrie, la photoluminescence ou la spectroscopie Raman. Ces techniques ont pour avantage de donner une information rapide en lien avec la qualité des couches épitaxiées à l'échelle micrométrique. Toutefois, leur résolution spatiale est insuffisante pour dissocier les paramètres physico-chimiques responsables de modifications locales, à l'échelle d'un défaut. Ces hétéroépitaxies III-V sur Si présentent un grand nombre de défauts structuraux. Il paraît donc indispensable aujourd'hui d'utiliser des techniques plus résolues spatialement à l'échelle nanométrique afin de pouvoir étudier localement l'impact de ces défauts sur les propriétés électronique et optique de ces matériaux.

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans ce contexte en développant une méthode de caractérisation spatialement corrélée à l'échelle nanométrique sur les propriétés optiques et morphologiques. L'émetteur optique choisi pour l'étude est un puits quantique unique d'InGaAs. Le puits quantique est une hétérojonction très utilisée dans la fabrication de composants planaires (photovoltaïque, LEDs, diodes laser, ...). Deux techniques sont principalement utilisées ici : la cathodoluminescence (CL) sur du matériau massif (couches 2D) pour obtenir l'énergie d'émission et l'intensité du puits quantique d'InGaAs, et la microscopie électronique à transmission ((S)TEM) sur lame mince en vue transverse pour obtenir des informations quantitatives (épaisseurs des couches, position des défauts, stœchiométrie,...). La corrélation spatiale des informations de ces deux techniques a nécessité le développement de marquages spécifiques déposés sous faisceau d'électrons. En complément, des mesures de déformations ont également été réalisées.



# Introduction

Le chapitre I reprend des généralités sur les propriétés cristallines, optiques et électroniques des matériaux III-As et des alliages. Nous expliciterons les différentes transitions radiatives possibles pour un semi-conducteur massif. Puis nous détaillerons les propriétés électroniques de couches hétéroépitaxiées, plus particulièrement d'un puits quantique d'InGaAs situé entre deux barrières d'AlAs sur buffer de GaAs. Nous nous attarderons sur l'état de l'art de l'intégration III-V sur silicium en présentant dans un premier temps les approches utilisées actuellement dans l'industrie puis l'approche par hétéroépitaxie directe sur Si. Nous présenterons notamment la croissance par MOCVD, ces avantages et les enjeux liés à la réduction de la densité de défauts. Nous terminerons par les techniques de caractérisations des matériaux III-V les plus utilisées. Nous mettrons en exergue leurs limites et présenterons la solution envisagée dans le cadre de cette étude. Nous présenterons une méthode de caractérisation à l'échelle nanométrique qui consiste à corrélérer spatialement des informations sur les propriétés d'émission optique et morphologiques

Le chapitre II est consacré aux méthodes de caractérisations utilisées. En premier, nous présenterons la caractérisation par cathodoluminescence (CL) qui permet d'obtenir les propriétés optiques et électroniques. Puis nous détaillerons la microscopie électronique à transmission ((S)TEM) qui permet d'obtenir des informations morphologiques, et les techniques de mesures de déformations (N-PED et GPA) associées. Nous détaillerons enfin les avantages et les limites de la caractérisation corrélée CL/(S)TEM pour deux méthodes différentes. D'abord, la méthode de mesures directes CL/(S)TEM en lame mince, puis la méthode de mesures CL en massif suivie d'imageries (S)TEM en lame mince.

Les chapitres III et IV sont dédiés aux résultats des études CL/(S)TEM corrélées menées durant cette thèse. Nous présenterons tout d'abord l'étude corrélée faite sur un puits quantique d'InGaAs épitaxié sur des couches tampons épaisses de GaAs réalisé en pleine plaque. Nous étudierons en particulier des comportements optiques très localisés. Puis nous exposerons l'étude corrélée appliquée à deux séries d'échantillons réalisées par épitaxie sélective sur substrat de silicium entre des murs d'oxyde. Dans la première série d'échantillons, le puits quantique d'InGaAs se situe entre les murs d'oxyde. Dans la deuxième série, la croissance de la couche tampon de GaAs est prolongée et le puits se situe hors des murs d'oxyde.

Enfin, nous concluons ce travail en rappelant les avancées de la méthode de caractérisation que nous avons développé et appliqué à ces différents échantillons. Nous analyserons cette méthode et tenterons de proposer des évolutions.

# Chapitre I

## Introduction, état de l'art de l'intégration III-V sur silicium.

Ce premier chapitre rappelle les bases des propriétés des semi-conducteurs III-As. On se focalisera plus particulièrement sur le GaAs et l'InAs utilisés pour former l'alliage ternaire d'InGaAs qui compose les puits quantiques de cette étude. Pour la compréhension du manuscrit, on explicitera dans un premier temps, de façon succincte, les propriétés électroniques associées à un puits quantique d'InGaAs entre deux barrières d'AlAs. Dans la seconde partie, on détaillera l'état de l'art de l'intégration III-V sur Si. On explicitera plus particulièrement l'hétéroépitaxie, notamment par MOCVD technique utilisée au LTM et au CEA-Leti. Dans une troisième partie, on expliquera les besoins en caractérisation pour développer des matériaux III-V épitaxiés sur Si de bonne qualité. On mettra en exergue les limites liées aux caractérisations généralement utilisées.

### I.1. Propriétés électroniques et optiques d'un semi-conducteur III-As.

#### I.1.1. Semi-conducteurs III-As.

Les matériaux III-V rassemblent un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique avec un ou plusieurs éléments de la colonne V. Les plus répandus dans l'industrie sont le GaN (ex : LEDs [1], électronique de puissance [2]), le GaAs (ex : composants hyperfréquences [3]) et l'InP (ex : laser [4],[5]). Les semi-conducteurs III-V comme le GaAs, l'InAs et l'InP présentent une haute mobilité de porteurs ainsi qu'un gap direct faisant d'eux d'excellents candidats pour des applications électroniques et photoniques.

##### I.1.1.1. Structure cristalline.

Les semi-conducteurs de la famille des arséniures telles que le GaAs, l'InAs et l'AlAs (et leurs alliages) cristallisent à l'état massif sous la forme zinc-blende. Cette structure peut être vue comme étant composée de deux mailles cubiques à face centrées décalées d'un vecteur  $(1/4; 1/4; 1/4)$ , formant deux sous réseaux occupé l'un par des atomes de type III et l'autre par des atomes de type V. La structure cristalline zinc-blende du GaAs est illustrée ci-dessous en Figure 1.

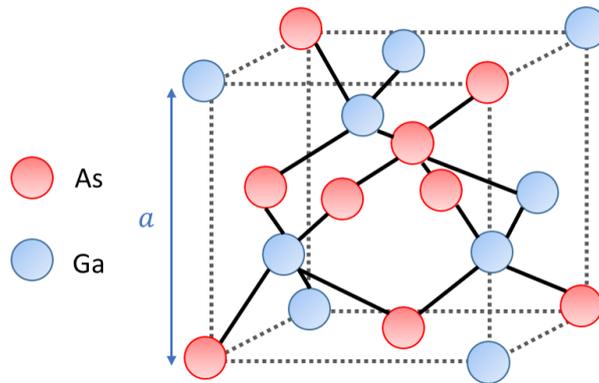


Figure 1 : Structure cristalline zinc-blende du GaAs.

La structure cristalline étant cubique, on définit le côté du cube de longueur  $a$  comme étant le paramètre de maille. Le tableau ci-dessous liste les paramètres de maille des arséniures à  $T = 300 \text{ K}$  ([6],[7],[8],[9],[10]).

Tableau 1 : Paramètre de maille des éléments III-As.

	GaAs	AlAs	InAs
Paramètre de maille $a$ [Å]	5,6532	5,6611	6,0583

Le paramètre de maille des alliages ternaires désordonnés varie suivant la loi de Végard de façon linéaire avec la composition  $x$ :

$$A_x B_{1-x} C = xAC + (1 - x)BC \quad (1)$$

où A et B sont des éléments du groupe III et C un élément commun du groupe V.

### 1.1.1.2. Structure de bande.

Les semi-conducteurs sont composés d'électrons et de trous qui remplissent chacun une bande séparée par un gap d'énergie noté  $E_g$ . L'électron est une particule élémentaire chargée négativement. Le trou d'électron appelé trou est une quasi-particule qui peut être vue comme étant l'absence d'un électron, par conséquent il est chargé positivement.

A Un électron dans le vide à la position  $r$  [11],[12] et loin de tout potentiel électromagnétique est associé la fonction d'onde :

$$\psi = e^{i(kr - \omega t)} \quad (2)$$

où  $t$  est le temps,  $\omega$  est la vitesse angulaire et  $k$  le vecteur d'onde :

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3)$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \quad (4)$$

où l'énergie cinétique possède l'expression :  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .

L'énergie  $E$  d'un électron dans le vide est une fonction quadratique du module du vecteur d'onde  $k$ .

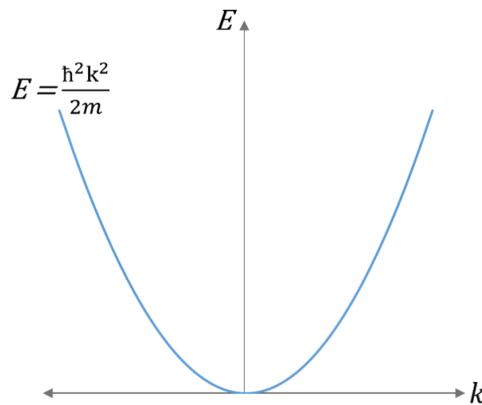


Figure 2 : Tracer de l'énergie  $E(k)$  d'un électron.

En présence d'un potentiel périodique, l'équation (4) est conservée à condition de remplacer la masse  $m$  de l'électron par sa masse effective  $m^*$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi = E\psi \quad (5)$$

où  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$  et  $m^*$  la masse effective de la particule.

Un semi-conducteur est composé d'une bande de conduction et d'une bande de valence. Le champ cristallin induit par l'hybridation des orbitales des atomes et l'interaction spin-orbite des semi-conducteurs III-As créent de multiples bandes pouvant être dégénérées en  $k = 0$  (noté  $\Gamma$ ). Alors que la bande de valence est remplie par des électrons. Elle est composée de trois bandes, deux bandes avec un même maximum en  $\Gamma$  mais avec des rayons de courbure différents appelées bandes de trou lourd (HH : heavy hole) et de trou léger (LH : light hole), et une bande de spin-orbite. En tenant compte des différentes masses effectives (électron  $m_e^*$ , trou lourd  $m_{HH}^*$  et trou léger  $m_{LH}^*$ ), on obtient la structure de bandes ci-dessous typique d'un semi-conducteur III-As cubique (cf. Figure 3):

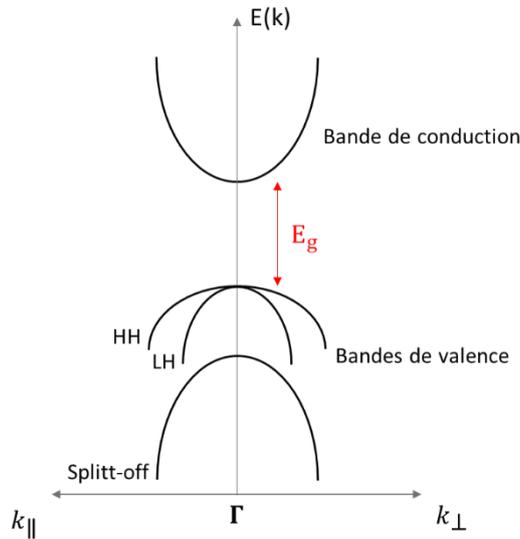


Figure 3 : Tracé de l'énergie  $E(k)$  pour les bandes de conduction et de valence.

Il existe un grand nombre de semi-conducteurs classés par groupe (IV-IV ; III-V ; II-VI) suivant les colonnes du tableau périodique des éléments qui les composent. Leurs énergies de bande interdite couvrent les gammes de l'UV, du visible et le l'IR (cf. Figure 5). Il existe deux types de gap : direct et indirect. Un semi-conducteur est dit à gap direct quand le minimum de sa bande de conduction coïncide avec le maximum de sa bande de valence situé en gamma  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) (cf. Figure 4 (a)). Toutefois si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne coïncident pas, on le qualifie de gap indirect (cf. Figure 4 (b)). Les matériaux à gap direct ont une transition bande à bande entre électron-trou pour un même vecteur  $k$  rendant favorable la probabilité de recombinaisons radiatives. En revanche, les matériaux à gap indirect (ex : Si, Ge, AlAs,...) nécessitent une interaction assistée par phonon pour avoir une transition bande à bande. Ce type de recombinaison est peu probable et rend les recombinaisons radiatives négligeables par rapport aux recombinaisons non-radiatives.

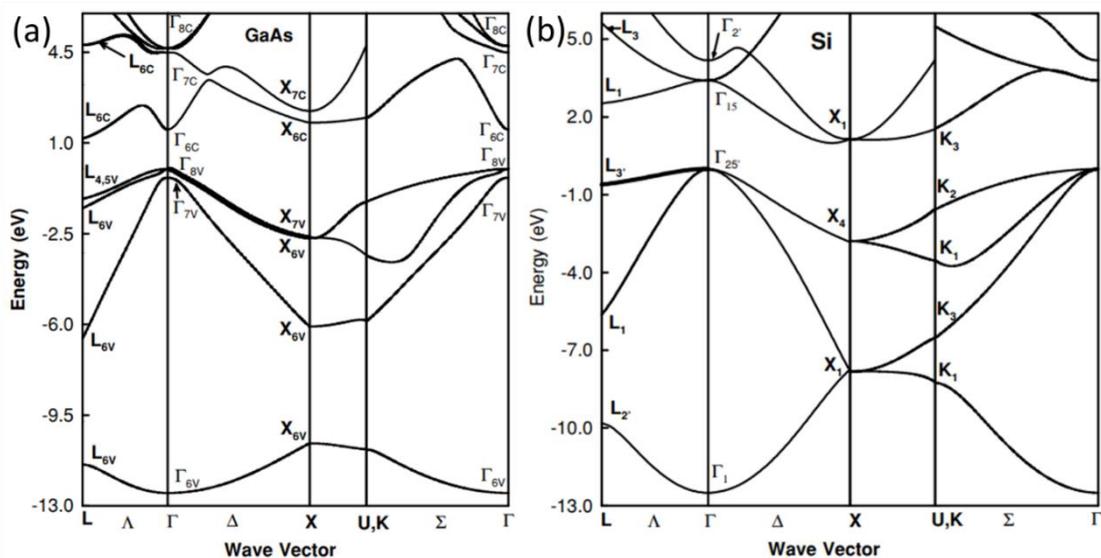


Figure 4 : Structure de bande (a) du GaAs à gap direct et (b) du Silicium à gap indirect, extrait d'après l'article [13].

Le silicium est exploité à grande échelle dans le domaine de la microélectronique grâce à son faible coût, ses propriétés chimiques, sa stabilité et celle de son oxyde et ses propriétés électroniques. Toutefois il s'agit d'un semi-conducteur à gap indirect, ce qui fait de lui un mauvais candidat pour la photonique. Les semi-conducteurs III-V, plus spécifiquement dans notre cas les III-As ont une mobilité électronique supérieure à celle du Si, c'est la raison pour laquelle ils sont exploités dans la microélectronique (ex : GaAs-Field-effet transistor). De plus, ils sont à gap direct ce qui fait d'eux des candidats favorables aux applications photoniques (ex : laser, LED).

Pour couvrir une plus large gamme d'énergie, le gap peut être modulé en faisant des alliages ternaires ou quaternaires (cf. Figure 5). La variation du gap en fonction de la fraction molaire des éléments composants l'alliage est une relation quadratique. Elle suit la loi de Végard, ainsi pour chaque alliage, on peut définir un coefficient  $b_w$  appelé paramètre de courbure (*bowing parameter*) pour rendre compte de la déviation par rapport à la loi linéaire. L'énergie du gap pour un ternaire est alors calculée par l'équation suivante :

$$E_g[A_xB_{1-x}C] = xE_g[AC] + (1 - x) E_g[BC] - x(1 - x)b_w \quad (6)$$

où x est la composition

$E_g$  : Énergie du gap [eV]

Exemple à  $T = 0\text{ K}$  :  $b_w = 0,433\text{ eV}$  pour l'InGaAs [14].

Exemple à  $T = 300\text{ K}$  :  $b_w = 0,48\text{ eV}$  pour l'InGaAs [14].

Tableau 2 : Constante d'énergie de la bande interdite pour les matériaux III-As<sup>1</sup>.

Matériaux	InAs	GaAs	AlAs
Gap	Directe ( $\Gamma$ )	Directe ( $\Gamma$ )	Indirecte ( $X$ )
$E_g$ (300 K)	0,354 eV	1,424 eV	2,19 eV
$E_g$ (0 K)	0,415 eV	1,519 eV	2,229 eV

Pour l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}As$  à  $T = 0\text{ K}$  [9] :

$$E_g[In_xGa_{1-x}As] = 0,415x + 1,519(1 - x) - 0,48x(1 - x) \quad (7)$$

<sup>1</sup> <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>

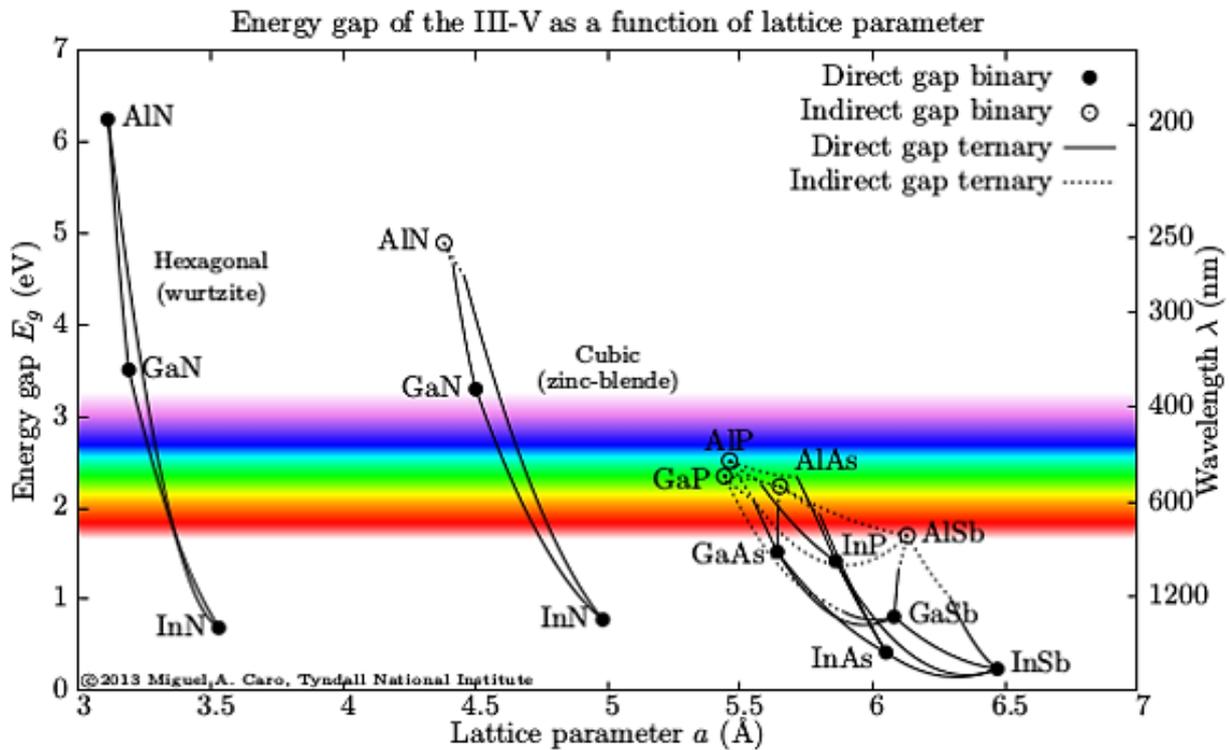


Figure 5 : Représentation graphique de différents semi-conducteurs suivant leur longueur d'émission (ou l'énergie de leur gap) en fonction de leur paramètre de maille<sup>2</sup>.

L'énergie de la bande interdite varie aussi en fonction de la température selon la formule de Varshni [7],[8],[9],[15] :

$$E_g[T] = E_g[0K] - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (8)$$

Tableau 3 : Paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  pour évaluer la modification du gap en fonction de la température<sup>3</sup>.

Matériaux	InAs	GaAs	AlAs
$\alpha$ [eV/K]	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,58 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$
$\beta$ [K]	75	220	408

### 1.1.1.3. Transitions radiatives.

Les semi-conducteurs, sous l'effet d'un processus d'excitation (ex : lampe, laser, faisceau d'électron,...), peuvent émettre des photons issus de transitions correspondant à la recombinaison radiative d'un électron excité dans la bande de conduction avec un trou (trou d'électron) dans la bande de valence. Dans le cas idéal d'un semi-conducteur intrinsèque à gap direct, l'énergie d'excitation devra remplir la condition  $E_{excitation} \geq E_g$ . L'excitation du semi-conducteur se traduit par la création d'une paire électron-trou. Ainsi dans la bande de conduction (respectivement la bande de valence), l'électron excité (respectivement le trou) se relaxe non-radiativement par l'émission de phonons (quasi-particules

<sup>2</sup> [http://91.155.182.197:8080/wiki/index.php/Group-III\\_nitrides](http://91.155.182.197:8080/wiki/index.php/Group-III_nitrides)

<sup>3</sup> <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/palankovski/node37.html>

associées aux modes de vibration du cristal) en diffusant vers les niveaux d'énergies inférieurs (par convention, l'échelle d'énergie est inversée pour les trous). Après le phénomène de diffusion, le système va chercher à retourner à l'état d'équilibre. Pour cela, l'électron va de nouveau franchir le gap pour se recombiner avec un trou de même  $k$ . En se désexcitant, la paire électron-trou émet un photon d'énergie  $E_g \sim h\nu$ . Ce type de recombinaison sera qualifié d'intrinsèque car dépendant uniquement de la nature du cristal semi-conducteur.

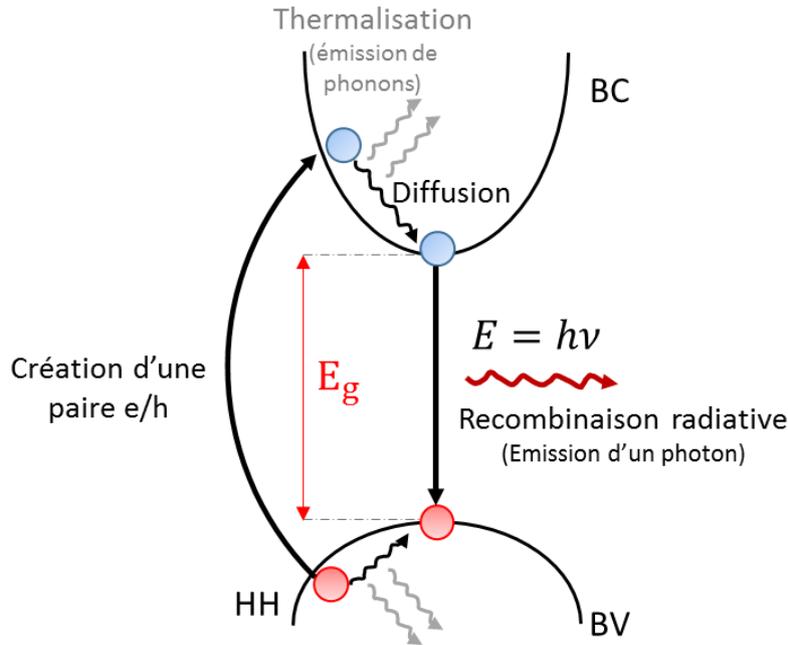
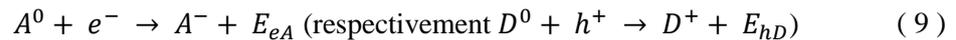


Figure 6 : Recombinaison radiative induit par un processus d'excitation.

Le cristal contient naturellement des défauts provenant du dopage intrinsèque (non intentionnel). On peut également introduire volontairement des défauts dans le cristal en le dopant (dopage extrinsèque). Le dopant introduit un niveau d'énergie supplémentaire, donneur ( $D$ , proche de la bande de conduction) ou accepteur ( $A$ , proche de la bande de valence), d'énergie plus faible de quelques meV.

Les transitions libres liées (free-to-bound transition) notées  $eA$  (ou respectivement  $hD$ ) correspondent à la recombinaison d'un accepteur avec un électron (respectivement d'un donneur avec un trou). Ces transitions, dépendantes d'éléments ajoutés à la structure sont qualifiées d'extrinsèques, leur émission s'exprime par :



Avec l'énergie d'émission définie par :

$$E_{eA} = E_g - E_A^b \text{ (respectivement } E_{hD} = E_g - E_D^b) \quad (10)$$

Dans les matériaux contenant à la fois des accepteurs et des donneurs, on peut observer des transitions entre deux paires donneur-accepteur. Elles correspondent à la transition entre un trou lié à un accepteur neutre et un électron lié à un donneur neutre qui émettent à  $E_{DAP}$  tel que [16] :

$$A^0 + D^0 \rightarrow A^- + D^+ + E_{DAP} \quad (11)$$

$$E_{DAP} = E_g - (E_A^b + E_D^b) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{DA}} (-J(R)) \quad (12)$$

Avec  $d_{DA}$  la distance donneur-accepteur,  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon$  la constante diélectrique du matériau,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{DA}}$  l'énergie additionnelle de l'attraction mutuelle électrostatique et  $J(R)$  le terme de correction du chevauchement des fonctions d'onde dans le cas de faibles distances et pour diminuer l'énergie de coulomb supplémentaire.

Les recombinaisons non-radiatives sont principalement dues à la présence de défauts profonds qui vont piéger les porteurs. Ces défauts induisent des niveaux profonds dans la structure de bande. Ils sont créés par la présence d'impuretés (substitutionnelles ou interstitielles) ou par des défauts ponctuels (lacunes) ou étendus (dislocations, fautes d'empilement) dans le réseau cristallin. Ainsi, un matériau de mauvaise qualité cristalline aura un taux de recombinaisons radiatives très faible.

#### 1.1.1.4. Propriétés de l'exciton libre.

Une baisse de la température réduit l'agitation thermique et favorise d'autres processus d'émission, notamment l'émission excitonique. Elle consiste en la formation d'une paire électron-trou, appelée exciton ayant une énergie plus faible que le gap, due à leur interaction électrostatique. Ils sont définis par une énergie de liaison, une durée de vie et une longueur de diffusion spécifique à chaque matériau. Un exciton est généralement visualisé comme étant une quasi-particule formée d'un électron et d'un trou attirés l'un à l'autre par les forces de Coulomb. Du fait de cette liaison, la paire électron-trou aura alors une énergie  $E_X < E_g$  et devient le plus petit niveau électronique intrinsèque du semi-conducteur. La représentation de l'exciton la plus utilisée est celle de Wannier-Mott [16]. Dans ce modèle, le rayon de l'exciton est très grand ce qui permet ainsi à l'électron et au trou d'être séparés d'une distance plus grande que celle de la maille élémentaire. On modélise souvent l'exciton de Wannier-Mott comme l'atome d'hydrogène composé de deux éléments où la seule force attractive est le potentiel de Coulomb. L'exciton peut se mouvoir librement dans le cristal en fonction de l'extension spatiale de sa fonction d'onde. Cette quasi-particule est nommée exciton libre (*free exciton* FX) avec pour caractéristique dans un matériau massif [12],[16],[17],[18] :

$$E_{n=1}^X = R_H \frac{(m_r + m_0)}{\epsilon^2} \quad (13)$$

$$a^X = \frac{\epsilon}{(m_r + m_0)} a_H = \frac{e^2}{2\epsilon E^X} \quad (14)$$

où  $E^X$  est l'énergie de liaison de l'exciton,  $m_r$  la masse réduite de l'exciton,  $a^X$  le rayon de l'exciton,  $R_H$  la constante de Rydberg de l'hydrogène (13,6 eV),  $a_H$  le rayon de Bohr de l'hydrogène (0,053 nm),  $m_0$  la masse de l'électron.

Avec  $m_r$  la masse réduite de l'exciton :

$$m_r = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} m_0 \quad (15)$$

où  $m_e^*$  la masse effective de l'électron et  $m_h^*$  la masse effective d'un trou du matériau.

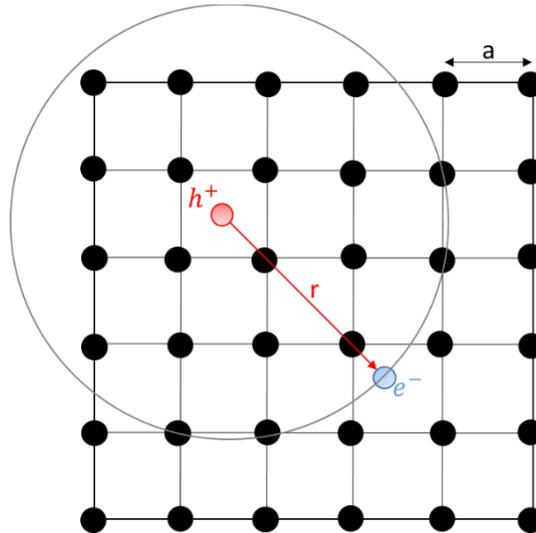


Figure 7 : Exciton libre en mouvement dans le cristal.

Les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton et de son rayon de Bohr dépendent du matériau, des exemples sont présentés Tableau 4.

Tableau 4 : Energie de liaison de l'exciton  $E^X$  et rayon de Bohr excitonique  $a^X$  pour différents semi-conducteurs III-V [16].

Semi-conducteur	$E^X$ calculé [meV]	$a^X$ [nm]
GaSb	2,8	23
GaAs	4,9	13
InP	5,1	12

L'émission de l'exciton correspond à une émission intrinsèque et l'énergie de sa recombinaison radiative est définie par :

$$E_{FX} = E_g - E^X \quad (16)$$

### 1.1.1.5. Propriété de l'exciton liée.

Le modèle de l'exciton de Wannier-Mott considère que l'exciton libre peut se mouvoir sur une grande distance dans le cristal. Or les impuretés contenues dans le cristal sont des pièges pour les porteurs libres qui se propagent. Ainsi quand l'exciton rencontre une impureté, il perd de l'énergie cinétique et crée ainsi un exciton lié d'énergie  $E_{BX}$  (*Bound Exciton*) [16] :

$$E_{BX} = E_g - E^X - E^b \quad (17)$$

$E^X$  : Énergie de liaison de l'exciton

$E^b$  : Énergie de liaison de l'impureté

L'émission  $E_{BX}$  peut être de nature radiative ou non-radiative. Pour le cas des recombinaisons radiatives, la recombinaison donne l'émission d'un photon lumineux qui correspond aux transitions extrinsèques. Les transitions excitoniques de nature extrinsèque impliquent des excitons liés à un donneur neutre ou à un accepteur neutre et sont notées respectivement  $D^0X$  et  $A^0X$  respectivement. Leurs transitions peuvent être exprimées suivant :

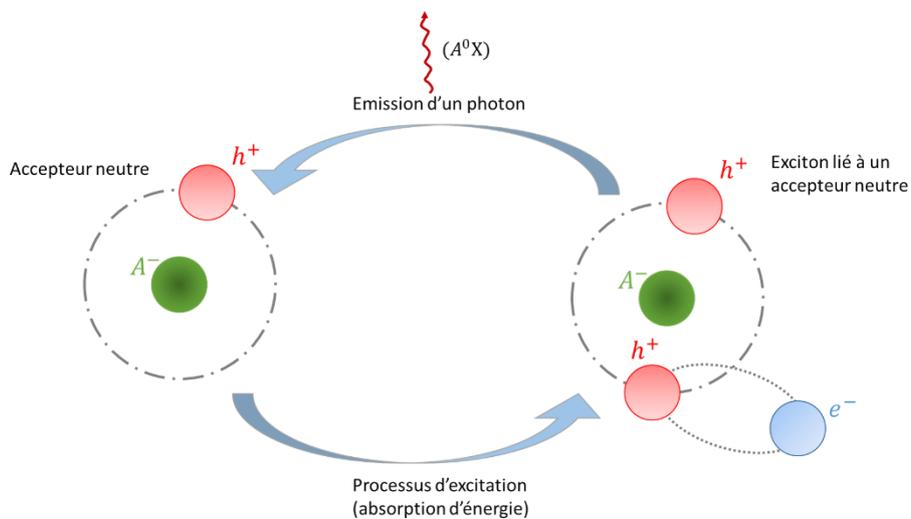


Figure 8 : Transition excitonique  $A^0X$  d'un exciton liée à un accepteur neutre.

Leurs émissions en énergie peuvent être définies par :

$$E_{D^0X} = E_g - E^X - E_D^b = E_{FX} - E_D^b \quad (20)$$

$$E_{A^0X} = E_g - E^X - E_A^b = E_{FX} - E_A^b \quad (21)$$

La luminescence résultant de l'exciton lié pour un matériau donné est caractéristique de l'impureté présente. On peut déterminer le type d'impureté qu'il contient grâce à son énergie de liaison  $E^b$ .

Tableau 5 : Constante d'énergie de liaison pour différent type d'impureté dans du GaAs massif [19].

Impureté	Carbone	Silicium	Germanium	Zinc
$E^b$ [meV] (T = 5 K)	26	34,5	40,4	30,7

La Figure 9 ci-dessous illustre de façon exhaustive les différents types de transition que l'on trouve le plus dans la littérature.

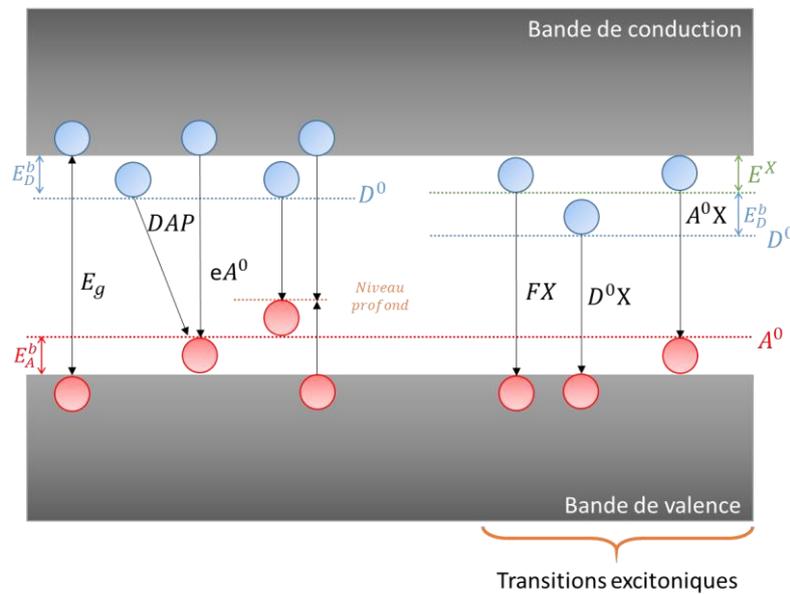


Figure 9 : Illustration des principales transitions électroniques radiatives.

Avec :

$E^X$  : Energie de liaison de l'exciton

$A^0$  : Niveau accepteur

$D^0$  : Niveau donneur

$E_A^b$  : Energie de liaison d'un trou à un accepteur

$E_D^b$  : Energie de liaison de l'électron à un donneur

$FX$  : Transition de l'exciton libre

$A^0X$  : Transition de l'exciton lié à un accepteur neutre

$D^0X$  : Transition de l'exciton lié à un donneur neutre

$DAP$  : Transition paire donneur-accepteur

Il a été vu précédemment qu'un semi-conducteur massif pouvait avoir plusieurs transitions radiatives telles que des transitions de types intrinsèques et extrinsèques. Parmi ces transitions, il y a les transitions excitoniques qui peuvent varier en énergie pour un même matériau. En effet, l'exciton a un rayon  $a^X$  défini. En modifiant la dimension du semi-conducteur de façon à ce qu'il soit plus petit que le rayon de l'exciton, on peut modifier les propriétés de l'exciton. La dimension de confinement fait apparaître de nouveaux niveaux d'énergie différents de ceux du matériau massif.

### I.1.2. Propriétés électroniques d'un puits quantique.

Le développement des techniques d'épitaxies a permis des progrès en matière de croissances d'hétérostructures (AlGaAs, InGaSb, AlGaIn, InGaP,...) et d'hétérojonctions semi-conducteur/ semi-conducteur. La différence des affinités électroniques entre les matériaux semi-conducteurs induit une discontinuité des bandes de conduction et de valence à la jonction des deux (illustré sur un diagramme de bande Figure 10).

#### I.1.2.1. Puits quantique : confinement 1D.

Un puits quantique est généralement formé d'une double hétérojonction. Il consiste à avoir une couche fine de matériau A de petit gap en sandwich entre deux couches de matériau B de plus grand gap (cf. Figure 10). On peut concevoir différents types de puits quantique comme des puits quantiques à step ou des super-réseaux.

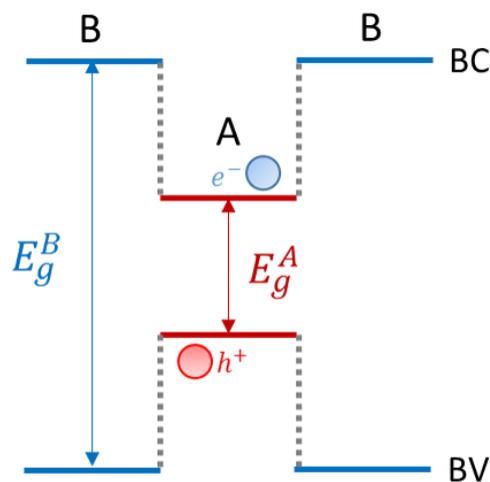


Figure 10 : Diagramme de bandes d'un puits quantique simple.

Cependant, suivant le type d'hétérojonction créé, on peut modifier le confinement des porteurs. Par exemple (cf. Figure 11), le puits de type I correspond à une transition directe où les électrons et les trous sont tous deux confinés dans le matériau A de plus petit gap. Alors que le puits de type II correspond à une transition de type indirect où les électrons et trous sont séparés dans l'espace, avec les électrons diffusant dans le matériau A et les trous dans le matériau B.

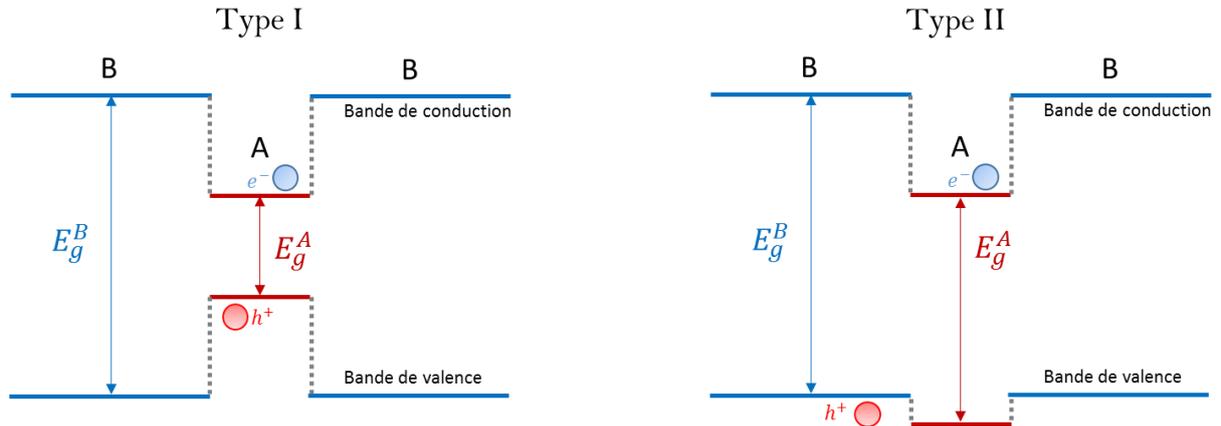


Figure 11 : Illustration de deux types de puits quantiques.

La diminution de la largeur du puits induit une augmentation du confinement quantique des porteurs [20]. La densité d'états des porteurs, notée  $\rho$ , est alors modifiée comme indiqué dans l'équation ( 23 ). Celle-ci peut être exprimée en fonction de l'énergie  $E$  et de la largeur du puits par :

$$\rho^{bulk}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right) E^{1/2} \quad (22)$$

$$\rho^{2D}(E) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} \quad (23)$$

Un confinement quantique selon une direction du cristal induit une quantification des niveaux d'énergies des porteurs confinés dans cette même direction.

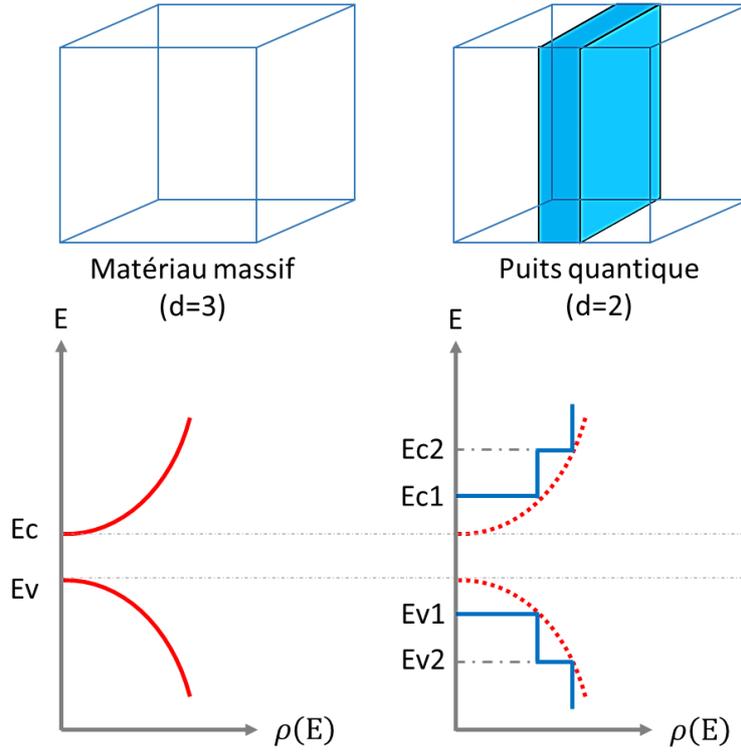


Figure 12 : Evolution de la densité d'état  $\rho(E)$  en fonction de la dimension de l'objet.

Dans ce manuscrit on s'intéresse aux structures de type puits quantique comme émetteur optique. C'est la raison pour laquelle seules les propriétés d'un puits quantique unique seront explicitées par la suite.

La structure électronique d'un puits quantique 2D peut s'écrire en réutilisant la formule de Schrödinger, indépendante du temps et à une dimension, pour une particule soumise au potentiel  $V(z)$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (24)$$

Si la barrière de potentielle  $V(z)$  est très grande, on peut approximer la structure à un puits de profondeur infinie où  $V(z) = 0$  dans le puits et  $V(z) = \infty$  hors du puits (dans les barrières). L'équation se résout et la fonction  $\psi(z)$  est de la forme :

$$\psi(z) = A \sin kz + B \cos kz \quad (25)$$

Les conditions aux limites du puits imposent que  $\psi(0) = \psi(l_{QW}) = 0$ . On ne peut avoir de terme en cosinus car c'est une fonction antisymétrique donc  $B = 0$ . On obtient alors  $\psi(z) = A \sin kz$  avec  $k$  :

$$k = \frac{\pi n}{l_{QW}} \quad (26)$$

Avec  $l_{QW}$  = largeur du puits.

Les solutions de la fonction  $\psi(z = l_{QW})$  dans un puits confiné par des barrières infinies sont de la forme :

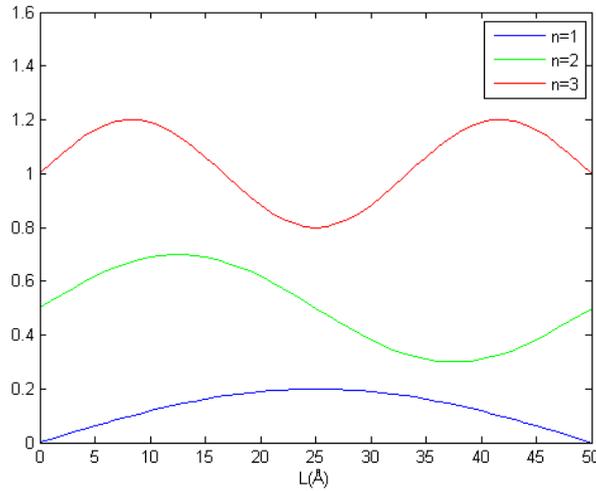


Figure 13 : Simulation de la fonction d'onde  $\psi(z)$  pour 3 niveaux  $n$  différents pour un puits quantique de largeur 50 Å.

$n \in \mathbb{N}$  et représente la série de solution.

L'équation de Schrödinger permet d'obtenir l'énergie de confinement  $E_n$  dans un puits confiné par des barrières infinies :

$$E_n^\infty = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml_{QW}^2} n^2 \quad (27)$$

$$\psi(z) = A \sin\left(\frac{\pi n z}{l_{QW}}\right) \quad (28)$$

Dans le cas d'un puits quantique 2D confiné selon  $z$ , les électrons et les trous peuvent se mouvoir dans le plan  $x,y$ . Le potentiel du système est  $V = V(x) + V(y) + V(z)$  avec  $V(x) = V(y) = 0$ . L'équation de Schrödinger devient alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + V(z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (29)$$

Avec  $\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$

Donc les valeurs de l'énergie d'un électron ou d'un trou de masse  $m^*$ , dans un puits quantique entre deux barrières infinies, sont égales à :

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_{x,y}|^2}{2 m^*} \quad (30)$$

Avec  $k_{x,y}^2 = k_x^2 + k_y^2$

Dans ce travail, le puits quantique utilisé est de l'InGaAs avec des compositions d'indium variables. Les barrières sont composées d'AlGaAs. L'hétérostructure InGaAs/AlGaAs donne un puits quantique de type I. L'AlGaAs est à gap indirect permettant de rester dans l'approximation d'un puits quantique entre des barrières infinies.

### 1.1.2.2. Effet de la déformation.

L'hétéroépitaxie 2D consiste à faire croître une couche d'un matériau cristallin sur un autre matériau cristallin. Ces matériaux de nature électroniques différents (gaps) possèdent également des propriétés structurales différentes (ex : paramètre de maille). Ainsi afin de respecter l'accord de maille, le cristal déposé subit une déformation. Il adapte son paramètre de maille à celui du dessous par déformation élastique (cf. Figure 14 (b)). Au-delà d'un certain seuil dépendant du désaccord de maille nommé, épaisseur critique  $h_c$  (ex : GaAs/Si,  $h_c$  inférieure au nanomètre), cette déformation se relaxe plastiquement (cf. Figure 14 (c)) par l'introduction des défauts structuraux qui vont modifier l'arrangement du cristal.

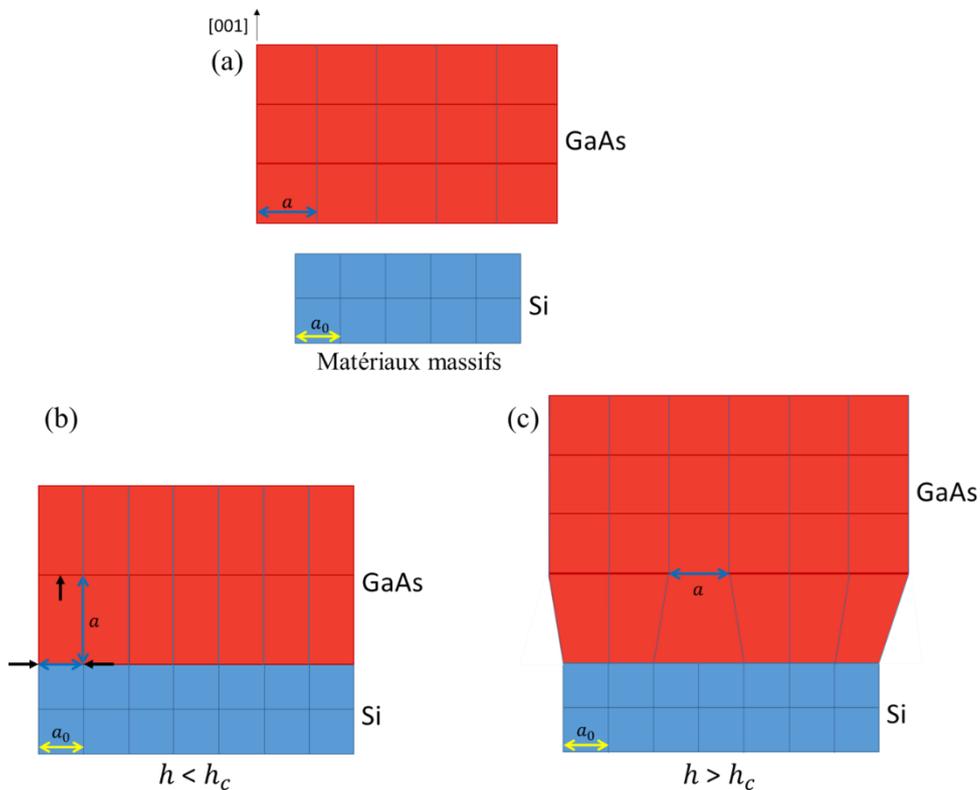


Figure 14 : Représentation de l'épitaxie de GaAs sur Si, (a) maille des matériaux massifs, (b) épitaxie d'une couche de GaAs en dessous de l'épaisseur critique  $h_c$  et (c) épitaxie d'une couche de GaAs au-dessus de l'épaisseur critique  $h_c$  [21].

En dessous de l'épaisseur critique la déformation du cristal épitaxié est de type pseudomorphique biaxiale. Si le paramètre de maille  $a$  du matériau épitaxié est plus grand que celui du substrat  $a_0$  et qu'il ne s'est pas relaxé alors :

- le matériau épitaxié sera en compression dans les plans [100] et [010] et prendra le paramètre de maille  $a_0$  du substrat et sera,
- en tension suivant la direction [001] et aura un nouveau paramètre de maille  $a'$  (cf. Figure 15).

De même dans le cas contraire où le matériau épitaxié est de maille plus petite que celle du substrat, le matériau épitaxié sera en tension dans le plan [100] et [010] et prendra le paramètre de maille du substrat  $a_0$ , et sera en compression suivant la direction [001] et aura un nouveau paramètre de maille  $a'$  (cf. Figure 15).

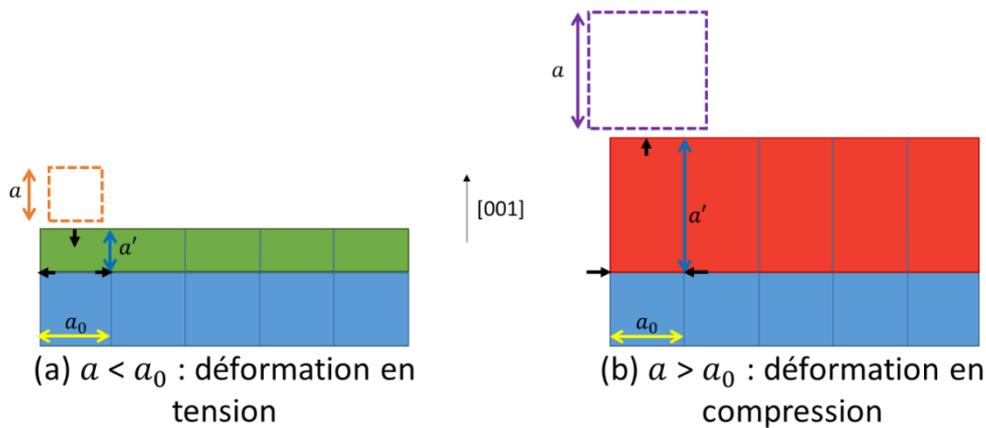


Figure 15 : Déformations pseudomorphiques biaxiales.

Dans le cas 2D, la déformation s'exprime par le désaccord de maille  $\varepsilon^{\parallel}$  [20],[22] :

$$\varepsilon^{\parallel} = \frac{a_0 - a}{a} \quad (31)$$

Avec  $a$  le paramètre de maille du matériau épitaxié et  $a_0$  le paramètre de maille du substrat.

Pour le cas d'une déformation biaxiale, la matrice de déformation s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (32)$$

La loi de Hooke permet d'obtenir :  $\varepsilon_{zz} = \varepsilon^{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon^{\parallel}$  avec  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon^{\parallel}$ .

Avec  $C_{ij}$  [dyne/cm<sup>2</sup>] le tenseur des constantes élastiques (*elastic stiffness coefficient*),  $\nu$  le « coefficient de poisson ».

Avec  $\mathbf{v} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}$ .

On peut simplifier par  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon^{\parallel}$  et  $\varepsilon_{zz} = \mathbf{v}\varepsilon^{\parallel}$  [20].

Tableau 6 : Constante élastique  $C_{ij}$  à  $T = 300 \text{ K}^4$ .

Constante élastique $C_{ij}$ [x10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> ]	GaAs	InAs	AlAs
$C_{11}$	11,90	8,34	12,50
$C_{12}$	5,34	4,54	5,34
$C_{44}$	5,96	3,95	5,42

Dans le cas d'une déformation élastique, les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être modifiées [23],[24]. Elle peut induire des modifications du gap, de la mobilité des porteurs, etc. Dans le cas d'une déformation biaxiale, la structure de bande se décale comme ci-dessous [24],[25] :

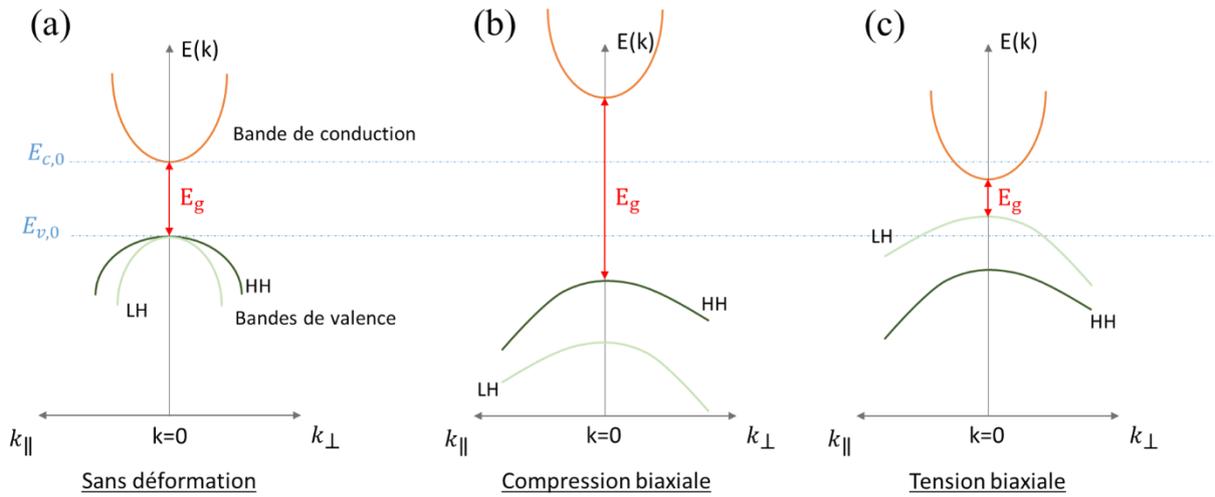


Figure 16 : (a) Structure de bandes sans déformation, (b) cas d'une déformation biaxiale en compression induisant une augmentation du gap et (c) cas d'une déformation biaxiale en tension induisant une réduction du gap.

On se place en  $k = 0$ .

La bande de conduction se décale suivant :

$$\delta E_{c,0} = -a_c (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = -a_c (2\varepsilon^{\parallel} + \varepsilon^{\perp}) = -a_c \varepsilon_{hydro} \quad (33)$$

Avec  $a_c$  la constante du potentiel de déformation hydrostatique de la bande conduction et  $\varepsilon_{hydro} = (2\varepsilon^{\parallel} + \varepsilon^{\perp})$  la pression hydrostatique.

<sup>4</sup> <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>

La bande de valence se décale suivant :

$$\delta E_{v,0} = -a_v \varepsilon_{hydro} \quad (34)$$

Avec  $a_v$  la constante du potentiel de déformation hydrostatique de la bande valence.

En prenant en compte les différentes masses effectives dans la bande de valence (modèle simplifié avec seulement trou lourd et trou léger), elles se décalent suivant :

$$E'_{v,HH} = \delta E_{v,0} + \delta E_{HH-LH} \quad (35)$$

$$E'_{v,LH} = \delta E_{v,0} - \delta E_{HH-LH} \quad (36)$$

Avec :

$$\delta E_{HH-LH} = -\frac{b}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) = -b(\varepsilon^{\parallel} - \varepsilon^{\perp}) \quad (37)$$

Où  $b$  est la constante du potentiel de déformation lié au cisaillement.

Avec les nouvelles positions des bandes de conduction et de valence on obtient de nouvelles énergies pour les trous lourds et les trous légers :

$$E'_{c,HH} = E_g - (\delta E_{c,0} + \delta E_{v,HH}) \quad (38)$$

$$E'_{c,LH} = E_g - (\delta E_{c,0} + \delta E_{v,LH}) \quad (39)$$

### 1.1.3. Conclusion.

Les semi-conducteurs III-V à gap direct sont d'excellents candidats pour la photonique. Leurs alliages permettent de couvrir une large gamme d'énergie d'émission. Ces composants photoniques sont couramment réalisés sous la forme de puits quantiques. Ils permettent de confiner les porteurs et de favoriser la recombinaison radiative. Cette configuration fait intervenir des hétérojonctions semi-conductrices aux propriétés physiques différentes (gap, paramètre de maille, ...). Cependant, l'émission optique d'un puits quantique à une énergie précise nécessite de contrôler, connaître et comprendre plusieurs paramètres tels que la composition chimique du puits et des barrières, leurs largeurs et leurs déformations. Ces différents paramètres ne peuvent être analysés et connus via une unique caractérisation. Ceci nécessite donc de recouper les résultats de différentes techniques. Une fois les paramètres de croissance maîtrisés, il faut par la suite parvenir à créer un composant photonique industrialisable.

## **I.2. Intégration III-As sur substrat Si.**

Les matériaux de la filière silicium ont permis de développer des circuits photoniques sur substrat SOI (silicium sur isolant) comprenant des modulateurs à base de jonction PN silicium, de multiplexeurs, de guides d'onde passifs, ainsi que de photodétecteurs germanium. En revanche, ils ne permettent pas la réalisation de source optique (laser, diode) nécessaires à aux circuits photoniques. Pour pallier ce manque, les semi-conducteurs III-V s'avèrent être de bons candidats pour une émission optique dans le proche infrarouge qui correspond à la fenêtre de transparence du silicium. Des émetteurs optiques de bonne efficacité sont obtenus par épitaxie sur substrat III-V. Mais ces substrats sont de petites tailles et coûteux. L'industrie travaille depuis des décennies avec des substrats silicium, et bénéficie d'un grand savoir-faire technologique dans la filière silicium. Pour permettre le développement industriel de la photonique, il est nécessaire de combiner la technologie photonique III-V avec la technologie silicium déjà très mature en circuit logique. L'enjeu réside donc dans l'intégration de matériaux III-V en couche mince et de bonne qualité sur substrat Si communément utilisé dans l'industrie. La croissance directe de semi-conducteurs III-V sur Si est connue pour provoquer de nombreux défaut structuraux dans les couches III-V, et de ce fait actuellement incompatible dans le cadre d'un développement industriel. Un des enjeux actuels consiste donc à développer des méthodes de croissance des semi-conducteurs III-V en couche mince et à l'échelle d'un substrat de silicium 300mm en pleine plaque, ou de manière localisée.

### **I.2.1. Approches industrielles de l'intégration III-V sur substrat Si.**

Actuellement dans l'industrie, il existe deux méthodes d'intégration de III-V sur Si : le collage et le flip-chip [26]. Ces méthodes utilisent un empilement III-V épitaxié sur substrat III-V, ce qui permet de travailler avec des matériaux d'excellente qualité cristalline.

Le collage de III-V sur silicium :

Il consiste à coller un empilement de couches III-V épitaxiées sur son substrat d'origine (ex : InP, GaAs,...) [26] sur un substrat SOI (Silicon on insulator) ou Si (cf. Figure 17). On découpe sous forme de puce le III-V puis il est collé du côté des couches épitaxiées (face retournée). Le substrat utilisé pour la croissance peut être retiré par voie mécano-chimique. On peut alors structurer par procédés de lithographie, gravure ou dépôts afin d'obtenir un composant complet. Pour la méthode par puce (cf. Figure 17), aucune étape d'alignement puce/SOI n'est requise car elle est incluse dans le procédé de lithographies qui utilisera des motifs prédéfinis du substrat. Le collage peut être de type : adhésif (utilisation d'un polymère + recuit) ou direct ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$ ). Cette technique utilise une croissance sur des substrats III-V qui sont généralement coûteux et limités à 100 mm. Le substrat Si fait entre 200 mm à 300 mm, par cette méthode il ne sera pas entièrement exploité. De plus, elle fait intervenir un grand nombre d'étapes technologiques (collage, recuit, polissage, etc.).

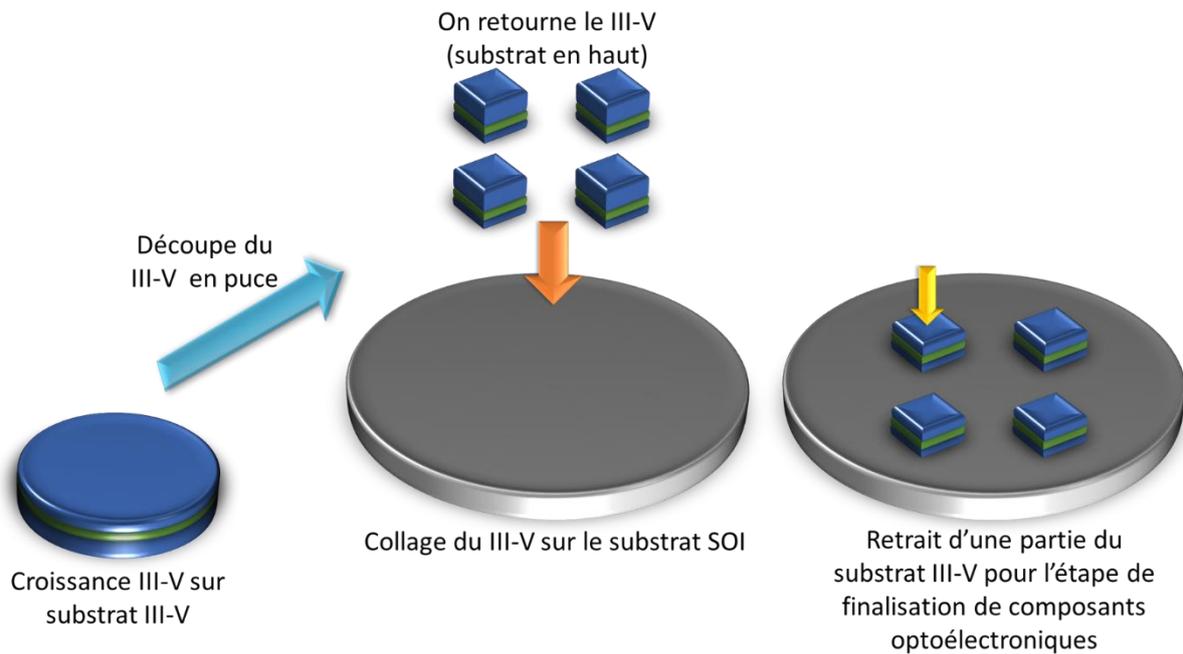


Figure 17 : Etapes du procédé de collage utilisé pour l'intégration III-V sur silicium.

#### Le Flip-chip :

Il consiste à établir un contact électrique entre les substrats de deux puces. Le contact se fait par des billes de soudures métalliques. Il est principalement utilisé pour lier une puce optoélectronique sur un circuit imprimé. Il nécessite alors un alignement puce par puce très strict, ce qui est long et se répercute sur la quantité et les coûts de production.

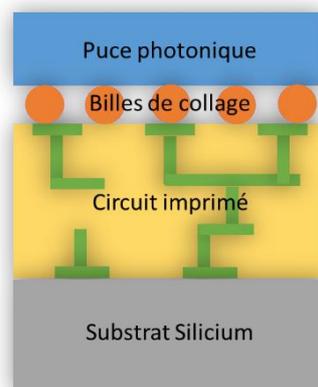


Figure 18 : Intégration par flip-chip.

Les procédés de collage et flip-chip sont actuellement exploités dans l'industrie car elles permettent tous deux un très haut niveau d'intégration. Cependant elles nécessitent beaucoup d'étapes technologiques qui s'avèrent longues et coûteuses.

La technique de l'hétéroépitaxie doit permettre une intégration rapide de couches III-V sur des substrats Si 300 mm. Elle est toutefois conditionnée par l'obtention de couches de bonne qualité cristalline.

### I.2.2. Croissance directe III-V sur substrat Si.

a) Les défauts de l'hétéroépitaxie III-V/Si.

L'épitaxie de III-V sur silicium engendre un grand nombre de défauts structuraux principalement causés par :

- La différence de paramètre de maille  $f$  entre le III-V et le Si (cf. Tableau 7 et Tableau 8) [10] créent des dislocations coin et vis ( Figure 19), et des fautes d'empilements (Figure 20), etc. ;

Tableau 7 : Différence de paramètre de maille entre III-V et silicium [15].

	GaAs/Si	AlAs/Si	GaP/Si	InP/Si	InAs/Si	GaSb/Si
Différence de paramètre de maille $f$ (cf. équation ( 40 ))	4,1%	4,2%	0,36%	8%	11,5%	12,2%

Avec :

$$f = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (40)$$

Tableau 8 : Paramètres de maille du GaAs et du Si.

	GaAs	Si
Paramètre de maille $a$ [Å]	5,6532	5,4311

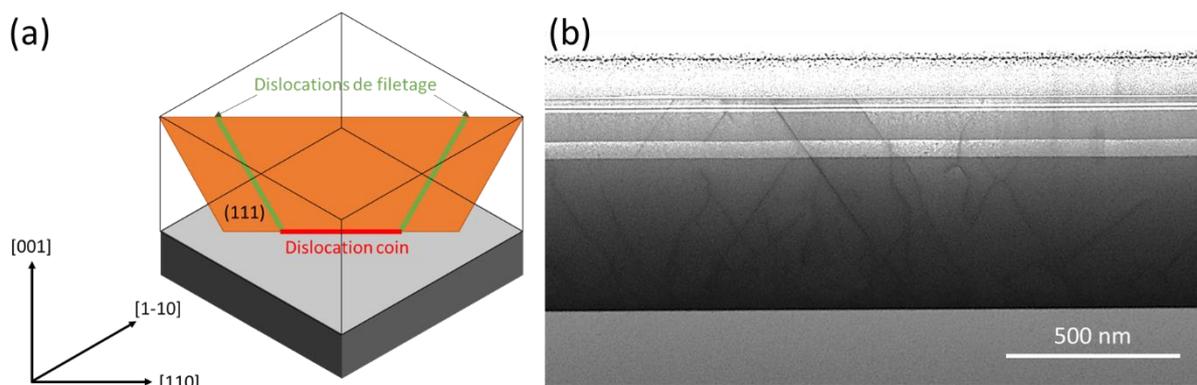


Figure 19 : (a) Représentation schématique d'une dislocation coin engendrant des dislocations de filetages et (b) image SEM d'une croissance de III-V sur Si présentant un réseau de dislocations

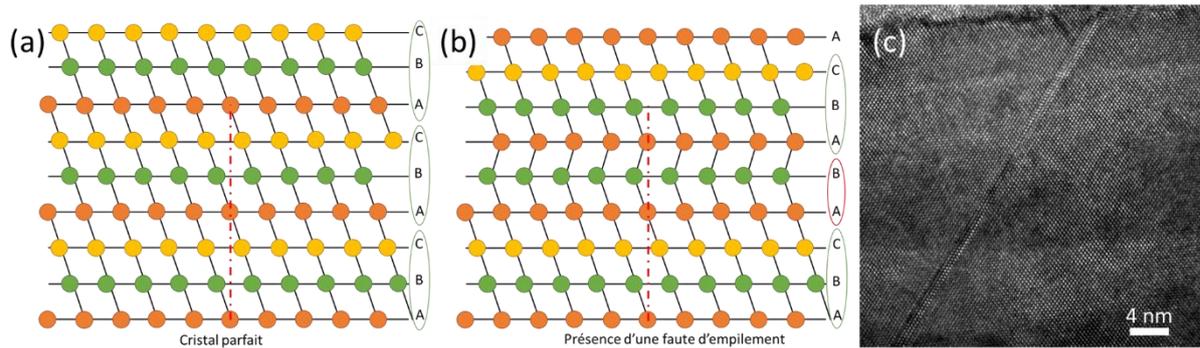


Figure 20 : (a) Schéma d'une structure cristalline parfaite de séquence ABC, (b) schéma de la structure cristalline avec une faute dans la séquence d'empilement induisant une faute d'empilement et (c) image TEM d'une faute d'empilement dans une croissance III-V.

- et la différence de polarité entre un matériau polaire (ex : GaAs) sur un matériau non polaire (ex : Si) conduisant à la formation de parois d'antiphase (Figure 21 (a)) et visible en vue de dessus (Figure 21 (b)).

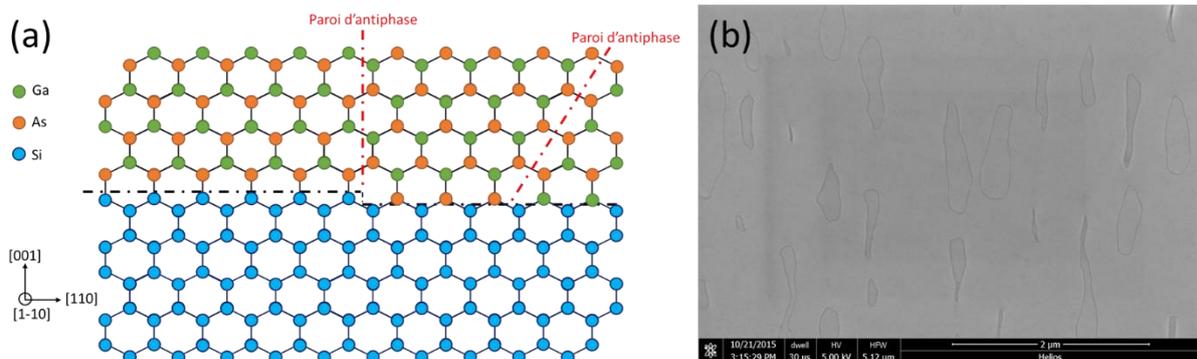


Figure 21 : (a) Schéma de croissance III-V sur silicium induisant la présence de parois d'antiphase et (b) image SEM en vue du dessus de la présence de domaines d'antiphase émergents.

Tous ces défauts générés lors de l'hétéroépitaxie détériorent fortement la qualité cristalline des couches épitaxiées. Ces défauts induisent des zones de recombinaisons non-radiatives responsables de la réduction de l'efficacité des émetteurs optiques. Il faut donc trouver des solutions pour réduire la densité de défauts. Pour résoudre ces difficultés techniques, différentes approches d'intégration III-V sur Si ont été développées.

#### b) Méthodes de croissance et comparaison.

L'hétéroépitaxie III-V sur Si se fait généralement par des techniques d'épitaxie comme la MBE (épitaxie par jet moléculaire) ou des dérivées de la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) comme la MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques), HVPE (épitaxie en phase vapeur aux hydrures) ou (U)HVCVD (dépôt chimique en phase vapeur sous (ultra) vide).

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [27] consiste à envoyer sous ultravide ( $10^{-10}$  mbar) des flux d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé. L'utilisation d'un vide très poussé permet d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives. Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources contenues dans des cellules évaporées sous vide par chauffage. Le dépôt est de nature physique car les précurseurs sont les éléments atomiques qui rentrent en contact avec

le substrat. Pour rester dans des conditions d'ultravide, le flux atomique doit être faible. Ceci limite la vitesse de croissance qui est de l'ordre de 1  $\mu\text{m/h}$ . De plus, la croissance se produit loin de l'équilibre thermodynamique. De ce fait, elle dépend beaucoup de la cinétique et des phénomènes de surface (adsorption des atomes par les forces de van der Waals à la surface). La MBE permet une croissance de précision de l'ordre de la couche atomique avec des jonctions très abruptes et un haut niveau de pureté. Les inconvénients majeurs de cette technique sont sa faible vitesse de croissance et sa faible homogénéité qui sont peu compatibles avec les procédés industriels 300mm. C'est une technique principalement utilisée dans le milieu académique.

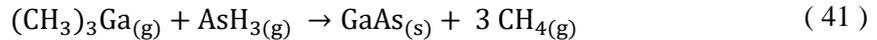
Les techniques dérivées du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) comme la MOCVD (précurseurs organométalliques) ou la HVPE (précurseurs hydrures) consistent à d'introduire sous phase gazeuse des précurseurs dans une chambre de croissance contenant un substrat. La HVPE permet à la fois l'épitaxie des matériaux GaAs et GaN [28]. Elle utilise comme précurseurs d'éléments III des molécules chlorés GaCl et pour les éléments V des molécules AsH<sub>3</sub> (gaz arsine) et NH<sub>3</sub> (gaz ammoniac). La croissance se fait dans un réacteur à murs chauds. L'utilisation des précurseurs chlorés confère au procédé HVPE des vitesses de croissance très modulables, de quelques  $\mu\text{m/h}$  jusqu'à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m/h}$ . Sa vitesse de croissance élevée ne permet pas la croissance de couches minces pour la réalisation de QW. Pour la MOCVD, les précurseurs ont la particularité d'être constitués d'atomes métalliques liés à des radicaux de type carbone générant des liaisons covalentes de type métal-carbone. La croissance se fait dans une chambre de dépôts. La MOCVD a une vitesse de croissance élevée qui est de l'ordre de 1-6  $\mu\text{m/h}$  autorisant une précision sur les épaisseurs de l'ordre du nanomètre. De ce fait, les couches sont souvent plus rugueuses et les interfaces moins nettes (à cause de l'interdiffusion). Elle peut se faire à pression atmosphérique ou à basse pression ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  mbar), ce qui donne des couches moins pures. La MOCVD est une technique utilisée dans l'industrie, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi cette technique.

#### c) La croissance MOCVD

Le principe est :

- (i) Le substrat est chauffé pour permettre aux précurseurs de réagir en se décomposant chimiquement. Un gaz vecteur (ex : dihydrogène  $H_2$ ) est utilisé afin de produire un flux constant permettant de diriger les précurseurs vers le substrat et d'évacuer les espèces produites.
- (ii) Un phénomène d'adsorption des réactifs gazeux se produit alors à la surface du substrat chauffé. Il en résulte une réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, qui produit des espèces déposées sous forme solide et des produits de réaction sous forme gazeuse.
- (iii) A la surface du substrat, les atomes diffusent jusqu'à des sites préférentiels pour former des nucléis et entrainer la croissance d'un film 2D.

Ainsi la croissance du GaAs avec le précurseur du trimethyl gallium (TMGa ou  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ) et de l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), nécessite la réaction suivante [24] :



En MOCVD, un grand nombre de précurseurs organométalliques sont disponibles (ex : TM : trimethyl, TE : triethyl,...). Ils ont été développés spécifiquement pour répondre à des problèmes techniques. Par exemple, l'utilisation de source triethyl organométallique permet de réduire la contamination carbone durant la croissance en créant moins de radicaux alkyles (liaison III-carbure) attaché aux groupe III lors du processus de décomposition [29],[30]. Nos croissances utilisent les précurseurs suivant :

Tableau 9 : Type de précurseurs organométalliques utilisés.

Type de source	Trimethylgallium	Trimethylaluminium	Trimethylindium	Tertiarybutylarsine
Acronyme	TMGa	TMAI	TMIIn	TBAs

L'équipement utilisé pour la croissance de nos matériaux est un réacteur MOCVD d'*Applied Materials* installé en 2013 dans la salle blanche du LETI. C'est un réacteur à injection horizontal avec un flux de gaz laminaire. Il est conçu pour des substrats silicium de 300 mm. La MOCVD est équipée d'une chambre SiCoNi<sup>TM</sup> permettant le retrait de l'oxyde natif du substrat avant la croissance sans remise à l'air [31]. Le schéma simplifié de la MOCVD utilisée pour nos croissances est illustré ci-dessous :

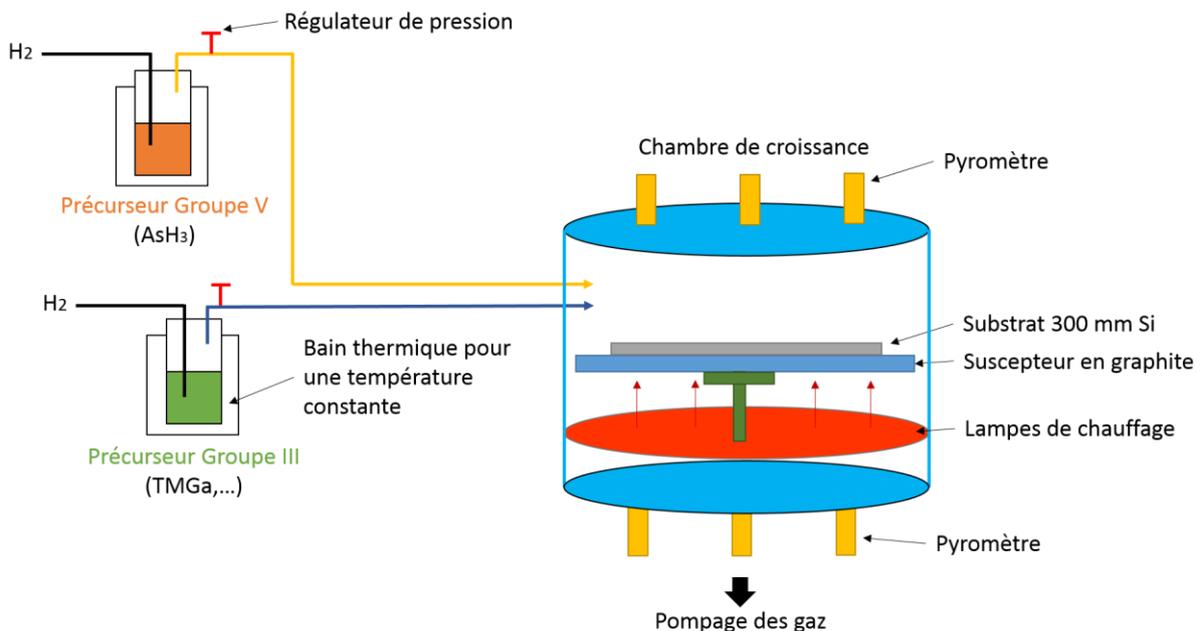


Figure 22 : Représentation simplifiée de l'équipement MOCVD utilisé.

L'avantage de travailler avec des substrats Si de 300 mm est de pouvoir bénéficier d'une technologie industriellement mature. De plus l'automatisation rend possible des croissances successives sur plusieurs plaques. Pour obtenir des croissances de bonne qualité cristalline, il faut correctement

désoxyder le substrat Si, contrôler le flux des précurseurs et celui du gaz vecteur, surveiller la pression de la chambre de croissance et contrôler la température du substrat.

Une étape consiste à retirer la couche d'oxyde natif du substrat de Si. D'ordinaire, l'acide fluorhydrique (HF) dilué est utilisé dans l'industrie et dans le milieu académique. Dans notre cas, pour éviter les remises à l'air après désoxydation, la MOCVD est équipée d'une chambre de préparation d'échantillons rattachée au bâti de croissance. C'est une désoxydation en voie sèche par SiCoNi™ qui utilise un plasma de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ . Lors du contact du plasma avec l'oxyde, une couche de  $(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SiF}_6$  se forme. Ce composé est ensuite sublimé par chauffage ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) afin de laisser une surface désoxydée.

La formation de parois d'antiphase lors de la croissance d'une couche III-V sur Si induite par la présence de marches monoatomiques sur le silicium. Un recuit haute température sous hydrogène (gaz  $\text{H}_2$ ) permet une restructuration de la surface du silicium en marche biatomique ( $2 \times 1$ ) [31]. Celle-ci permettent un rebouclage des parois d'antiphase afin d'obtenir une croissance sans domaine d'antiphase en surface dès  $140\text{ nm}$  d'épaisseur de GaAs.

La croissance directe d'une couche III-V sur Si nécessite l'utilisation d'une couche tampon pour adapter le paramètre de maille du III-As sur le Si. Il s'agit dans notre cas du GaAs. La méthode GaAs de croissance du sur le Si [32] s'effectue en deux étapes :

- (i) la croissance d'une couche de nucléation de  $30\text{ nm}$  d'épaisseur à basse température ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ). Le GaAs nucléé sur le silicium sous forme d'îlots. A faible température, ces îlots sont petits et denses permettant ainsi la croissance d'une couche bidimensionnelle.
- (ii) la croissance d'une couche à plus haute température ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) d'épaisseur souhaitée.

L'hétéroépitaxie III-V sur Si présente une grande densité de défauts structuraux ( $10^9\text{ cm}^{-2}$ ). La présence de défauts dans le cristal affecte les propriétés électroniques et optiques. Ils peuvent réduire la mobilité des porteurs et réduire le taux de recombinaisons radiatives (réduction de l'intensité de luminescence) [32]. Mais ils peuvent aussi induire des modifications physiques lors de la croissance telles que la modification de l'état de déformation, de la concentration des alliages et de l'épaisseur des couches fines [33]. Par conséquent, la réduction des défauts dans une couche épitaxiée sur silicium est un enjeu majeur pour l'optimisation des filières microélectroniques et optoélectroniques. Pour ce faire, différentes stratégies de croissance ont été développées.

### **1.2.3. Les différentes stratégies de réduction de la densité de défauts.**

Différentes stratégies se sont développées avec pour même objectif : réduire la densité de défauts pour améliorer la qualité cristalline des couches épitaxiées. Les principales techniques utilisées sont présentées ci-dessous de manière exhaustive.

- a) La croissance d'une couche tampon (dite « buffer ») :

Le terme d'une couche tampon désigne généralement une couche prise en sandwich entre deux matériaux monocristallins pour aider l'adaptation de la différence de leurs structures cristallographiques (paramètre de maille). Le GaAs, le Ge ou l'InP sont privilégiés comme couche tampon dans les

croissances III-As. Toutefois à cause de la différence de paramètre de maille de 4% entre GaAs/Si, passé l'épaisseur critique de quelques monocouches [15],[34], des défauts se créent à l'interface pour réduire, par relaxation plastique, la déformation exercée par le substrat. Ainsi à l'interface, il y aura une grande densité de défauts (dislocations coin et vis, fautes d'empilement, ...) permettant au buffer de retrouver son paramètre de maille relaxé.

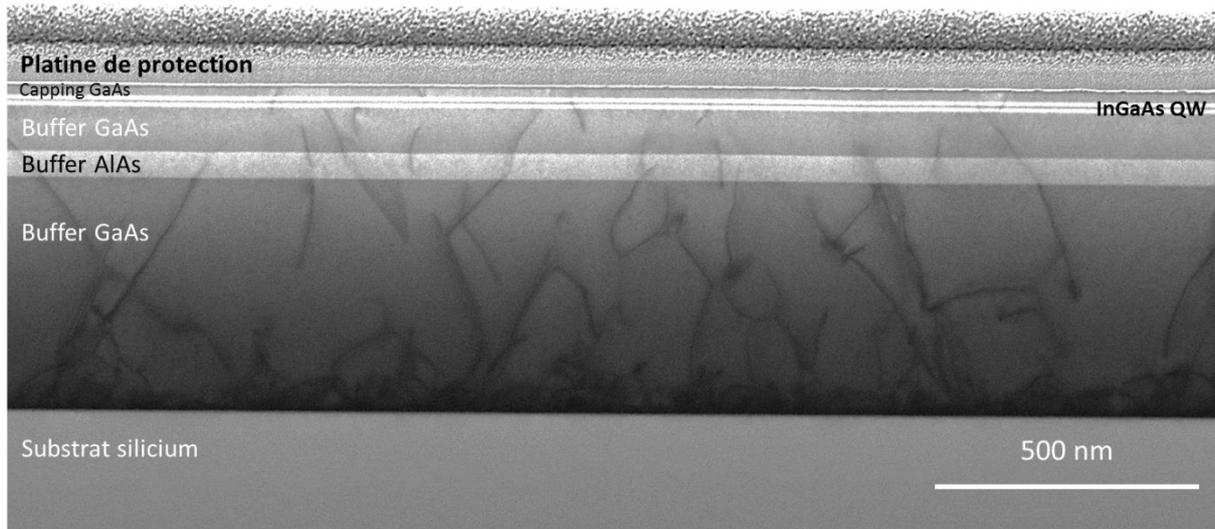


Figure 23 : Image STEM à 30 keV d'une croissance de III-V sur silicium avec plusieurs épaisseurs de couches tampon de différents types (GaAs ou AlAs).

Comme on peut le voir sur la Figure 23, malgré l'application d'une couche tampon de GaAs de plus de 400 nm d'épaisseur, une partie des défauts créée à l'interface se propage jusqu'en haut avec une densité moyenne de  $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  pour les dislocations et de  $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  pour les fautes d'empilement [31]. La croissance d'un buffer n'est donc pas suffisante pour réduire la densité de défauts cristallins à  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . La croissance visible sur la Figure 23 est étudiée dans cette thèse (cf. Chapitre III).

#### b) La croissance de super-réseau :

En complément de la croissance d'un buffer, une autre technique consiste à faire croître par-dessus un super-réseau contraint d'InGaAs/GaAs [35],[36],[37],[38],[39]. Cette technique vise à filtrer les défauts émergents en les courbant grâce à la contrainte générée par le super-réseau et de bénéficier d'une couche supérieure de meilleure qualité. En utilisant des filtres à dislocations de type InAlAs/GaAs ou InGaAs/GaAs, il a été obtenu pour une épaisseur de  $3 \mu\text{m}$  une densité de dislocation de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  [36].

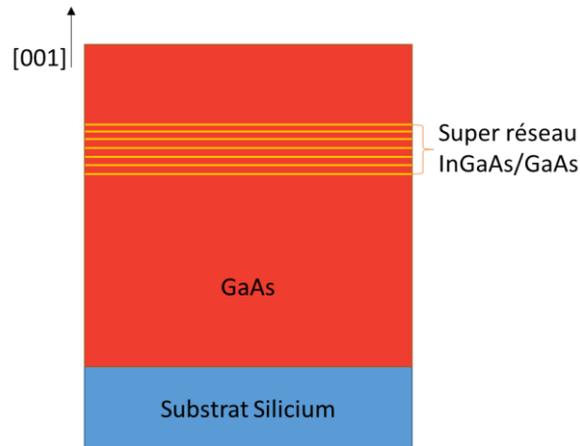


Figure 24 : Schéma d'une croissance de super-réseau sur substrat silicium.

c) La croissance localisée en cavité (méthode ART) :

Cette technique de croissance a été introduite par E. A. Fitzgerald dans les années 90 [40],[41] puis développée et améliorée. La méthode ART (Aspect Ratio Trapping) consiste à réaliser une croissance sur un substrat structuré pour bloquer les multiples défauts sur les parois [42],[43],[44]. Les motifs sont typiquement des tranchées réalisées dans une couche de SiO<sub>2</sub> ou SiN. Les défauts seront d'autant mieux bloqués que le rapport d'aspect (hauteur/largeur) sera grand. On peut ainsi s'attendre à obtenir des croissances localisées à faible densité de défauts. Il existe deux possibilités, on peut faire coalescer la croissance à l'extérieure des cavités pour obtenir un film 2D de III-V ou on ne coalesce pas pour obtenir des lignes de III-V.

Les cavités sont réalisées suivants deux méthodes :

- Une première méthode utilise la technique STI (isolation par tranchées peu profondes) (cf. Figure 25) [45]. Elle consiste à structurer le substrat Si par des procédés de lithographie et gravure ionique réactive (RIE) pour former de larges tranchées. Celles-ci sont comblées avec un oxyde de silicium. Le masque est retiré, le tout est poli pour aplanir l'oxyde. On grave alors chimiquement le Si présent entre les tranchées de STI. Une gravure chimique humide (ex : TMAH, KOH,...) est utilisée pour graver le Si et révéler les facettes <111>.

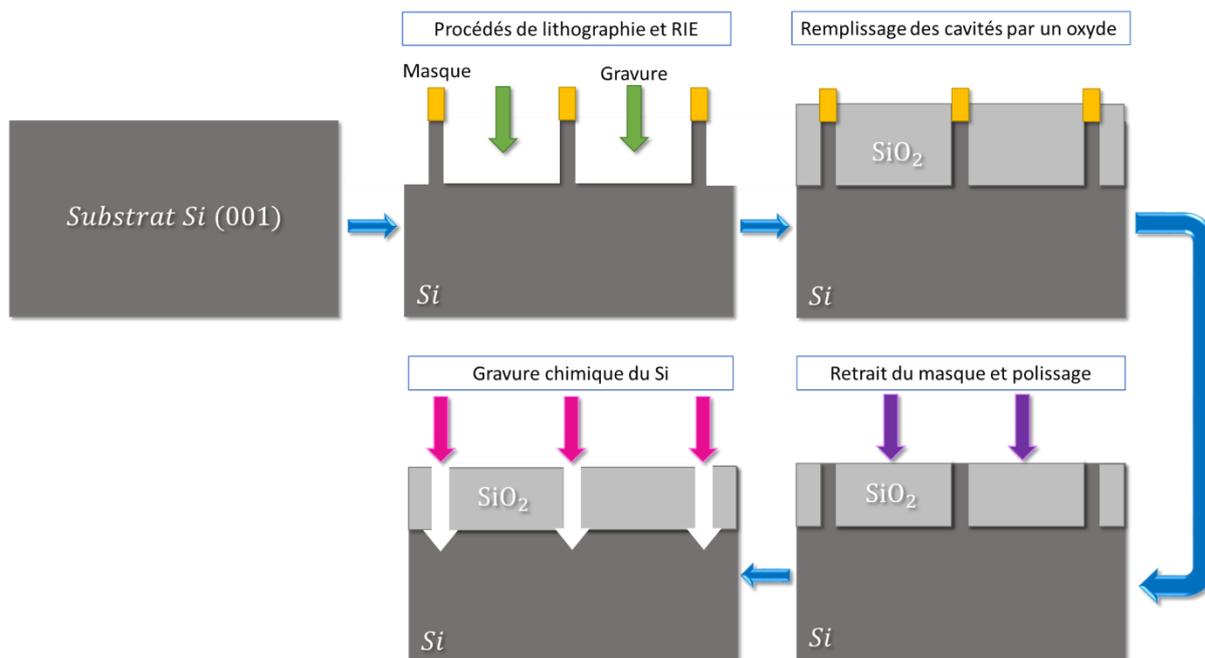


Figure 25 : Schématisation du procédé de gravure pour la structuration d'un substrat Si par des murs d'oxyde.

Les facettes  $\langle 111 \rangle$  révélées dans le Si permettent d'annihiler la création de parois d'antiphase par la formation d'un seul domaine dans le film de GaAs. Cette méthode permet de réaliser facilement des tranchées ou cavités à fort facteur d'aspect puisque la sélectivité de gravure du Si est plus élevée que celle du SiO<sub>2</sub>.

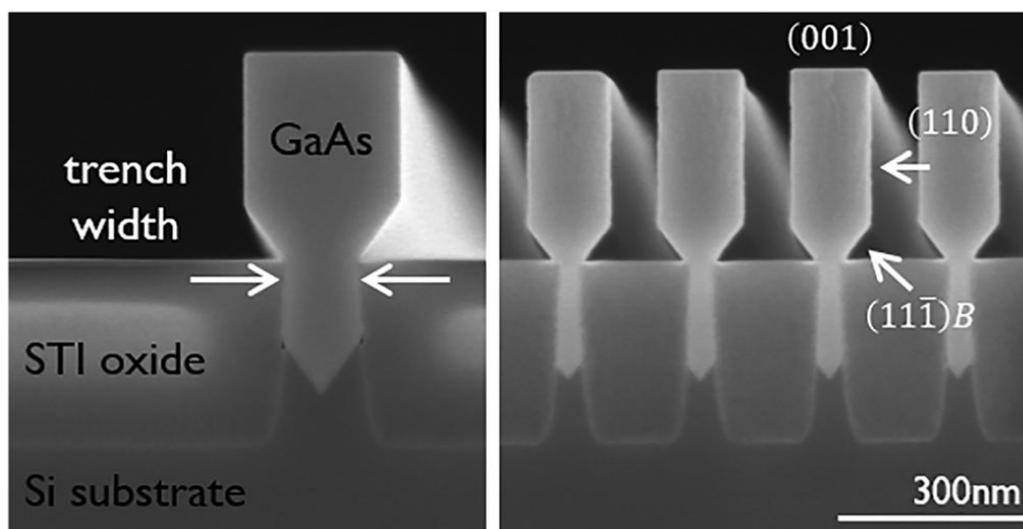


Figure 26 : D'après la référence [46], images SEM d'une croissance hors cavité avec gravure des facettes  $\{111\}$  du silicium (STI : shallow trench isolation).

En revanche, le principal inconvénient vient du fait que l'on consomme le Si qui peut être amené à servir, par exemple, de guide d'onde pour la photonique sur substrat SOI. Dans ce cas, il semble donc difficile d'aller plus loin dans une intégration. De plus, la croissance dans des tranchées trop étroites n'est pas forcément adaptée pour une intégration [46],[47]. C'est l'une des raisons pour lesquelles la croissance se poursuit généralement à l'extérieur de la cavité en s'élargissant.

- Une deuxième méthode (cf. Figure 27) consiste à oxyder thermiquement un substrat silicium (001). Cette première étape détermine la hauteur des murs  $\text{SiO}_2$ . Par des procédés de lithographie et de gravure ionique réactive (RIE), l'oxyde est localement gravé pour former des tranchées dans la couche de  $\text{SiO}_2$  orientées suivant une direction (110). Le procédé de gravure ionique réactive permet une gravure jusqu'au substrat Si. Le masque est ensuite retiré.

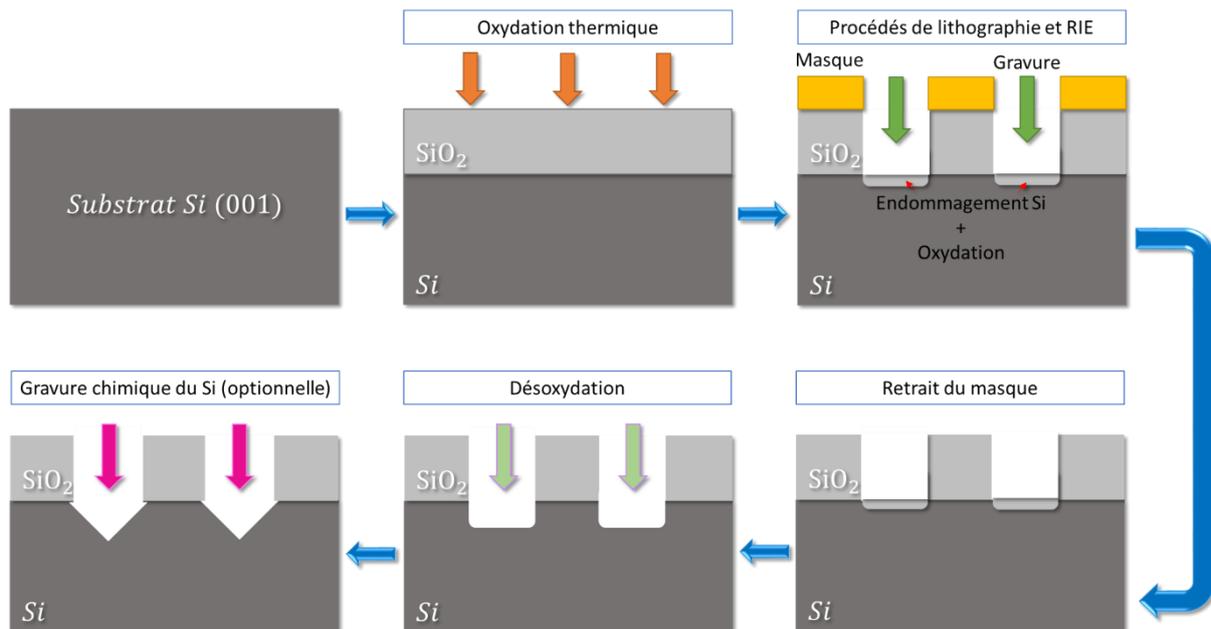


Figure 27 : Schématisation du procédé de gravure pour la structuration d'un substrat Si par des murs d'oxyde.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans le fait que la zone où s'effectue la croissance est également celle exposée à la gravure plasma. Par conséquent, le fond des cavités doit subir un traitement chimique pour graver le silicium amorphisé et les éléments contaminants. Le silicium endommagé du fond des cavités s'oxyde. Cet oxyde est nettoyé avant croissance par traitement  $\text{SiCoNi}^{\text{TM}}$ . Sur la Figure 28 (c), on peut observer un endommagement causé la RIE qui engendre un décrochement dans le substrat de silicium nuisible à la croissance et la désoxydation par  $\text{SiCoNi}^{\text{TM}}$  est engendre un élargissement du haut de la cavité en gravant les murs d'oxyde. L'échantillon présentée Figure 28 est étudié dans cette thèse (cf. Chapitre IV.1).

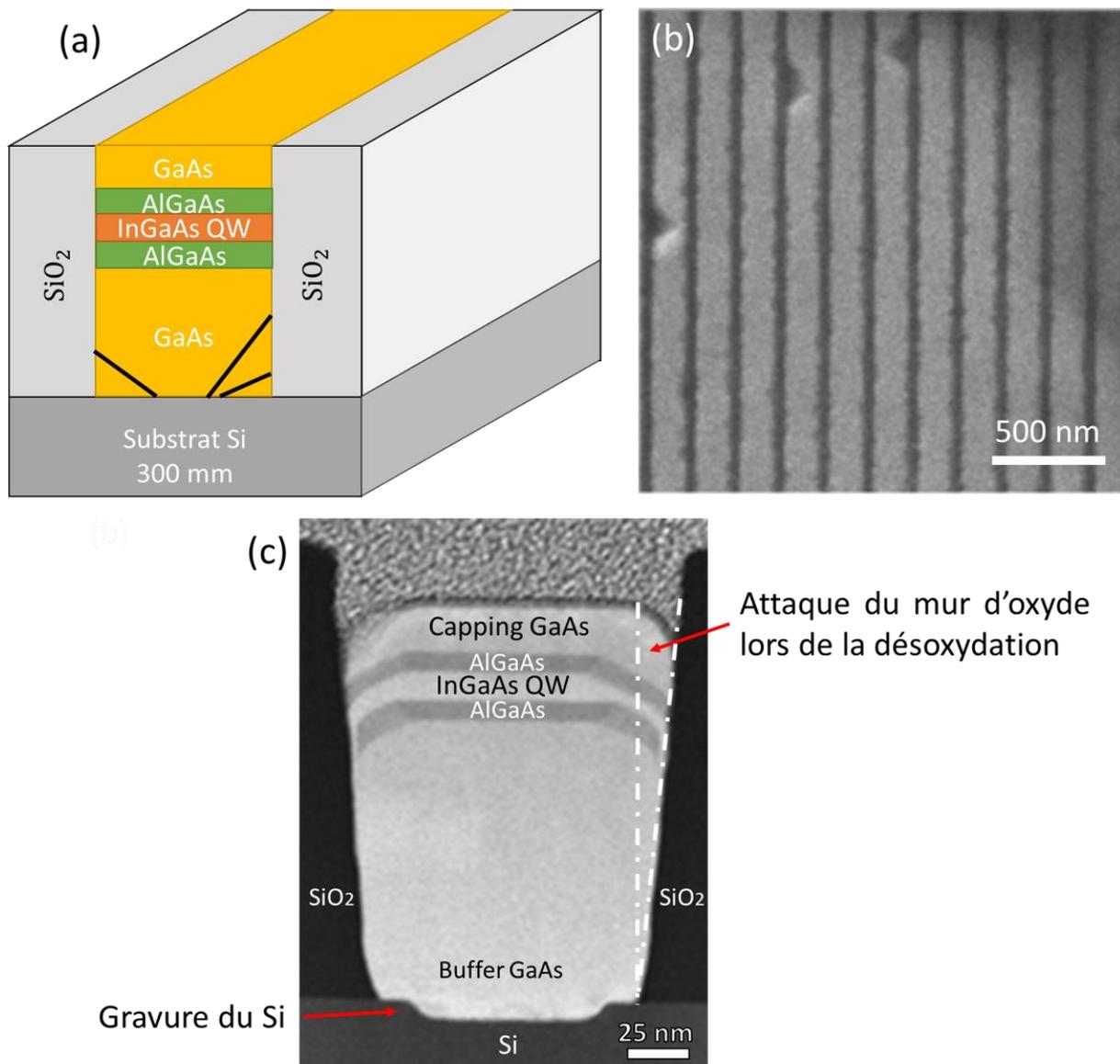


Figure 28 : (a) Schéma 3D en section droite de croissance III-V sur silicium entre deux murs d'oxyde selon la méthode ART. (b) Image SEM en vue du dessus (en gris clair : lignes de III-V et en gris foncé : murs d'oxyde). (c) Image STEM en vue transverse correspondante à (a). Un élargissement de la cavité vers le haut est observable et dans le Si un décrochement important.

Cependant, selon les paramètres des procédés RIE utilisés, il est possible de réduire l'endommagement du Si (cf. Figure 29 (a)). L'échantillon présenté Figure 29 (b) est également étudié dans cette thèse (cf. Chapitre IV.2).

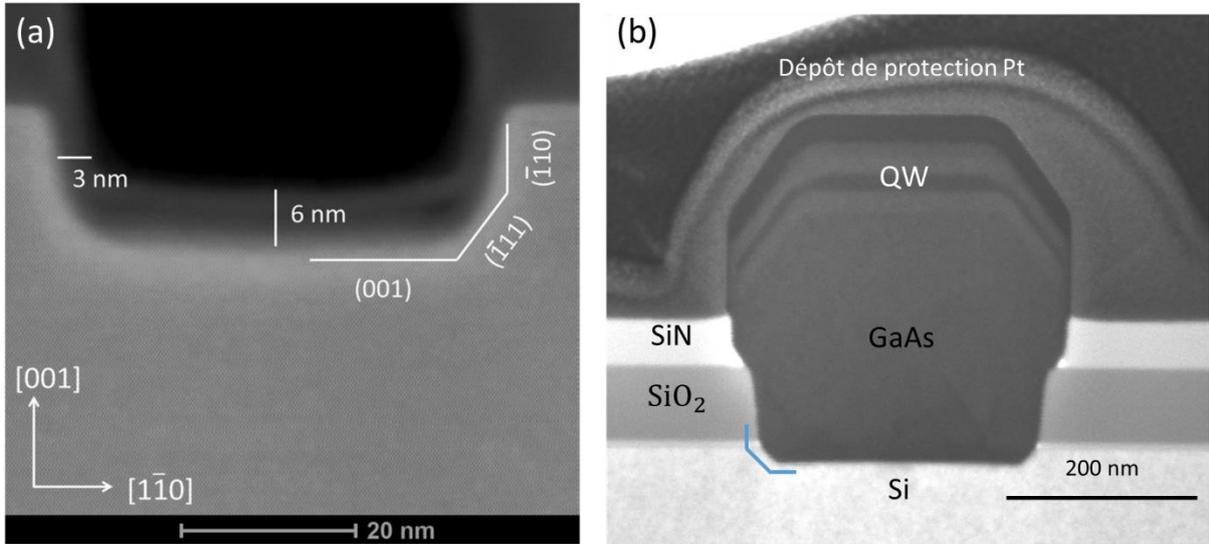


Figure 29 : D'après la référence [44], (a) Image HAADF-STEM du fond d'une cavité après RIE. (b) Image STEM d'une croissance hors cavité réalisée dans un fond de cavité peu endommagé. (c) Image STEM d'une croissance hors cavité à 620 °C présentant un facettage  $\{111\}$  sur les bords du puits quantique d'InGaAs et des barrières l'AlGaAs.

Obtenir un fond de cavité non endommagé est pratiquement impossible. Le décrochement peut toutefois être contourné en gravant sélectivement le Si pour faire apparaître des facettes  $\langle 111 \rangle$  (cf. Figure 30).

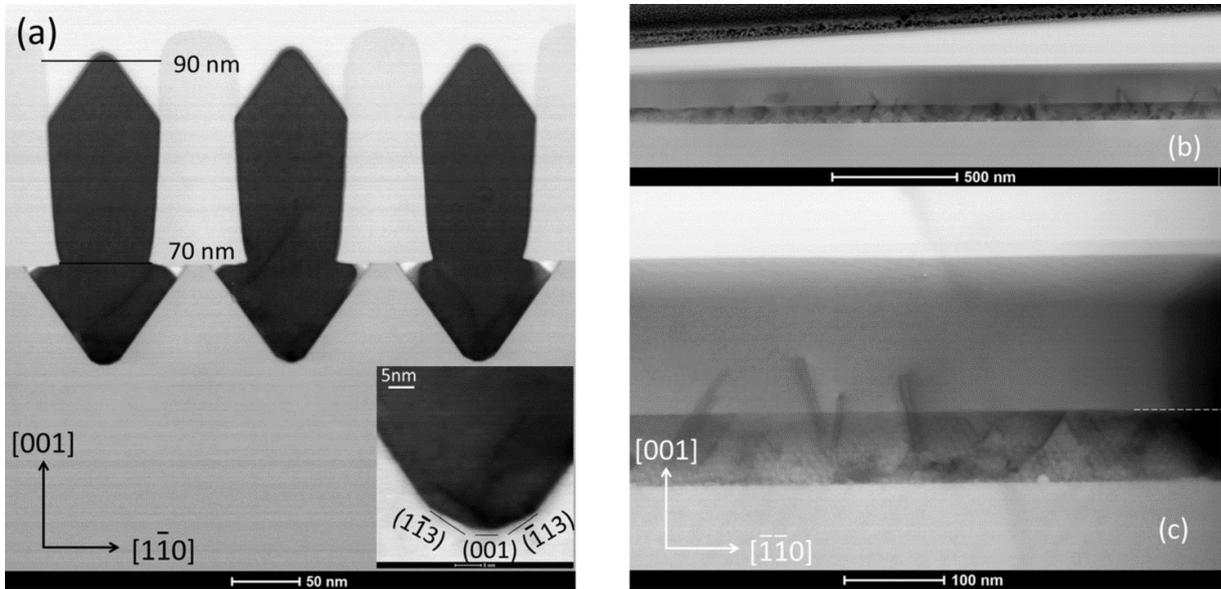


Figure 30 : D'après [44], (a) Image STEM, d'une croissance de GaAs sur un substrat Si avec gravure des facettes  $\{111\}$  par  $\text{NH}_4\text{OH}$ , en champs clair en vue transverse le long de la direction  $[1\bar{1}0]$  soit perpendiculaire aux lignes d'oxydes, (b) et (c) images STEM faible et fort grossissements en vue transverse le long de la direction  $[110]$  soit parallèle à la ligne.

La croissance localisée en cavité (ART) peut induire des modifications dans la déformation  $\epsilon$  des matériaux épitaxiés. Ainsi pour une croissance confinée dans des cavités d'oxyde, il a été démontré que plus la largeur du motif diminue, plus le risque d'induire une déformation anisotropique dans la couche

épitaxiée est importante [48]. Alors que pour une croissance hors cavité, le risque est que le matériau se relaxe car celui-ci n'est plus contraint par les murs d'oxyde.

Nous avons vu dans le premier paragraphe que la compréhension d'un puits quantique de semi-conducteur III-V crû sur substrat III-V nécessitait plusieurs caractérisations pour connaître réellement les contributions morphologiques, chimiques et de déformation. Dans le cas de l'hétéroépitaxie III-V sur Si, la multitude de défauts générés peut également modifier localement, à l'échelle nanométrique, ces contributions. La caractérisation des hétéroépitaxies III-V sur Si est donc indispensable pour comprendre et développer cette nouvelle filière technologique.

### **1.3. Caractérisations de ces matériaux, problématiques.**

Une des solutions pour hybrider les technologies est l'hétéroépitaxie III-V sur Si. Les puits quantiques sont principalement utilisés pour la photonique. En intégrant le III-V sur Si, la grande densité de défauts structuraux induit des variations locales importantes des épaisseurs, concentration ou déformation des puits. Il est donc nécessaire de les connaître et de les comprendre. Toutefois, il est impossible d'obtenir toutes les informations souhaitées avec une seule technique de caractérisation. Il faut donc recouper les données de plusieurs techniques, les plus utilisées en III-V sont :

- Les mesures électriques (ex : effet hall) [cm]
- Ellipsométrie (résolution latérale [ $\mu\text{m}$ ])
- La photoluminescence (résolution spatiale [ $\mu\text{m}$ ])
- Spectroscopie Raman [ $\mu\text{m}$ ]
- Diffraction des rayons X [ $\mu\text{m}$ ]
- XRD [ $\mu\text{m}$ ]

L'utilisation de ces techniques principalement de résolution micrométrique sur un échantillon massif ayant une grande densité de défauts, moyenne plusieurs dizaines de défauts en un seul point de mesure (cf. Figure 31 : carré rouge de  $1 \mu\text{m}^2$ ).

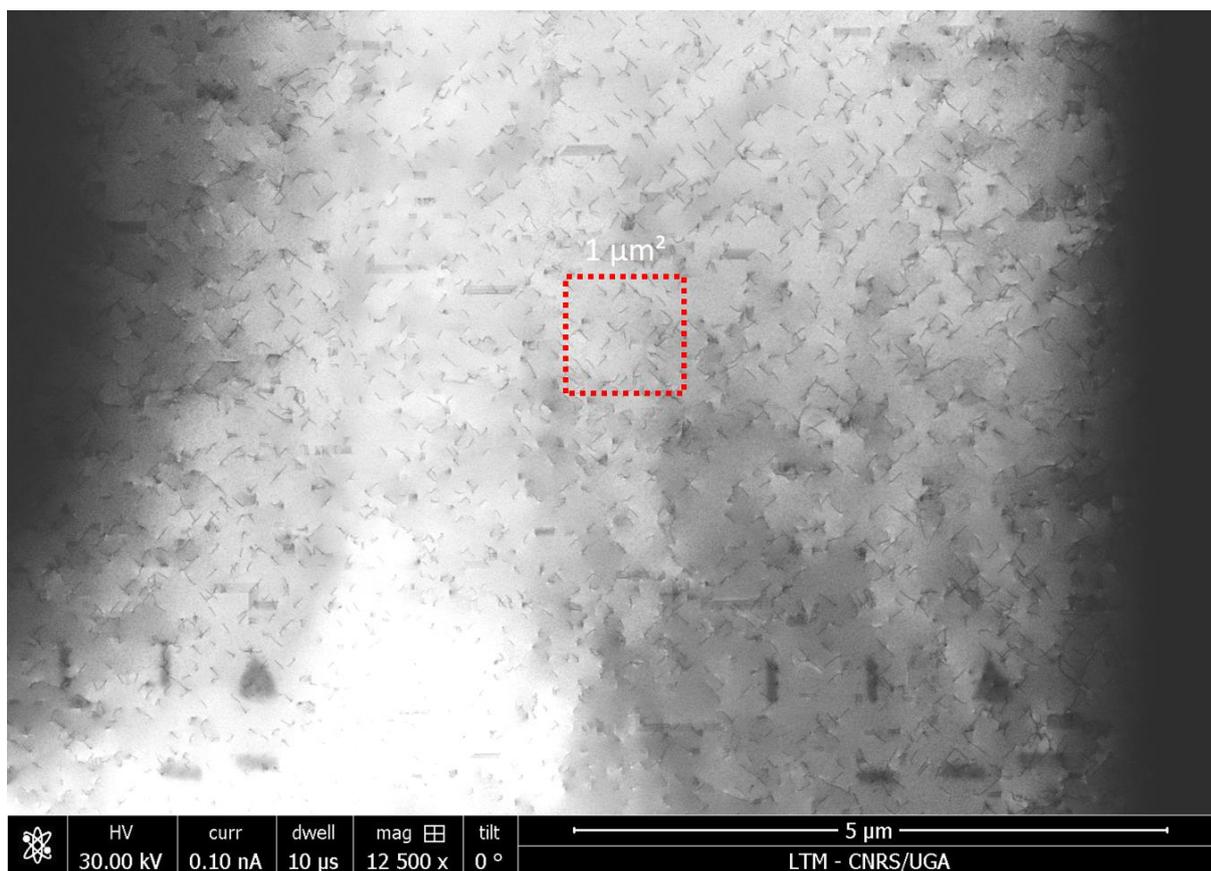


Figure 31 : Image STEM en vue du dessus des défauts émergents contenus dans une croissance III-As sur Si avec 400 nm de buffer de GaAs. En rouge est dessinée une zone de  $1\mu\text{m}^2$  pour visualiser le nombre de défauts qu'elle contient.

Par conséquent à l'échelle d'un défaut, l'information obtenue est moyennée et devient alors peu représentative des éventuelles modifications locales physique et chimique. C'est la raison pour laquelle l'utilisation de techniques localisées et résolues spatialement à l'échelle nanométrique devient de plus en plus recherchée. Les techniques résolues à l'échelle nanométrique les plus utilisés sont :

- L'AFM
- La cathodoluminescence
- Le (S)TEM
- La sonde atomique

Comme l'obtention des différents paramètres permettant la caractérisation d'un puits quantique nécessite d'utiliser plusieurs équipements. Il faut par conséquent corrélérer spatialement toutes ces données. Les techniques corrélées sont actuellement fortement demandées et développées. Parmi elles, on a le TERS (AFM-Raman), l'AFM-ToF-SIMS, la STEM-CL<sup>5</sup> [49] ou le STEM-EDX. La technique STEM-CL est particulièrement intéressante car elle propose à la fois des informations sur les propriétés

<sup>5</sup> <http://www.gatan.com/cathodoluminescence-insulators-metals-and-plasmonics>

optiques et morphologiques. Alors que la technique STEM-EDX permet d'obtenir des informations sur les variations de concentration et la morphologie. L'avantage de ces deux techniques est qu'elles permettent avec une même sonde des mesures simultanées sur la même zone. Leur utilisation requière une lame mince. L'inconvénient majeur lors de la préparation d'une lame mince est que la zone étudiée sera une zone quelconque sur l'échantillon. C'est pourquoi pour élargir les possibilités de corrélations spatiales à l'échelle nanométrique, on cherche à corréler les informations d'un échantillon massif avec celle d'une lame mince. Ceci nécessite toutefois des techniques de repérage afin d'établir une corrélation.

#### **1.4. Conclusion.**

Le besoin d'hybrider du III-As sur silicium est indéniable. Actuellement les industrielles exploitent principalement le collage ou le flip-chips qui utilisent des croissances III-V sur substrat III-V pour l'intégrer ensuite sur un substrat Si. Toutefois ces techniques restent chères, longues et n'exploitent pas la totalité du substrat Si. L'hétéroépitaxie III-V sur Si permettrait de pallier ces limitations mais l'état cristallin des couches épitaxiées (défauts structuraux et parois d'antiphase) réduisent grandement le rendement optique. En effet, les défauts induits par une croissance directe substrat Si modifient physiquement et chimiquement les couches III-As épitaxiées par des variations d'épaisseur, de concentration ou de déformation. Afin d'étudier ces paramètres qui influencent les propriétés électroniques d'un puits quantique d'InGaAs épitaxié sur substrat Si, nous nous sommes intéressés à la corrélation spatiale de deux techniques résolues à l'échelle nanométrique : la cathodoluminescence sur échantillon massif et l'imagerie (S)TEM sur lame mince. En effet, la cathodoluminescence (CL) a été choisie afin d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques du puits quantiques. Grâce à l'étude CL sur matériaux massif, il est possible de repérer une zone intéressante (localisée). Alors que l'imagerie (S)TEM a été choisie pour avoir des informations structurales. Nous avons cherché dans la suite de ce travail à corréler spatialement le comportement des porteurs d'un puits quantique avec ses propriétés physico-chimiques de puits quantiques d'InGaAs entre des barrières d'AlAs (ou d'AlGaAs) sur buffer GaAs crû sur substrat Si 300 mm.

## Chapitre II

### Méthodes de caractérisation des propriétés électroniques et structurales.

#### II.1. Cathodoluminescence en massif.

##### II.1.1. Emission par cathodoluminescence.

La cathodoluminescence désigne l'émission de photons issus d'un matériau soumis à un bombardement d'électrons. Elle est mise à profit dans les écrans cathodiques qui ont révolutionné l'industrie de l'audiovisuel. Elle est également utilisée comme technique de caractérisation des propriétés optiques et électroniques de semi-conducteurs à l'échelle nanométrique [50]. L'équipement de CL est composé d'un SEM couplé à un spectromètre optique.

Le principe de l'équipement CL est de pouvoir réaliser de l'imagerie SEM tout en utilisant le faisceau d'électrons pour exciter le matériau. L'utilisation d'un faisceau focalisé d'électrons (contrairement à la photoluminescence) permet de bénéficier d'une technique de caractérisation résolue à l'échelle nanométrique. La résolution spatiale de la CL est déterminée par le volume d'émission de photons (dépendant du matériau et des paramètres d'utilisation).

L'excitation par faisceau d'électrons induit différents types de processus d'interaction électron-matière (cf. Figure 32). Les interactions élastiques avec les noyaux donnent lieu à des électrons rétrodiffusés d'énergie comparables à celles des électrons incidents. Les interactions inélastiques donnent lieu à des émissions photon RX et visible et à des électrons de faible énergie (électron secondaire et Auger).

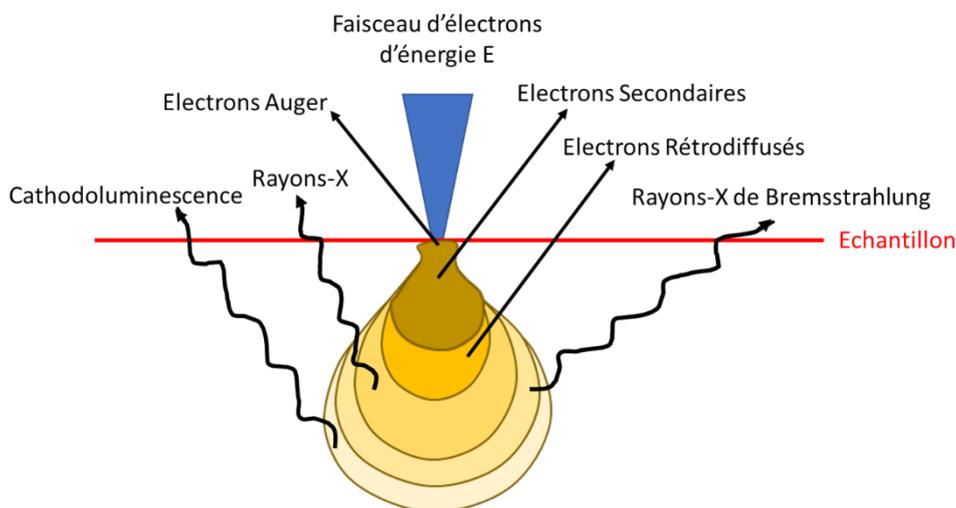


Figure 32 : Différents types d'émission suivant la profondeur du volume d'interaction des électrons dans un matériau semi-conducteur.

La distribution spatiale des trajectoires des électrons (volume d'interaction dit « poire d'interaction ») correspond à la pénétration du faisceau incident (fonction de perte d'énergie) et est le résultat des interactions inélastiques et élastiques dans l'échantillon. L'étendue spatiale de la poire d'interaction dépend de l'énergie du faisceau incident et du matériau. Elle peut être calculée par simulation Monte-Carlo à l'aide, par exemple, du logiciel Casino<sup>6</sup>. La simulation de la poire d'interaction de l'empilement correspondant à un échantillon (cf. Figure 33), permet de déterminer, que pour exciter le puits de nos échantillons, l'énergie optimale est de 5 keV. Ceci correspond à une poire d'interaction de diamètre ~ 200 nm, sachant que les  $\frac{3}{4}$  des interactions sont concentrées dans un diamètre de ~ 40 nm.

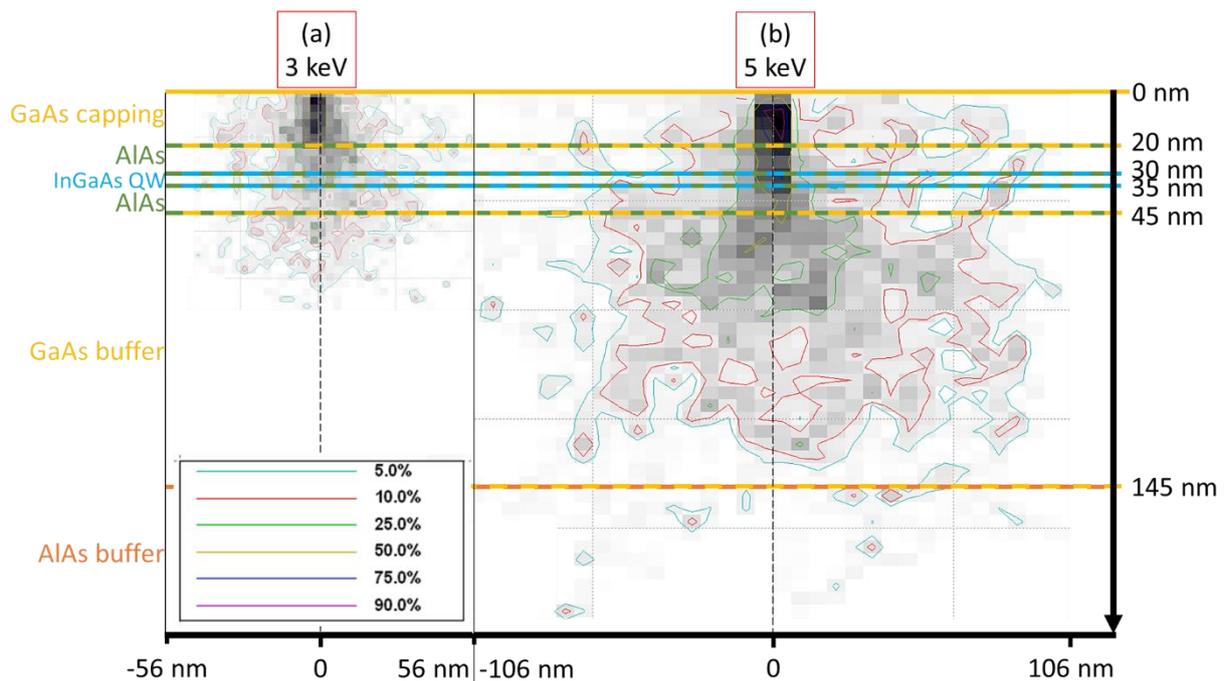


Figure 33 : Simulation sous Casino du volume d'interaction pour l'empilement d'un échantillon avec l'énergie du faisceau électronique à (a) 3 keV et (b) 5 keV.

Dans le cas de matériaux semi-conducteurs, lorsque le faisceau d'électron atteint un atome, les électrons cèdent leur énergie à un électron de la bande de valence. L'électron excité passe dans la bande de conduction, laissant derrière lui un trou. Ces porteurs, dits minoritaires, sont caractérisés par une durée de vie ou par une longueur de diffusion. La recombinaison des électrons dans la bande de conduction avec des trous de la bande de valence donne lieu à l'émission de photons (Figure 32). Donc l'émission de CL a lieu dans un volume qui peut être assez important autour du lieu d'impact du faisceau électronique. Ce volume résulte de la poire d'interaction et de la longueur de diffusion des porteurs. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires est ~ 1  $\mu\text{m}$  dans un puits d' $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$  entre des barrières d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [51]. Cependant, pour une croissance 2D de III-V sur substrat Si nous avons une densité de l'ordre de 7 défauts/ $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à une distance de ~ 140 nm entre deux défauts. De ce fait la longueur de diffusion est inférieure au diamètre de la poire d'interaction pour un

<sup>6</sup> <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>

échantillon avec une grande densité de défauts. Par conséquent, la résolution des mesures CL est principalement limitée par la poire d'interaction.

### II.1.2. Instrumentation et Conditions expérimentales.

Dans cette étude, nous avons utilisé un équipement CL model Rosa d'Attolight<sup>7</sup> combinant un SEM et un spectromètre optique.

La source du SEM est un canon à électron à émission de champs (FEG). La tension du faisceau électronique peut être fixée entre 3 keV et 10 keV pour une taille de sonde inférieure à 3 nm. Le courant de sonde peut être modulé entre la centaine de pA et la centaine de nA grâce aux deux lentilles électromagnétiques et à l'ouverture variable (de 25 à 100  $\mu\text{m}$ ) qui composent la colonne du microscope électronique.

L'équipement d'Attolight possède un microscope optique monté le long de l'axe du microscope électronique pour une collection des photons (cf. Figure 34). De ce fait la collection optique plus efficace et plus stable. Le microscope optique est de type Cassegrain. Il est composé d'un large miroir de collection concave et d'un petit miroir convexe placés dans l'axe de la colonne électronique. Le champ de vue de ce microscope optique est de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ .

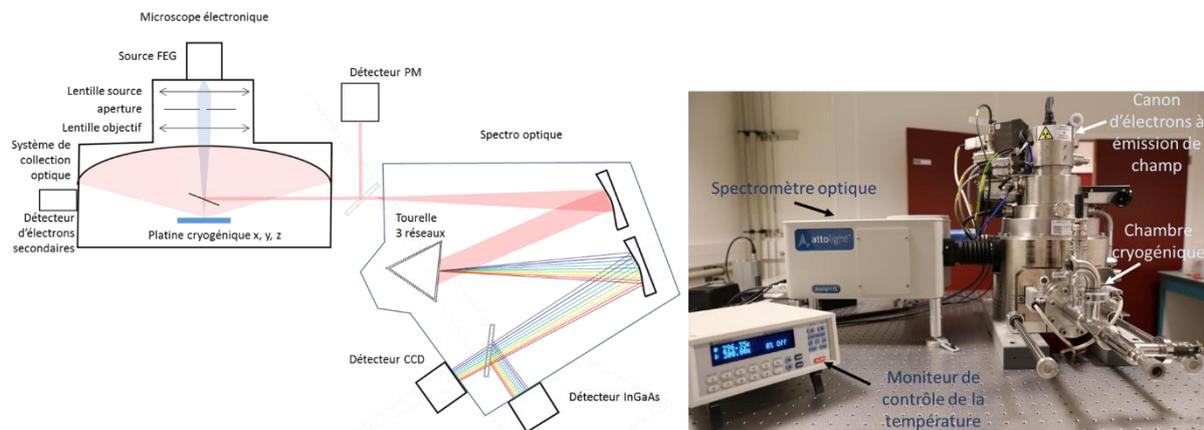


Figure 34 : Schéma simplifié et image de la cathodoluminescence par l'équipementier Attolight.

Le signal optique extrait du SEM est analysé par un spectrophotomètre de 320 mm de focale équipé d'un réseau de 150 lignes/mm blazé à 500 nm et détecté par une caméra CCD (charge coupled device : Récepteurs à transferts de charge) dans la gamme spectrale  $300 \text{ nm} < \lambda < 1200 \text{ nm}$  (ou un détecteur InGaAs pour l'infra-rouge).

Le porte échantillon est un cryostat qui permet de travailler à des températures comprises entre 5 et 350 K.

<sup>7</sup> [https://attolight.com/wp-content/uploads/2017/09/Attolight\\_DataSheet\\_Rosa\\_Final2017.pdf](https://attolight.com/wp-content/uploads/2017/09/Attolight_DataSheet_Rosa_Final2017.pdf)

On a choisi de travailler à basse température ( $T \approx 10$  K) pour détecter les transitions excitoniques, qui deviennent plus probables quand l'agitation thermique est diminuée, et pour réduire le taux de recombinaison non-radiatives.

### II.1.3. Traitement et Simulation des propriétés électroniques.

L'avantage majeur de la CL est l'acquisition par balayage sur l'échantillon avec le faisceau d'électron pour obtenir une cartographie hyperspectrale. Cela signifie que pour chaque pixel de coordonnée X et Y d'une image CL (Figure 35 (a)), on aura un spectre de CL.

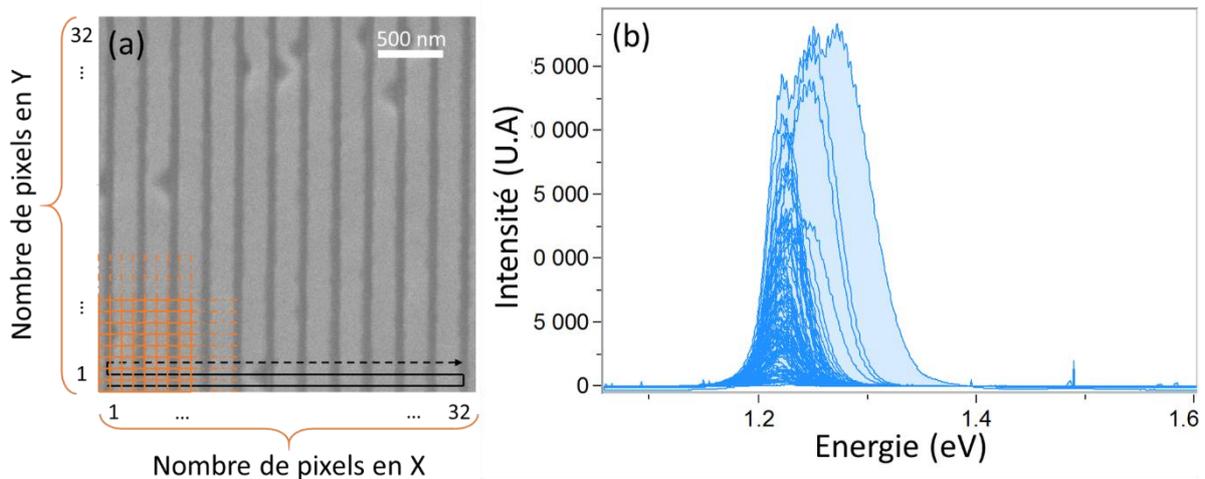


Figure 35 : (a) Image acquise avec le SEM de la CL, le faisceau électronique balaie la surface pour acquérir un spectre CL par pixel. (b) Superposition des spectres totaux de CL correspondant à l'acquisition faite sur la zone imagée (a).

Le traitement des données de CL est effectué avec le logiciel LabSpec 6<sup>8</sup> de *HORIBA Scientific*. Il permet d'interpréter les données des cartographies CL de différentes manières. L'approche la plus simple consiste à l'aide d'une fenêtre d'intégration (Figure 36 (a)) de visualiser rapidement une cartographie hyperspectrale en intensité (Figure 36 (b)). Le logiciel permet aussi des interprétations plus complexes en ajustant différentes composantes du spectre par des fonctions gaussiennes afin d'obtenir pour chaque contribution une cartographie de l'intensité, de la position en énergie (ou longueur d'onde) et/ou de la largeur à mi-hauteur (FWHM).

<sup>8</sup> <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/software/>

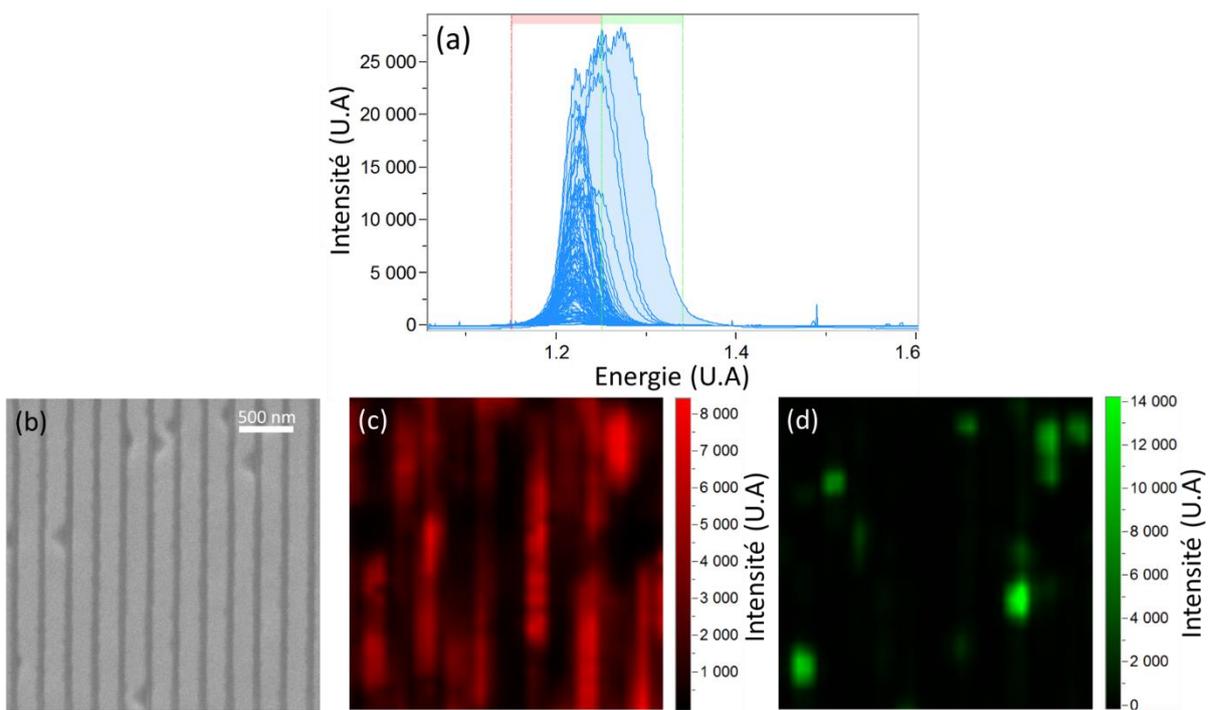


Figure 36 : (a) Spectres CL totaux avec la fenêtre d'intégration rouge allant de 1,15 eV à 1,25 eV et la verte allant de 1,25 eV à 1,33 eV. Ils correspondent à l'acquisition faite sur la zone (b) de l'image SEM-CL. (c) et (d) Cartographies CL en intensité correspondant à la fenêtre d'intégration rouge et verte réciproquement.

Pour obtenir un ajustement le plus correcte possible, il faut déterminer le nombre de composantes (pics) et chacun de leurs paramètres tels que :

- la forme de chaque contribution, dans notre cas nous n'utiliserons que des gaussiennes,
- la position initiale du pic  $p$  [eV] et sa plage de décalage autorisée ( $\Delta p$ ),
- sa largeur à mi-hauteur  $w$  (FWHM) initiale et sa variation minimale-maximale autorisée.

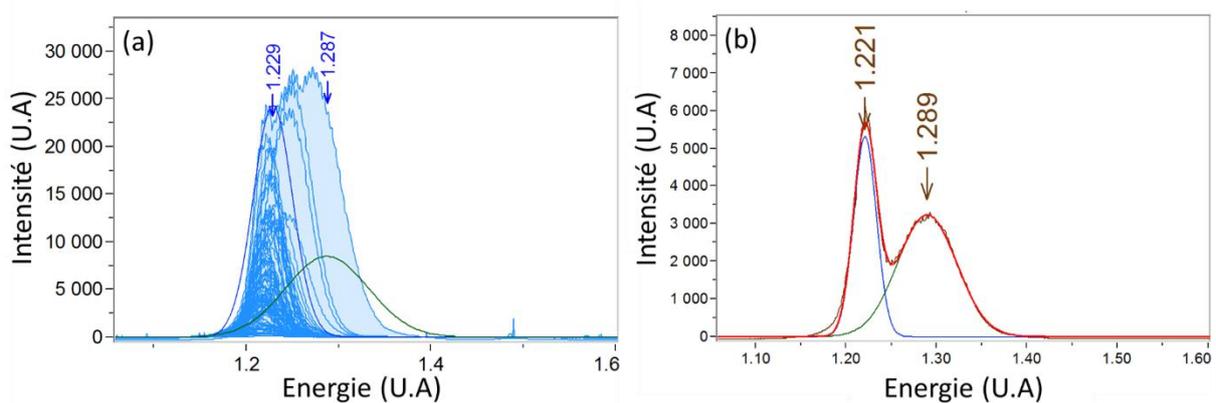


Figure 37 : (a) Spectres totaux de CL avec deux gaussiennes définies à 1,229 eV et 1,287 eV. (b) Exemple de spectre avec l'ajustement par les deux gaussiennes définies en (a).

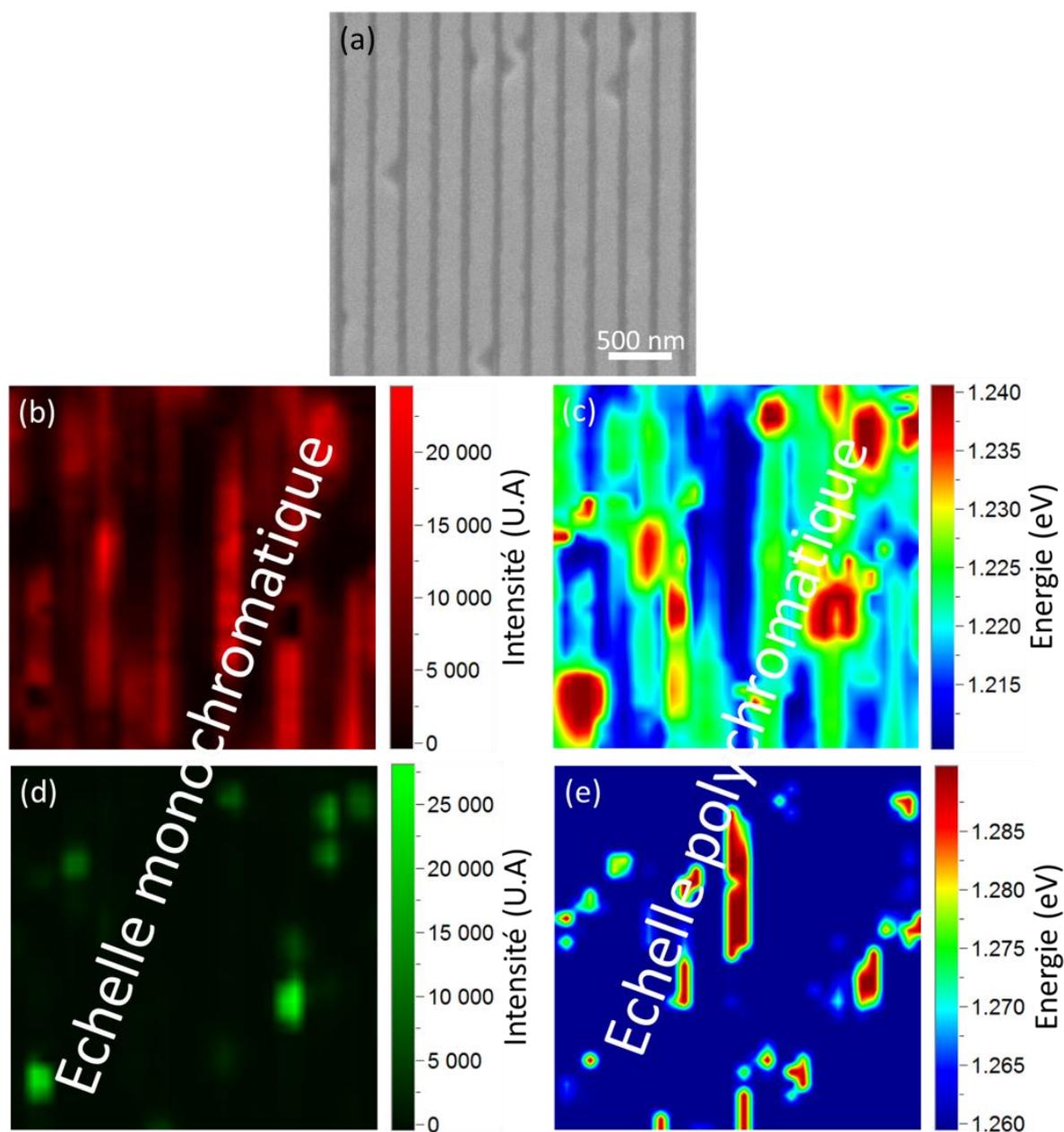


Figure 38 : (a) Image SEM de la zone étudiée par CL. (b) et (c) Cartographies CL en intensité et en énergie respectivement de la gaussienne définie sur la Figure 37 (a) à 1,229 eV. (d) et (e) Cartographies CL en intensité et en énergie respectivement de la gaussienne définie sur la Figure 37 (a) à 1,287 eV.

Les paramètres, une fois spécifiés pour l'ajustement (cf. Figure 37), sont appliqués à l'ensemble des spectres de CL permettant ainsi d'obtenir des cartographies en position, en intensité et en FWHM de chacune des contributions (cf. Figure 38). Elles nous permettent de visualiser la répartition et les variations spatiales des paramètres énoncés précédemment. La position en énergie d'une émission est caractéristique de ses propriétés électroniques. Pour rappel dans notre cas d'étude, l'émetteur optique est d'un puits quantique d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  entre des barrières d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sur buffer de GaAs cru sur substrat Si.

Tableau 10 : Paramètres NextNano à définir pour simuler des propriétés électroniques.

Paramètre de NextNano	Symbole	Méthode de détermination
Composition chimique du puits	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	Composition nominale
Épaisseur du puits	$l_{QW}$	Mesurée par image STEM
Composition chimique des barrières	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	Composition nominale
Épaisseur des barrières	$l_{Barrière}$	Mesurée par image STEM
Composition chimique du buffer	GaAs	Composition nominale
Déformation	biaxiale	Hypothèse
Température du système	(par défaut) $T = 0 \text{ K}$	Température étude CL

Le logiciel NextNano<sup>9</sup> est utilisé pour simuler les propriétés électroniques d'un puits quantique. Il faut toutefois initialiser plusieurs paramètres (cf. Tableau 10). Pour alimenter le modèle avant toute simulation, les épaisseurs des couches épitaxiées sont mesurées par STEM sur une lame mince. La composition de la couche tampon, des barrières et du puits sont celles visées. On ajuste la concentration d'indium (x) afin d'obtenir avec NextNano la même énergie d'émission que celle obtenue en CL. La quantité d'indium (x) visée durant la croissance diffère de la quantité effective et l'état de déformation peut être affecté. On utilise donc NextNano comme moyen de quantification de la concentration du puits en indium. Avec ces données, NextNano simule les énergies associées aux transitions HH et LH pour  $n = 1, 2$  et  $3$  (niveaux d'énergie quantique).

Pour vérifier la précision des résultats de quantification d'In à l'aide de la comparaison entre les énergies CL et simulées, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par XRD (diffraction des rayons X). Un échantillon composé d'un puits d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de 15 nm entre deux barrières d'AlAs en déformation biaxiale sur un buffer de GaAs de 100 nm épitaxié sur un substrat GaAs (Figure 39). La croissance étant sur substrat GaAs, les couches III-V épitaxiées sont plus homogènes (peu de défauts et de variations de déformation). C'est la raison pour laquelle cet échantillon est utilisé comme échantillon de référence tout au long de l'étude.

<sup>9</sup> <http://www.nextnano.de/index.php>

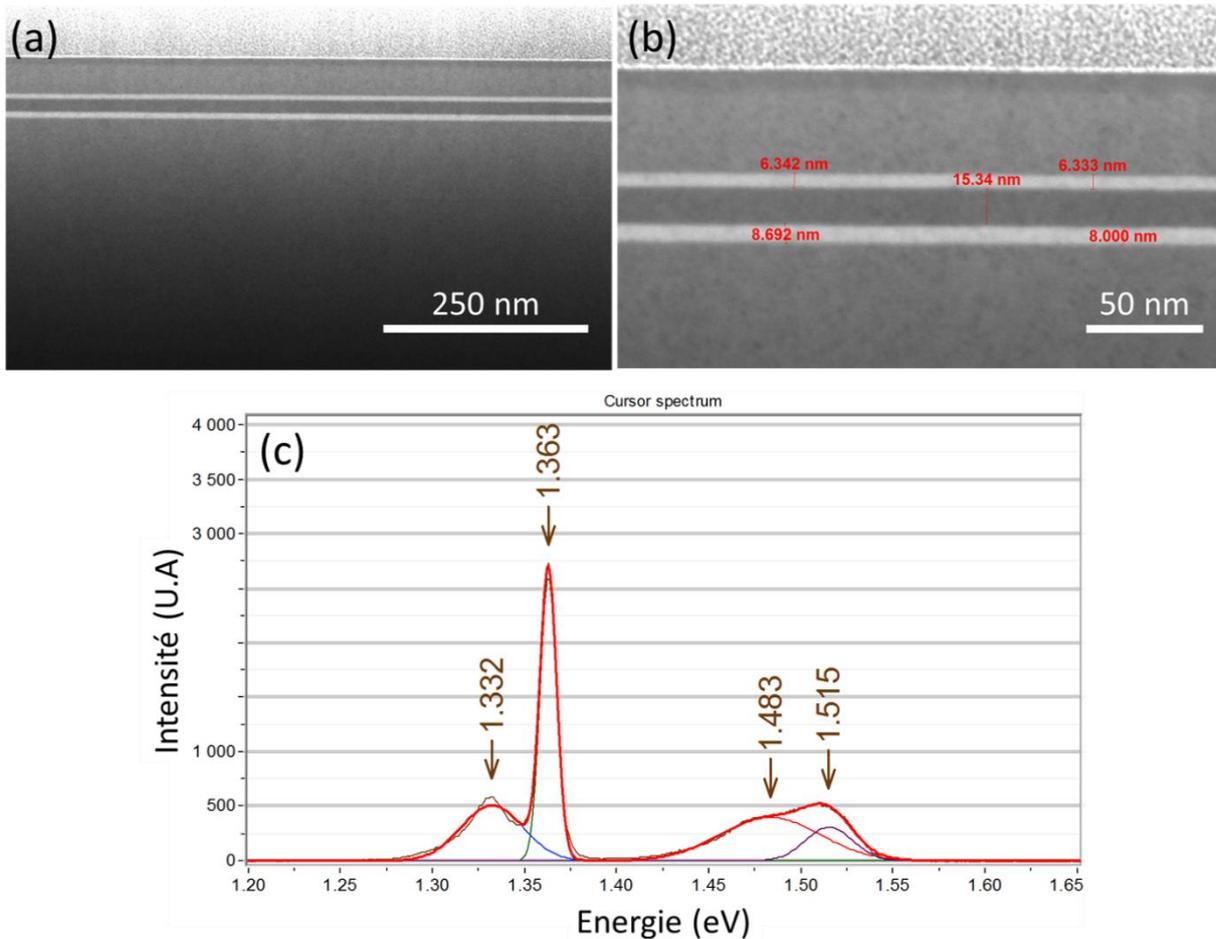


Figure 39 : (a) Image STEM à 30 keV en vue transverse de l'échantillon référence contenant un puits d'InGaAs entre des barrières d'AlAs épitaxié sur buffer de GaAs sur substrat GaAs et (b) zoom sur le puits d'InGaAs avec mesure d'épaisseurs. (c) Spectre CL avec ajustement par quatre gaussiennes ( $T = 0\text{ K}$ ) à 5 keV.

L'étude CL à basse température a permis de déterminer l'énergie d'émission des excitons libres du puits FX = 1,363 eV et liés BX = 1,332 eV (spectre visible Figure 39 (c)). On observe également l'émission excitonique du GaAs buffer/capping/substrat libre FX à 1,515 eV et lié BX à 1,483 eV. Les émissions liées sont probablement induites par la présence d'impuretés incorporées durant la croissance par MOCVD. Nous avons ensuite simulé la réponse du puits déformé biaxialement avec les dimensions correspondant aux mesures STEM et avec différentes concentrations d'indium (cf. Tableau 11). Nous avons constaté que pour obtenir une énergie d'émissions de 1,363 eV il fallait un puits contenant 14% d'indium. Cette quantité est comparée à celle mesurée par XRD (In = 14,5%) en tenant compte de la déformation biaxiale du puits sur un buffer de GaAs relaxé. Les résultats entre les deux techniques (mesure locale et moyennée) sont cohérents. Ce qui valide la méthode de quantification d'indium et de déformation par simulation de l'énergie CL avec NextNano.

Tableau 11 : Simulation du gap et de l'émission FX associée (avec l'énergie de liaison de l'exciton  $E^X = 13 \text{ meV}$  [52]) en fonction de la quantité d'indium (x).

In (x)	Eg [eV]	FX [eV]
0,130	1,389	1,376
0,135	1,384	1,371
<b>0,140</b>	<b>1,378</b>	<b>1,365</b>
0,145	1,373	1,360
0,150	1,367	1,354

En ce qui concerne la précision par simulation, on se limitera à une quantification en indium (x) à 0,01 (soit 1%). En effet, l'incertitude sur l'énergie de liaison de l'exciton  $E^X$  ne nous permet pas d'être aussi précis que le résultat XRD (indium (x) de l'ordre de 0,005 soit 0,5%).  $E^X$  varie en fonction de la composition du puits et de son épaisseur, ainsi que de la composition des barrières [20].

Comme énoncé précédemment, les données morphologiques du puits quantique sont obtenues via un prélèvement par FIB/SEM (microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisés) pour réaliser des lames minces. Elles sont ensuite étudiées par STEM (microscopie électronique à balayage par transmission).

## II.2. Etudes morphologiques par microscopie électronique en transmission sur lame mince.

Le premier microscope électronique à transmission (TEM) a été conçu par Knoll and Ruska [53] dans les années 1930. Suivi du premier microscope électronique à balayage à transmission (STEM) inventé en 1938 par Baron Manfred von Ardenne. C'est qu'en 1942 que Zworykin a montré que les électrons secondaires pouvaient donner la topographie d'un échantillon et crée le microscope électronique à balayage (SEM) [53],[54]. De nos jours la microscopie électronique s'est largement répandue. Elle est devenue un moyen incontournable de caractérisation des matériaux. De nombreuses techniques d'analyses complémentaires se sont développées au fil des années tels que : le STEM-EDX (STEM-spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) ; la mesure de déformation par précession ; l'holographie ; l'EELS (spectrométrie de perte d'énergie des électrons) ; ...

### II.2.1. Technique STEM à 30 keV.

L'équipement FIB/SEM Helios Nanolab450s<sup>10</sup> est composé d'une source SEM de type FEG et d'une source FIB d'ions  $\text{Ga}^+$  (cf. Figure 40). Le FIB/SEM est utilisé pour prélever et préparer des lames minces (épaisseur < 100 nm). Ces lames sont principalement utilisées pour des études (S)TEM typiquement à 200 keV. Le TEM est une technique ex situ. Le FIB/SEM Helios est équipé d'un détecteur STEM externe permettant de faire de l'imagerie en utilisant le faisceau du SEM à 30 kV correspondant

<sup>10</sup> <http://www.nanolabtechnologies.com/helios-nanolab-450s-fei>

à la plus forte tension disponible. De ce fait, un contrôle rapide et in situ des couches épitaxiées après préparation d'une lame mince permet un réel gain de temps.

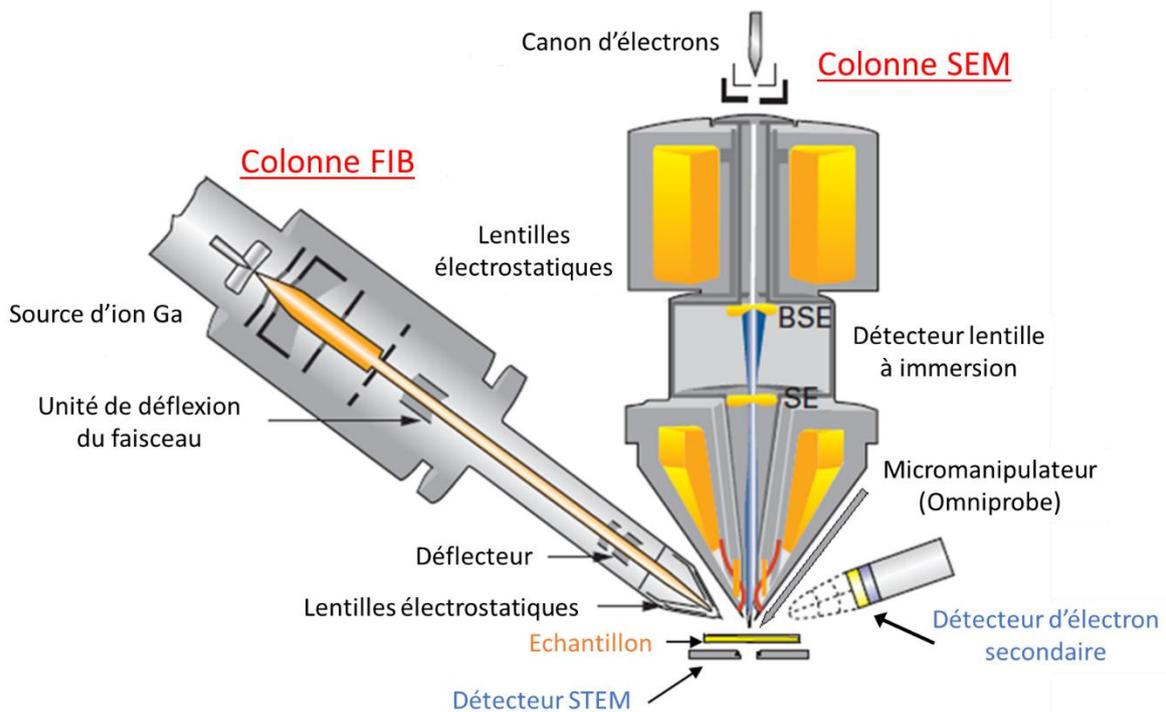


Figure 40 : Représentation schématique du FIB/SEM.

Le détecteur STEM de l'Helios est composé d'un détecteur dans l'axe en champ clair (BF) et de plusieurs détecteurs annulaires en champ sombre (ADF) (cf. Figure 41).

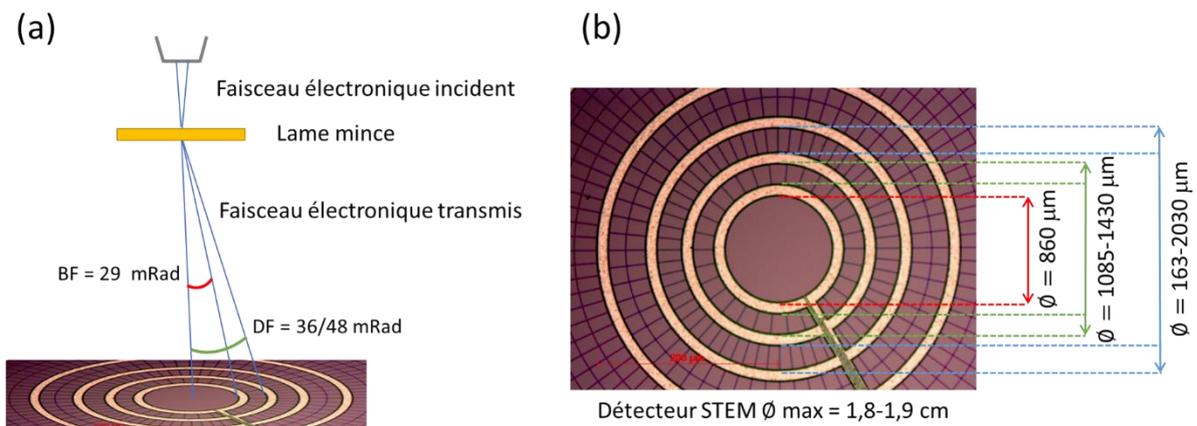


Figure 41 : (a) Principe du STEM et (b) vue planaire des différents détecteurs STEM.

Le contraste dépendra du détecteur choisi. Ainsi, la BF permet d'imager les éléments légers et la DF les éléments lourds. La résolution du détecteur STEM utilisé est de l'ordre de  $1 \text{ nm}$ , ce qui permet d'avoir des images de bonne résolution pour visualiser les couches, leurs épaisseurs et la position des défauts (Figure 42).

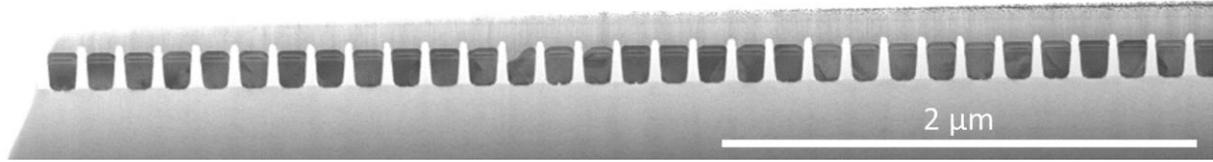


Figure 42 : Image STEM à 30 keV en BF d'une croissance III/V sur substrat Si patterné par des lignes d'oxydes.

Le STEM à 30 keV offre au mieux une résolution nanométrique limitée par la taille du faisceau d'électrons. Une résolution à l'échelle atomique, ou de la périodicité du cristal, peut-être également nécessaire pour visualisation des défauts et des interfaces. Afin d'obtenir une résolution compatible avec l'échelle atomique, des images TEM seront réalisées dans le cadre d'étude complémentaire.

## II.2.2. Technique (S)TEM à 200 keV.

### II.2.2.1. Images TEM et HR-STEM.

La limite de résolution d'un microscope optique est  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  pour  $\lambda = 500 \text{ nm}$ . Pour dépasser cette limite, les photons ont laissé place aux électrons. En effet, quand l'électron est accéléré par une différence de potentiel, sa longueur d'onde se réduit. C'est sur ce principe que repose la microscopie électronique à transmission. Pour cela un faisceau d'électrons accélérés de quelques keV est utilisé pour traverser une lame mince d'épaisseur typiquement inférieure à 100 nm. Après interaction avec l'échantillon, les électrons transmis sont collectés pour former une image de résolution atomique.

En prenant en compte les effets relativistes, la longueur d'onde  $\lambda$  possède l'expression :

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0E_c \left(1 + \frac{E_c}{2m_0c^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (42)$$

Avec  $h$  la constante de Planck,  $m_0$  la masse de l'électron au repos et  $E_c$  l'énergie cinétique.

Ainsi en travaillant à une énergie d'accélération de 200 keV, on obtient une longueur d'onde  $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$  nettement plus petit que le diamètre d'un atome.

La résolution spatiale théorique d'une image TEM pour une ouverture circulaire est définie par le critère de Rayleigh [54]:

$$\delta = \frac{1,22 \lambda}{\alpha} \quad (43)$$

Avec  $\delta$  la résolution spatiale,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\alpha$  l'angle d'ouverture du faisceau.

Cette résolution théorique n'est pas atteinte car les différents éléments qui composent le TEM créent des aberrations inhérentes ce qui dégrade la résolution. La correction des aberrations sphérique et chromatique a permis de l'améliorer (résolution sub Å). Le principe du TEM est schématisé ci-dessous Figure 43 :

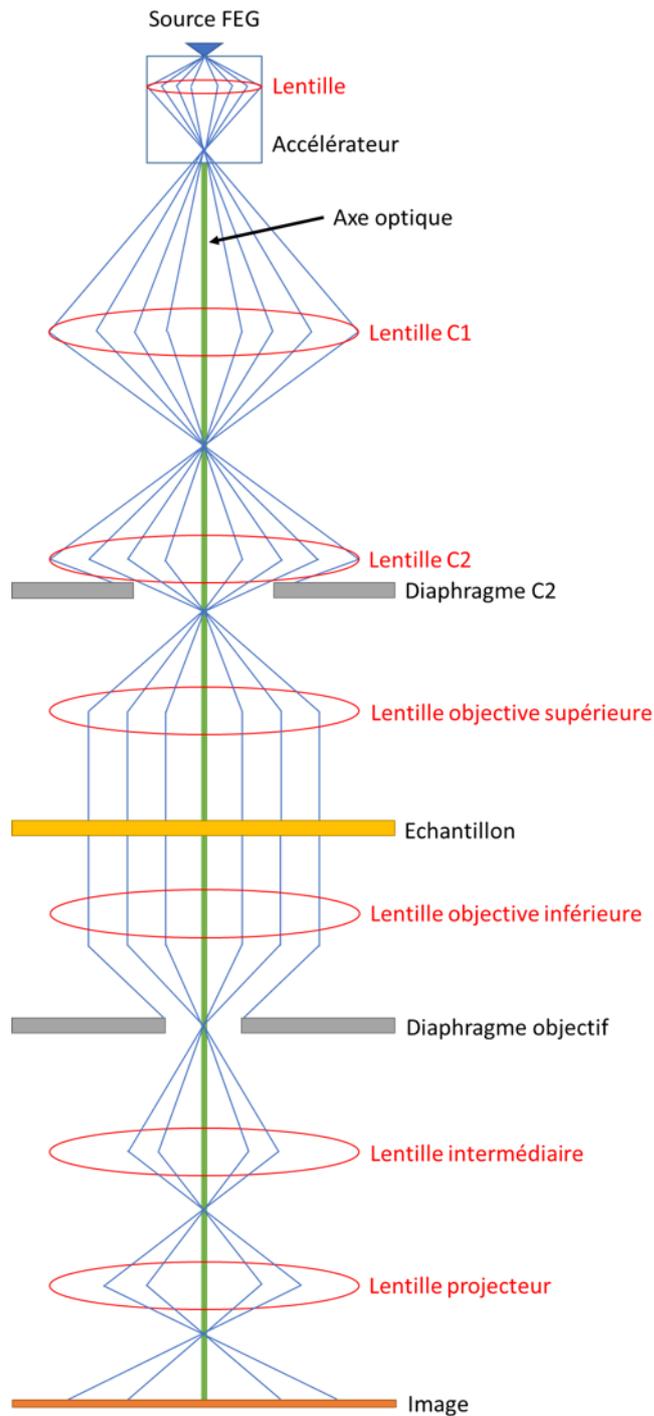


Figure 43 : Principe simplifié du TEM (mode faisceau parallèle).

Les électrons sont collimatés sous forme d'un faisceau parallèle qui interagit avec l'échantillon en le traversant. L'image TEM est obtenue par une projection sur le plan image des différents faisceaux diffractés. Cette image est visualisée sur un écran fluorescent ou acquise par une caméra CCD Gatan (exemple d'image TEM voir Figure 44). Les images TEM sont formées par un contraste masse-épaisseur ou un contraste de diffraction [55]. Pour un contraste masse-épaisseur, les régions de l'échantillon qui présentent une masse ou une épaisseur plus faibles diffusent peu les électrons hors de l'axe optique, ce qui apparaît plus clair sur l'image. Alors que les régions de l'échantillon qui présentent une masse ou une épaisseur plus élevées diffusent davantage les électrons hors de l'axe optique, ce qui apparaît plus sombre. Pour un contraste de diffraction, les régions cristallines diffractent les électrons hors de l'axe optique ce qui apparaît en sombre contrairement aux régions amorphes qui ne diffractent pas et apparaît alors en clair.

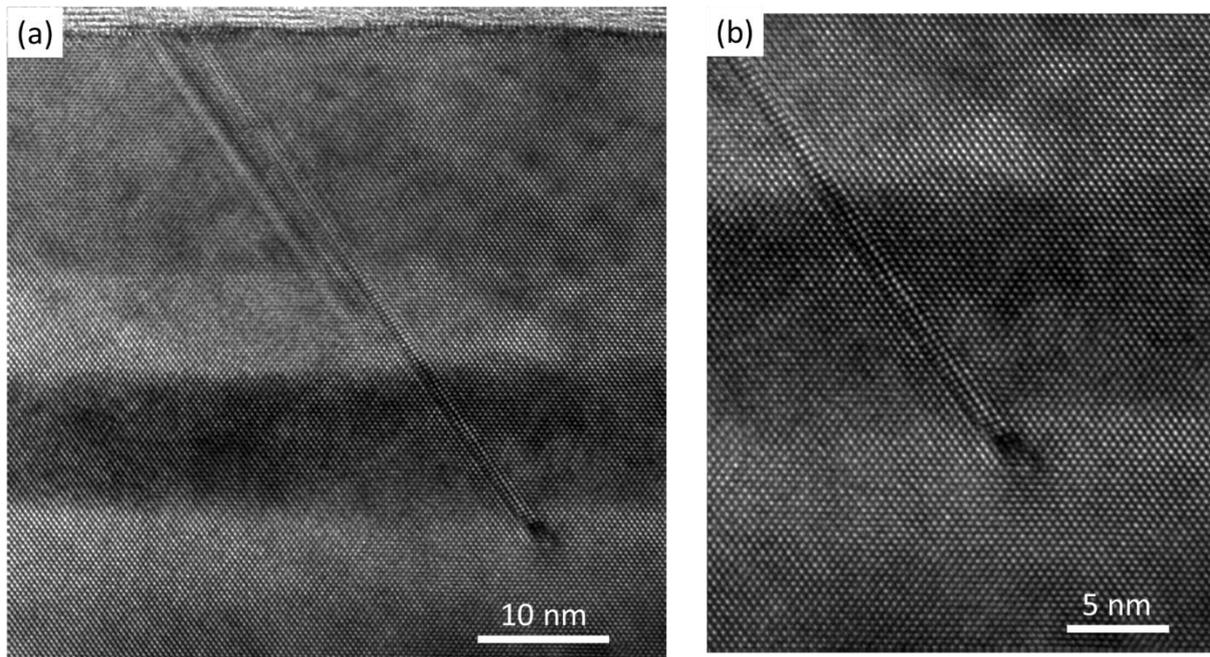


Figure 44 : (a) Image TEM (Tecnai) d'un défaut dans une croissance de III-V. (b) Zoom avec visualisation de la périodicité du cristal.

Le TEM dispose d'un mode particulier qui permet de travailler en faisceau convergent avec un mode de balayage pour faire du STEM [54]. Le principe du STEM est schématisé ci-dessous Figure 45 :

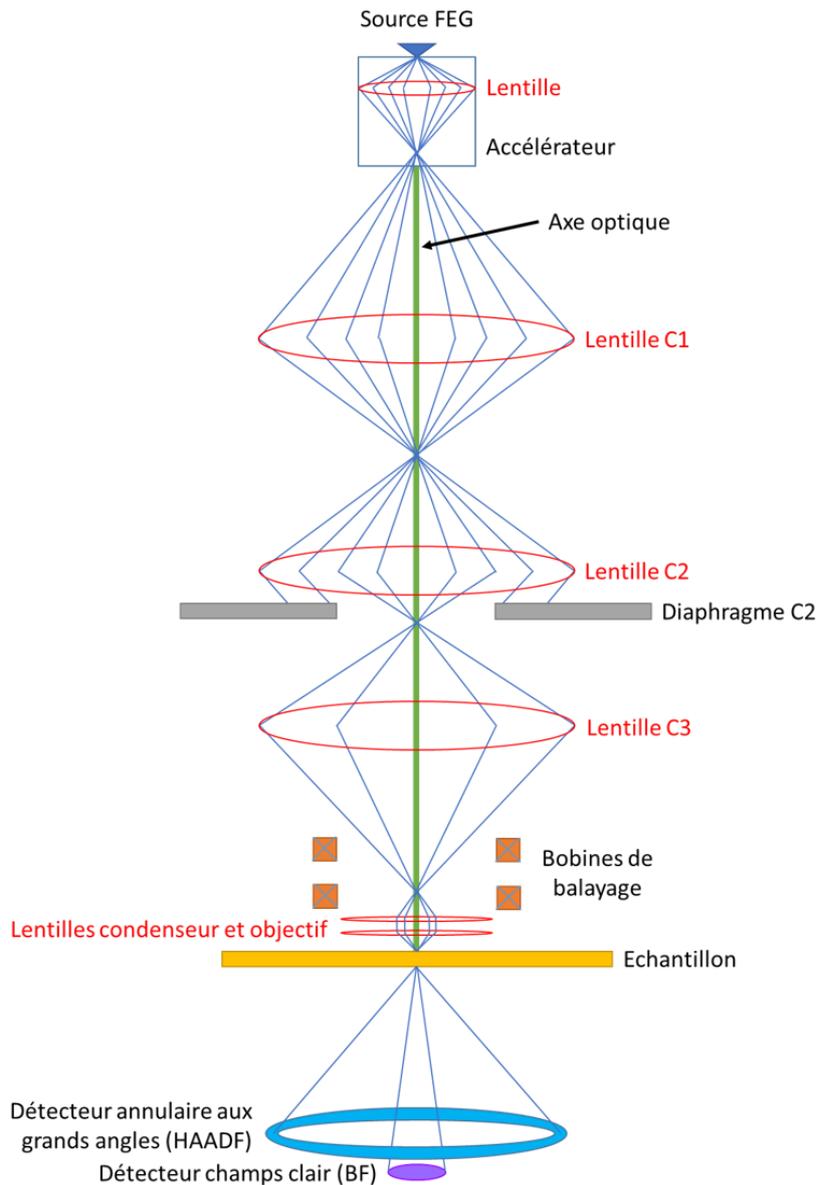


Figure 45 : Principe simplifié du STEM (mode faisceau convergent).

En mode STEM le faisceau est focalisé, à l'aide de lentilles condenseur et objectif, en une nano sonde. Cette sonde balaie alors la surface de l'échantillon. Le balayage du faisceau électronique est contrôlé par des bobines. Elles sont disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe optique du faisceau. L'application de courants synchronisés permet le balayage du faisceau d'électrons.

Le STEM permet d'observer des échantillons plus épais qu'en TEM. Cela est dû au fait que c'est une méthode d'imagerie directe et que sa profondeur de focalisation est plus faible ce qui limite les aberrations chromatiques par rapport au TEM.

Le contraste en STEM dépend de l'angle de collection du signal. Trois types de détecteurs sont possibles :

- BF (Bright-field) : pour des électrons non diffusés ou diffusés à de très petits angles (diffusion cohérente),
- ADF (Annular Dark-field) : pour les électrons diffusés à de petits angles donc sensibles à des effets de diffraction,
- HAADF (High-angle annular dark-field) : pour des électrons diffusés quasi-élastiquement à grands angles (diffusion incohérente). Les images HR-STEM (STEM haute résolution) sont sensibles au Z contraste qui dépend du nombre d'électrons associés à l'atome diffusant. Le détecteur HAADF sera privilégié car le nombre d'électrons diffusés à grands angles dépend fortement du numéro atomique. Ces images HR STEM permettent d'obtenir une information qualitative sur la composition chimique.

Dans la suite de ce travail, deux TEMs ont été utilisés le FEI Tecnai et le FEI Titan Themis à une tension d'accélération de 200 kV. De nouvelles méthodes de caractérisations sont associées au mode STEM. Notamment la méthode N-PED (Nanobeam precession electron diffraction) qui consiste à mesurer la déformation d'un matériau et la méthode GPA (Geometrical phase analysis) qui consiste en une analyse de Fourier d'une image à haute résolution.

#### **II.2.2.2. Mesures de déformation.**

Dans ce chapitre nous détaillerons deux techniques de mesure de déformations sur des lames minces basées sur le mode STEM.

##### **II.2.2.2.1. Diffraction des électrons par précession d'un faisceau nanométrique (N-PED).**

En 2005, l'utilisation en TEM du faisceau pour mesurer la déformation du cristal sur une lame mince à partir de clichés de diffraction est démontrée [56],[57]. Cette méthode est appelée NBED (diffraction des électrons d'un faisceau nanométrique) utilise un faisceau quasi parallèle ayant une taille de sonde de ~ 5-6 nm pour un microscope conventionnel (cf. Figure 46 (a)). Cependant, pour gagner en résolution d'après le critère de Rayleigh équation ( 43 ), il faut augmenter  $\alpha$  (angle d'ouverture du faisceau). Pour cela, il faut utiliser un faisceau convergent [58],[59],[60]. L'utilisation d'un faisceau plus convergent diminue la taille de sonde et améliore donc la résolution spatiale mais tend à augmenter la taille des taches de diffraction. Dû aux effets de diffraction dynamique, les disques de diffractions présentent un contraste de diffraction ce qui rend la mesure de déformation imprécise (cf. Figure 46 (b)).

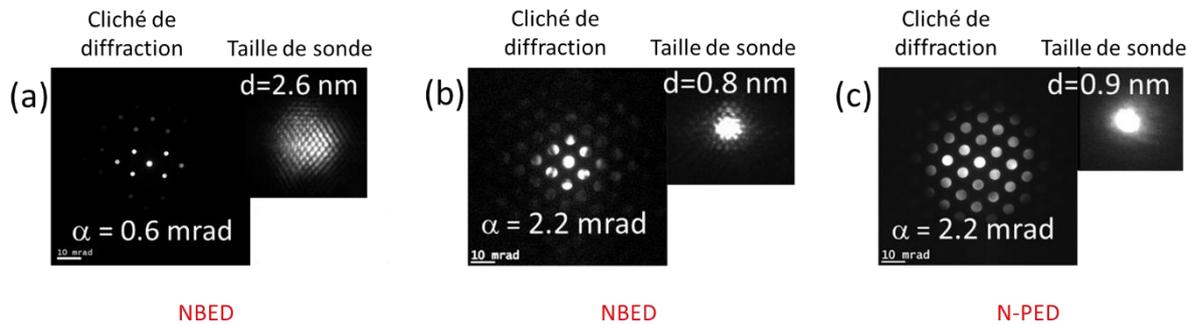


Figure 46 : Présentation de cliché de diffraction et de la taille de sonde pour la méthode (a) NBED, (b) NBED avec un faisceau plus convergent et (c) N-PED obtenues à partir d'un microscope corrigé.

En faisant précesser le faisceau électronique convergent autour de l'axe de zone, cela permet un cliché de diffraction avec plus de taches de diffraction et des intensités plus uniformes du fait de l'élimination des effets dynamiques (cf. Figure 46 (c)). La précession du faisceau électronique est obtenue grâce aux bobines de balayage du STEM. Cette méthode est appelée N-PED : diffraction des électrons par précession d'un faisceau nanométrique. La variation de position des taches de diffraction renseigne sur la variation du paramètre de maille et donc sur la déformation. En effet, la modification des distances entre les taches de diffraction est directement liée au paramètre de maille du matériau [54] est régie par l'équation ci-dessous :

$$D'd = \lambda L \quad (44)$$

Avec  $D'$  la distance entre la tâche du faisceau direct (transmis) et du diffracté,  $d$  distance entre deux plans cristallographiques,  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons et  $L$  la longueur de caméra (distance entre l'échantillon et l'écran).

L'avantage majeur de cette technique est l'acquisition de cartographies de déformations à grand champs (zone de quelques  $\mu\text{m}^2$ ). Les mesures N-PED ont été réalisées et traitées en utilisant un programme développé sur Digital Micrograph<sup>11</sup>. L'acquisition séquentielle des clichés de diffractions est automatisée. L'acquisition des clichés de diffraction par précession a été réalisée sur l'équipement FEI Titan Themis à 200 keV. Les clichés de diffraction sont enregistrés par une caméra CMOS FEI Ceta (cf. Figure 47).

<sup>11</sup> Développé par Jean-Luc Rouvière dans le cas d'un projet de « labo commun » entre le CEA Grenoble et la compagnie FEI (à présent Thermo Fisher Scientific).

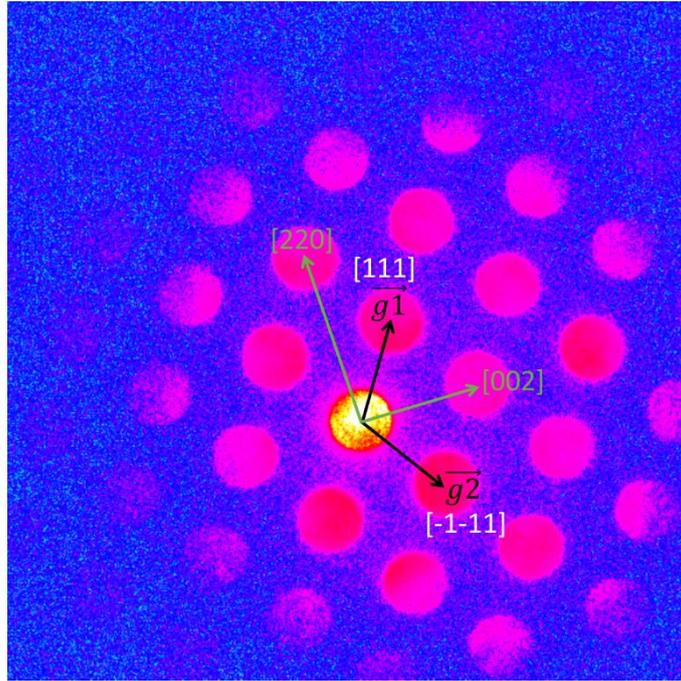


Figure 47 : Diffraction acquise par N-PED en mode STEM. Observation faite dans la direction  $[1-10]$ . Les diagonales donnent les  $\langle 111 \rangle$  suivant deux vecteurs définis par  $\vec{g}_1$  et  $\vec{g}_2$ . Définition des directions  $[220]$  et  $[002]$  par  $\vec{g}_1 - \vec{g}_2$  et  $\vec{g}_1 + \vec{g}_2$  respectivement. La déformation sera calculée ultérieurement en tenant compte des variations de distance entre les taches de diffraction par rapport à un cliché de diffraction de référence.

Les déformations locales  $\varepsilon_{xx}$  et  $\varepsilon_{zz}$  sont estimées suivant les directions  $[220]$  et  $[002]$  respectivement et imagées avec une résolution nanométrique. Ces directions sont équivalentes aux directions  $[220]$  et  $[002]$  définies sur le cliché de diffraction ci-dessus Figure 47. Pour l'acquisition d'une cartographie de déformation, on définit le nombre de pixels (X et Y) souhaité sur la zone à étudier. Pour chaque pixel, on aura le cliché de diffraction correspondant. La déformation mesurée en STEM est définie par la déformation de Lagrange :

$$\varepsilon_i^{Lagrange} = \frac{a_i^{ROI} - a_i^{référence ROI}}{a_i^{référence ROI}} \quad (45)$$

Avec ROI : région d'intérêt,  $a_i^{ROI}$  le paramètre de maille mesuré et  $a_i^{référence ROI}$  le paramètre de maille mesuré dans une zone référence (i.e : buffer ou substrat) par N-PED.

Il faut retenir que la déformation de Lagrange est différente de celle usuellement employée pour la déformation matériau.

Dans notre cas, la déformation pseudomorphique d'une couche mince d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  QW en déformation biaxiale peut être schématisée en épitaxie par la Figure 48 ci-dessous :

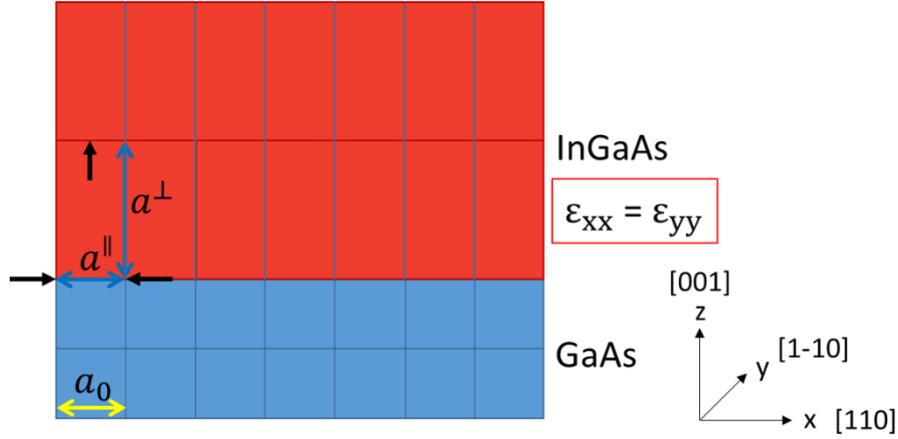


Figure 48 : Représentation schématique de la déformation de l'InGaAs sur du GaAs.

La déformation du puits quantique d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dépend de la quantité d'indium et de la déformation biaxiale exercée par le buffer de GaAs. La déformation  $\epsilon_{zz}$  de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  QW en déformation biaxiale et sans cisaillement peut être exprimée par [61],[60] :

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \epsilon_{xx} + \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) \mathbf{f}(x_{\text{In}}) \quad (46)$$

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\parallel} - a_{\text{GaAs}}^{\parallel}}{a_{\text{GaAs}}^{\parallel}} \quad (47)$$

$$\mathbf{f}(x_{\text{In}}) = \frac{a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{bulk}} - a_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}}{a_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}} \quad (48)$$

Avec  $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{bulk}}$  le paramètre de maille non contraint obtenu par la loi de Végard pour une quantité d'indium définie  $x_{\text{In}}$ ,  $a_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}$  le paramètre de maille non contraint,  $C_{ij}$  la constante élastique de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Dans notre étude, la référence choisie sera toujours la couche de GaAs située sous le puits d'InGaAs.

Deux cas extrêmes sont possibles :

- Le cas d'une couche d'InGaAs parfaitement relaxée : on aura  $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\parallel} = a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{bulk}}$ , donc  $\epsilon_{xx} = \mathbf{f}(x_{\text{In}})$  et  $\epsilon_{zz} = \mathbf{f}(x_{\text{In}})$ .
- Le cas d'une couche d'InGaAs épitaxiée en déformation biaxiale sur du GaAs : on aura dans la direction [110] l'adaptation du paramètre de maille de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  avec  $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\parallel} = a_{\text{GaAs}}^{\parallel}$  donc  $\epsilon_{xx} = 0$  (voir Figure 48), par conséquent  $\epsilon_{zz} = \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) \mathbf{f}(x_{\text{In}})$ . Comme  $\mathbf{f}(x_{\text{In}}) > 0$  alors  $\epsilon_{zz} > 0$  est en tension dans la direction [001].

La préparation classique d'une lame TEM conduit à une épaisseur finale inférieure à 100 nm. Cependant une lame trop fine engendre des relâchements de contrainte incompatibles avec une étude de déformation. Les mesures de déformation par N-PED sont donc réalisées sur des lames aux surfaces parallèles et épaisses de 200 nm [62].

L'avantage majeur de la N-PED est de pouvoir observer les variations de déformation sur de grands champs de vue permettant d'obtenir des cartographies de déformation de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ . Toutefois, elle est peu adaptée à l'étude de couche très mince ( $< 6$  nm) car les données de la cartographie de déformation sont affectées par la taille du faisceau de  $\sim 2$ -3 nm. La résolution spatiale est donc limitée. Pour pallier cette limite, on utilise en complément la méthode GPA.

#### **II.2.2.2. Analyse de phase géométrique (GPA).**

L'analyse de phase géométrique (GPA) est une méthode développée par Martin Hÿtch [63] permettant de mesurer la déformation à partir d'images STEM hautes résolutions (HR-STEM) [64],[65],[66]. Une image HR-STEM est caractérisée par des fréquences spatiales induites par la périodicité du cristal. A ces fréquences sont associés des pics de la transformée de Fourier (FFT). La FFT de l'image permet d'obtenir une amplitude et une phase correspondant à l'intensité et à la position des plans atomiques dans l'espace réel. Les fréquences spatiales peuvent fluctuer selon la déformation du réseau cristallin. On peut sélectionner des pics dans l'espace de Fourier par application d'un masque. Ces spots sélectionnés correspondent à la famille de plans que l'on souhaite étudier. En faisant une transformée de Fourier inverse, on obtient la phase de ces composantes qui donne une information sur le déplacement local des plans atomiques dans le plan d'une image (franges dans la direction considérée). Le champ de déplacement peut être dérivé en appliquant la méthode à deux vecteurs non collinaires aux composantes de la transformée de Fourier. La déformation locale peut être analysée en dérivant ce champ de déplacement.

La méthode GPA est moins sensible ( $3 \times 10^{-3}$ ) que la méthode N-PED ( $1 \times 10^{-4}$ ) mais en jouant sur la taille de masque elle peut être plus résolue spatialement pour observer des variations locales à l'échelle nanométrique. L'inconvénient majeur de la technique GPA est qu'elle nécessite des images HR-STEM fortement résolues (ex :  $4096 \times 4096$  pixels, taille d'un pixel :  $0,0065 \text{ nm} \times 0,0065 \text{ nm}$ ) et que la référence doit être sur la même image. Par conséquent le champ d'observation est limité à quelques dizaines de nm et la référence doit être proche de la zone à mesurer. Cette méthode n'est pas adaptée à l'observation de variations de déformations sur de grandes zones. Les images HR-STEM ont aussi été réalisées sur l'équipement FEI Titan Themis dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Dans la suite de ce travail, nous avons exploité ces deux méthodes complémentaires.

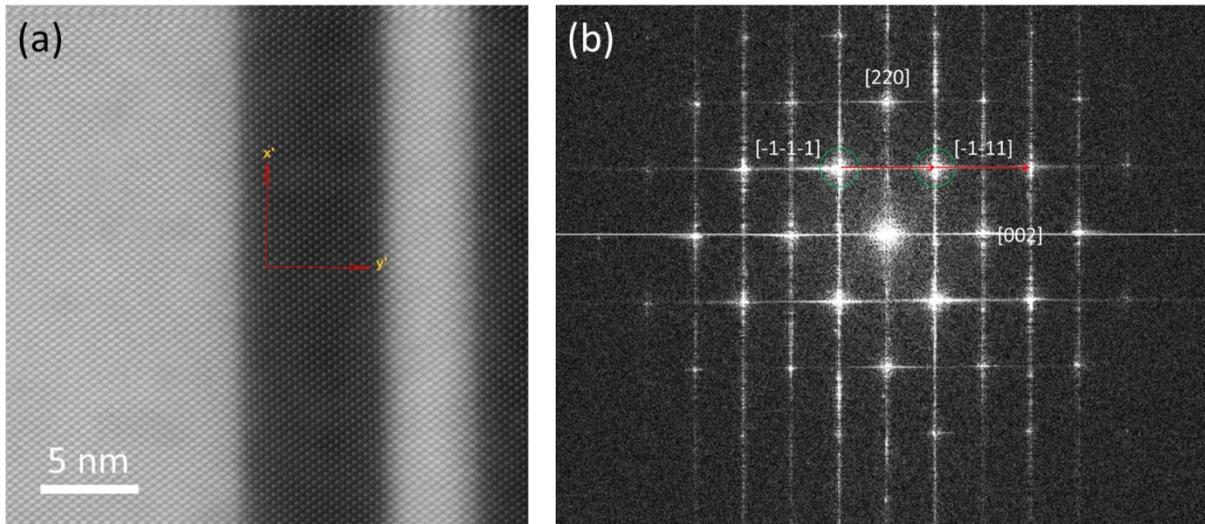


Figure 49 : (a) image HR-STEM avec la définition des axes pour les directions de déformations (avec  $x'$  suivant la direction  $[110]$  et  $y'$  suivant la direction  $[001]$ ) et (b) la transformée de Fourier l'image (a), où deux vecteurs non collinaires suivant les  $\langle 111 \rangle$  ont été définis.

L'observation par microscopie électronique en transmission nécessite l'utilisation de lames minces. Les électrons doivent pouvoir traverser l'échantillon pour obtenir un bon signal transmis. Il existe plusieurs méthodes de préparation de lames minces.

### II.3. Préparation de lames minces.

La préparation d'une lame mince est cruciale car elle influera sur la qualité des résultats. Les échantillons épitaxiés sur substrat épais peuvent s'observer suivant deux directions :

- en vue transverse (cross-section) : amincissement sur le côté de l'échantillon,
- en vue plane (plan view) : amincissement par le substrat.

Il existe principalement trois méthodes de préparation de lame mince.

#### II.3.1. Méthodes non-localisées.

Polissage mécanique : tripode

Cette technique d'abrasion par des grains de diamant permet d'amincir l'échantillon sous forme d'un biseau [67]. L'extrémité du biseau peut être extrêmement mince toutefois, cette méthode est complexe, longue et non localisée. La préparation varie en fonction des matériaux et du substrat ce qui demande le développement des protocoles spécifiques de préparation. En effet lors de l'amincissement, le risque de fissurer l'échantillon est important notamment quand celui-ci est un substrat de type GaAs ou InP.

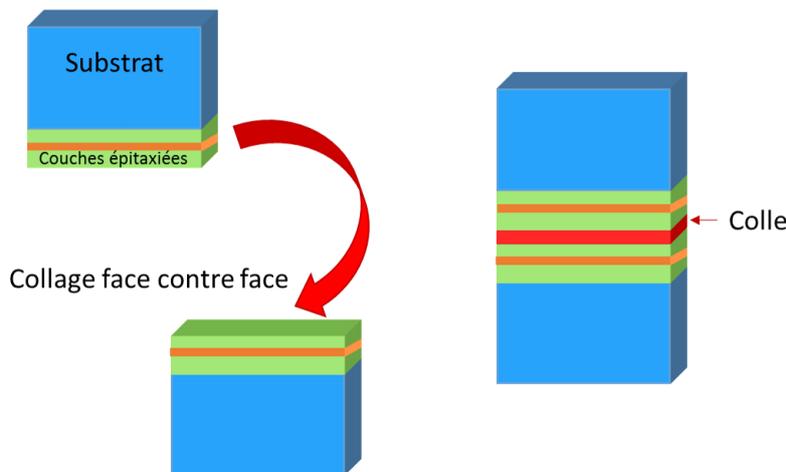


Figure 50 : Préparation d'un échantillon pour un polissage par tripode.

La préparation d'une tripode nécessite deux morceaux similaires et de taille centimétrique. Les deux faces épitaxiées sont collées entre elles pour être protégées lors de l'amincissement (cf. Figure 50). La colle utilisée est de type époxy qui durcie par chauffage. On découpe le sandwich pour obtenir un échantillon plus petit de 500  $\mu\text{m}$  que l'on place et colle sur un support tripode. L'amincissement se fait en polissant la première face (cf. Figure 51). Elle se fait par étape successive en diminuant progressivement la taille des grains de diamant. Pour éliminer les derniers éclats on termine avec un polissage mécano-chimique en utilisant un disque feutré associé à une solution colloïdale contenant des grains très fins (0,05  $\mu\text{m}$ ) de silice, d'alumine ou de diamant. On recommence les étapes de polissage pour la seconde face initialement collée au support tripode en l'inclinant légèrement pour former un biseau. On peut ainsi atteindre des épaisseurs de quelques nanomètres. Cette technique s'avère délicate à mettre en œuvre pour des matériaux fragiles de type III-As. L'amincissement peut typiquement durer de quatre à huit heures.

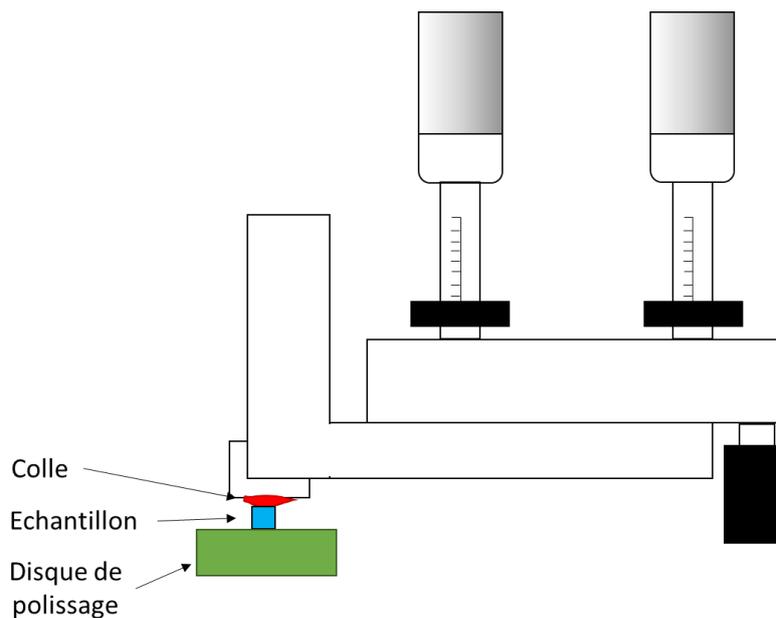


Figure 51 : Préparation de l'échantillon par polissage tripode.

### Amincisseur ionique :

L'aminçisseur ionique est un outil couramment utilisé pour l'aminçissement de lame TEM. Pour réduire le temps de gravure, on peut utiliser un échantillon collé en sandwich et poli parallèlement par tripode jusqu'à  $0,1 \mu\text{m}$  d'épaisseur (méthode non localisée, cf. Figure 50) ou utiliser un échantillon aminci par FIB (traitement post-FIB). L'équipement est composé d'une chambre sous vide avec un ou deux canons et d'un microscope optique (possibilité caméra CCD) pour suivre l'usinage.

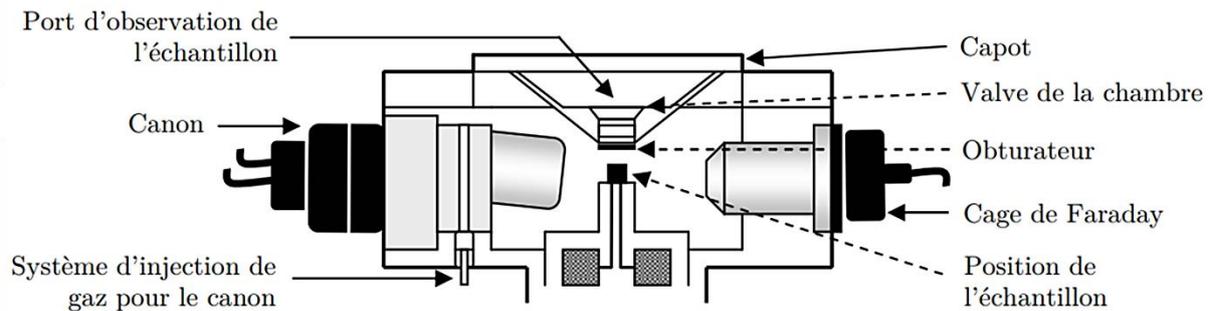


Figure 52 : D'après [68], schéma simplifié de la chambre d'un aminçisseur ionique.

Durant l'usinage, l'échantillon est en rotation pour uniformiser la gravure. Les ions utilisés sont généralement de l' $\text{Ar}^+$  qui présentent l'avantage d'être inerte, lourd et n'est pas présent dans les matériaux étudiés. Par rapport à la technique tripode, l'aminçisseur ionique est adapté à de nombreux matériaux. En revanche, l'utilisation d'un faisceau d'ions a l'inconvénient de générer des défauts ponctuels par implantation (zone amorphe et zone cristalline endommagée). Il a l'avantage de pouvoir descendre à plus basse tension (jusqu'à  $0,2 \text{ keV}$ ) qu'un FIB classique, ce qui améliore la qualité de la préparation. En effet, la réduction de l'énergie du faisceau permet de réduire la rugosité de surface et l'épaisseur de la couche amorphe. Il a été montré qu'à une tension de  $0,25 \text{ keV}$  avec un angle incident à  $5^\circ$  pour du GaAs, la couche amorphisée est de  $0,5 \text{ nm}$  [69]. Les équipements modernes permettent également de refroidir le porte échantillon à l'azote liquide pour réduire l'élévation de température de la lame durant la gravure et limiter la diffusion des atomes (réduire la profondeur d'implantation) [70].

### II.3.2. Méthode localisée.

Focus Ion Beam (FIB) :

La préparation par FIB s'effectue dans un équipement de type FIB-SEM combinant une colonne SEM pour l'observation et une colonne FIB permettant une gravure physique grâce à un faisceau de gallium [71],[72],[73].

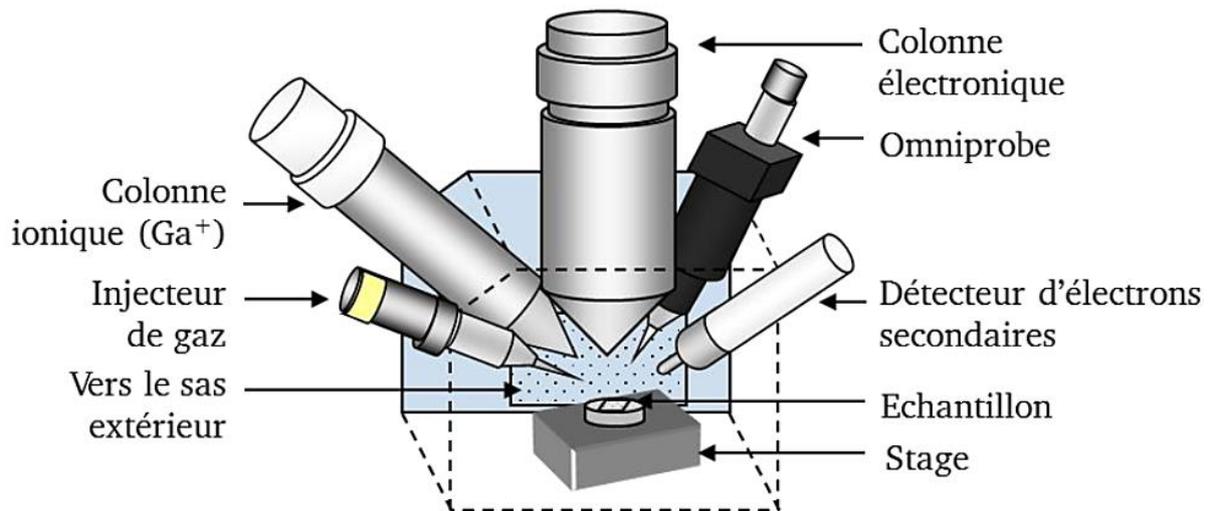


Figure 53 : D'après [68], schéma simplifié du FIB-SEM.

Le FIB utilise des ions  $\text{Ga}^+$  provenant d'une source de gallium liquide en contact avec une pointe de tungstène qui sous application d'un champ électrique provoque localement une amplification du champ, une ionisation et une émission des ions Ga. On obtient ainsi sous vide un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  focalisé à l'aide de lentilles électrostatiques. Le FIB peut être utilisé pour [72],[73],[74],[71] :

- faire des dépôts (couches de protection, des contacts *ex* : platine, tungstène, isolant,...),
- des micro (nano)-usinages pour la préparation d'échantillon (préparation de lame mince *ex* : pour le TEM, préparation de pointe *ex* : pour la tomographie par sonde atomique),
- de l'imagerie...

L'avantage majeur de cette technique est de pouvoir localiser et prélever précisément des zones d'intérêts. Le FIB-SEM permet de contrôler la forme de la lame (parallèle ou biseau) et son épaisseur. De plus, la préparation d'une lame par FIB est très rapide. En revanche, l'utilisation d'ions pour amincir induit une implantation et une amorphisation des surfaces gravées [74],[75]. La distance d'amorphisation est dépendante du type d'ion utilisé, de son énergie du faisceau et de son angle d'incidence. Ainsi en incidence parallèle à 30 keV avec des ions  $\text{Ga}^+$ , l'amorphisation peut s'étendre jusqu'à 22 nm de profondeur [74]. Cette préparation implique des étapes supplémentaires à basse énergie pour minimiser l'épaisseur amorphisée et s'affranchir d'artefact en imagerie en transmission.

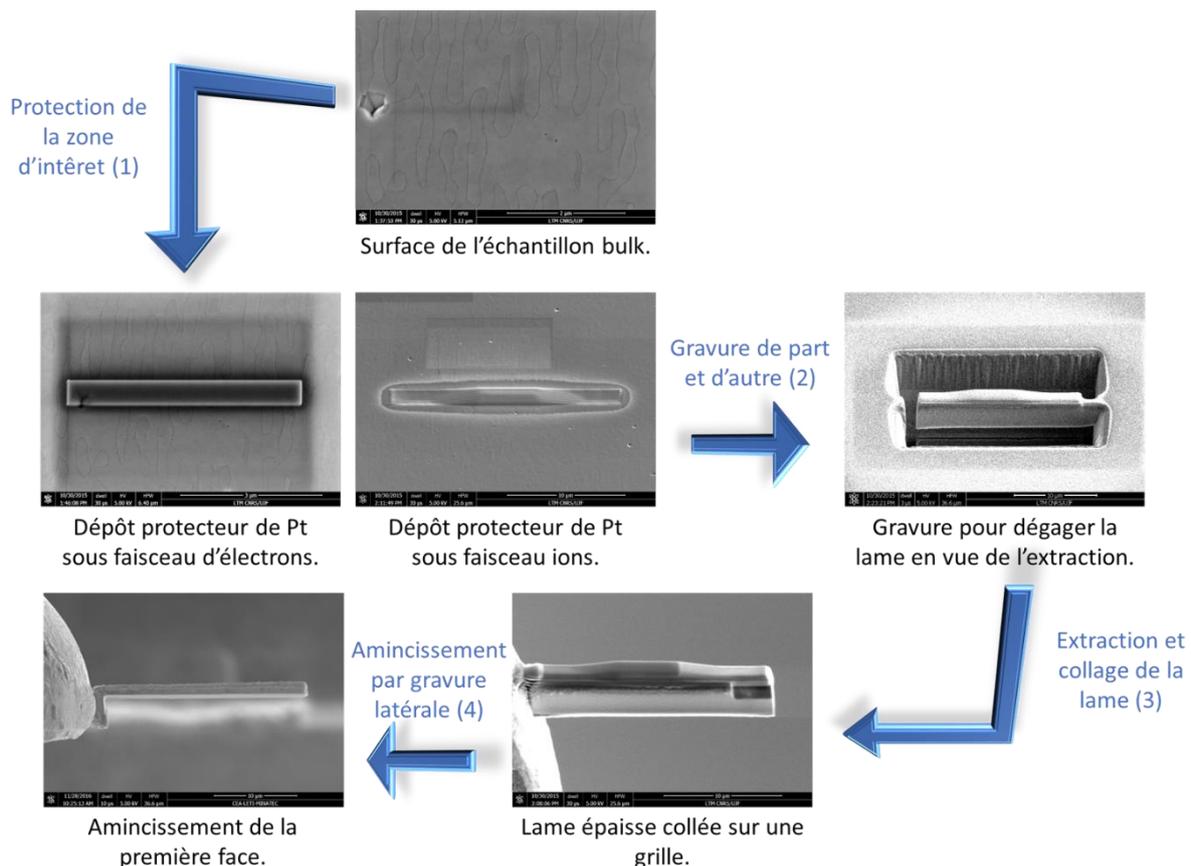


Figure 54 : Préparation d'une lame mince par FIB.

La préparation d'une lame mince par FIB (cf. Figure 54) nécessite de protéger la surface de l'échantillon pour éviter l'amorphisation. On dépose environ 100 nm d'épaisseur de platine (Pt) en utilisant un précurseur et le faisceau d'électrons (e-Pt). Un second masque dur de 500 nm de Pt est déposé par faisceau d'ions. On réalise une gravure profonde de part et d'autre de la zone protégée. Un micromanipulateur (Omniprobe) est positionné en contact et collé au prélèvement à l'aide d'un dépôt ion-Pt. Une dernière gravure permet de libérer le prélèvement du substrat. A l'aide du micromanipulateur, on extrait le prélèvement ( $\sim 2 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) pour être collé sur une grille TEM. La zone de collage est découpée au FIB pour libérer le micromanipulateur du prélèvement. L'amincissement s'effectue en deux phases : (i) Une première étape consiste à graver symétriquement à 30 keV de part et d'autre en diminuant progressivement le courant (2,5 nA, 0,79 nA, 0,23 nA à 80 pA). La réduction du courant s'accompagne d'une réduction de la taille du faisceau d'ion (diamètre : 133 nm, 77 nm, 38 nm à 21 nm) pour que le diamètre soit toujours plus petit que l'épaisseur de la lame gravée ; (ii) une deuxième étape consiste à baisser l'énergie des ions pour minimiser l'épaisseur amorphisée (8 keV, 5 keV, 2 keV, 1 keV). Cette deuxième étape est réalisée à partir d'une lame typiquement de 200 nm d'épaisseur. L'énergie de gravure est diminuée progressivement tout en augmentant l'inclinaison de la lame ( $\pm 2^\circ$ - $6^\circ$ ) par rapport à l'axe de la colonne FIB. La réduction de l'énergie de gravure réduit significativement la vitesse de gravure. L'inclinaison de la lame permet de réaugmenter le rendement de pulvérisation sans augmenter le courant d'ions et chauffer la lame mince. On peut atteindre des épaisseurs inférieures à 100 nm avec une surface amorphisée de  $\sim 5$  nm d'épaisseur.

Pour obtenir des informations morphologiques, la préparation d'une lame mince est une étape incontournable. Il est intéressant de faire de la CL directement sur la lame mince pour obtenir rapidement une corrélation CL/STEM. Ce type d'étude existe et est principalement appliqué au III-N en utilisant une préparation par polissage [76].

Afin de déterminer quelle technique est la plus adaptée à une étude CL et TEM sur III-As, les trois méthodes de préparation de lames minces ont été testées. Les tests ont été réalisés sur l'échantillon de référence contenant peu de zones non-radiatives, soit un puits d'InGaAs entre des barrières d'AlAs sur substrat GaAs. Le substrat GaAs étant particulièrement fragile, la préparation tripode n'a pas abouti car l'échantillon s'est fissuré. Comme cette préparation demande un développement particulièrement long et qu'elle n'est pas localisée, cette étude n'a pas été approfondie. On s'est donc focalisée sur la préparation localisée par FIB et traitement post-FIB par amincissement ionique.

#### **II.4. Etude par cathodoluminescence d'une lame mince préparée par gravure de faisceau d'ions localisés.**

Pour étudier l'impact de défauts structuraux sur la luminescence d'un matériau III-As, nous avons choisi d'étudier l'échantillon en configuration de lame mince préparée par gravure sous faisceau d'ions focalisés pour bénéficier d'imagerie (S)TEM et de cartographie CL directement corrélables spatialement.

L'intérêt majeur du FIB est de pouvoir prélever localement une zone d'intérêt. En revanche, son inconvénient majeur est l'implantation ionique dans les matériaux cristallins conduisant à une amorphisation de l'échantillon. L'amorphisation est connue pour dégrader le signal de luminescence par l'augmentation de recombinaisons non-radiatives. Des équipements de préparation post-FIB ont été développés pour minimiser l'amorphisation de surface. Ils utilisent des ions tel que l'argon ( $\text{Ar}^+$ ). Dans la suite, nous allons étudier en CL l'impact des conditions de préparation de lames minces préparées par FIB sans et avec un traitement post FIB.

##### **II.4.1. Cathodoluminescence sur lame.**

Une lame mince a été réalisée avec l'équipement FIB/SEM Helios NanoLab 450S de FEI. Elle a été volontairement amincie sous forme de biseau en vue de dessus. Cette morphologie permet d'étudier l'influence de l'épaisseur comme paramètre dont dépend aussi l'intensité de luminescence. La lame mince a été prélevée dans notre échantillon de référence. Il s'agit d'un puits InGaAs épitaxié entre deux barrières d'AlAs sur un buffer de 100 nm de GaAs et sur substrat GaAs (cf. Chapitre II.1.3). La densité de défauts structuraux est donc faible.

Afin d'estimer l'impact de la préparation d'échantillon sur le signal CL, nous avons d'abord observé la réponse du puits quantique sur l'échantillon massif en vue de dessus par CL à basse température ( $T \approx 10$  K). Le spectre de référence est présenté Figure 55 ci-dessous :

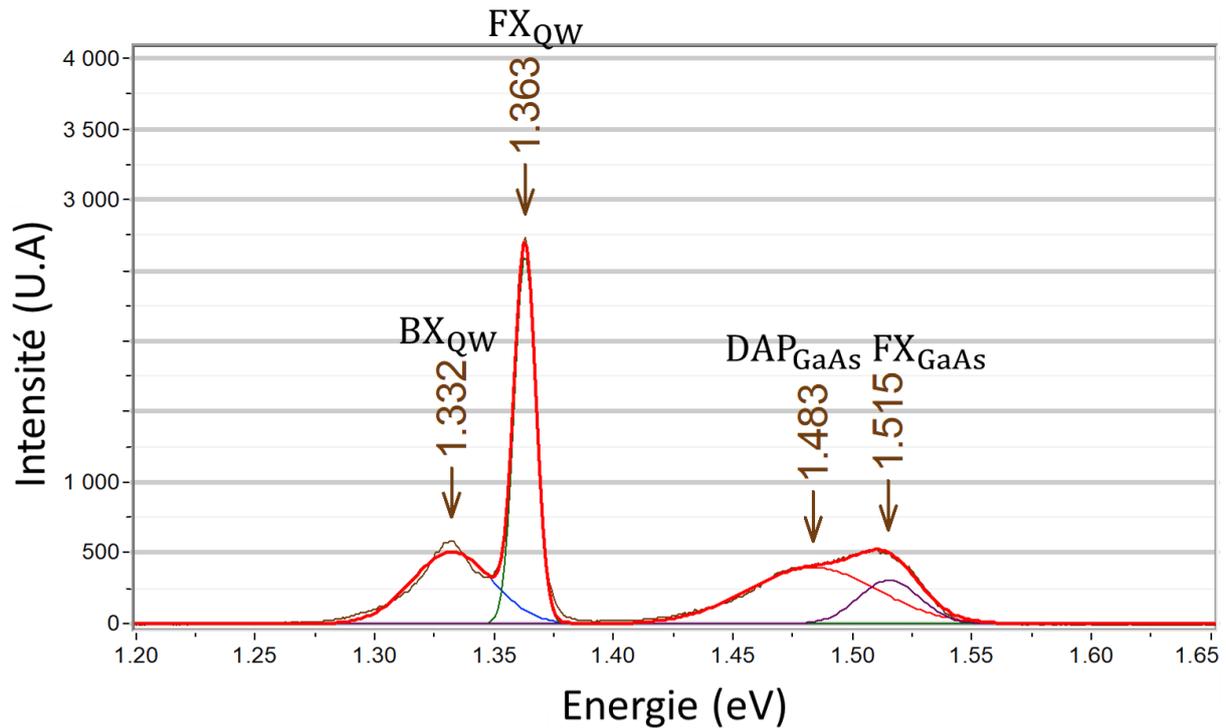


Figure 55 : Spectre CL ( $T \approx 10$  K) de l'échantillon de référence.

On observe, sur le spectre CL, l'émission excitonique du GaAs (buffer/capping/substrat) et du puits d'InGaAs. Les émissions, à plus basse énergie détectées dans le GaAs ou le puits sont probablement des émissions d'excitons liés à la présence d'impuretés incorporées durant la croissance MOCVD.

Comparons le spectre CL de référence réalisé sur échantillon massif avec celui obtenu sur la lame mince biseautée préparée par FIB sans et avec traitement post FIB.

#### II.4.1.1. Description des différentes méthodes de préparation.

##### a) Amincissement par FIB :

La lame réalisée à partir de l'échantillon de référence est tout d'abord préparée par gravure FIB. Le prélèvement est structuré en biseau (cf. Figure 56) et aminci successivement à différentes tensions (cf. Chapitre 0). L'amincissement est fini à 1 keV ( $I = 100$  pA). La lame est réalisée volontairement plus épaisse qu'une véritable lame TEM pour favoriser la détection du signal CL affecté par l'amorphisation présente sur les deux faces de la lame. De plus, l'utilisation du biseau permet d'étudier la décroissance de l'intensité en fonction de l'épaisseur.

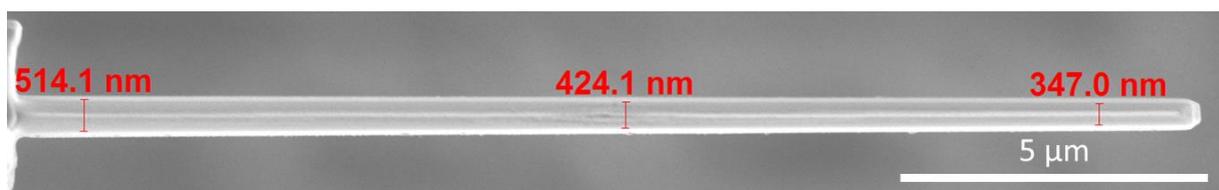


Figure 56 : Image SEM en vue de dessus d'une lame en biseau après amincissement FIB à 1 keV.

b) Amincissement par ions  $\text{Ar}^+$  à 300 K :

Pour suivre au mieux l'évolution de la luminescence, la même lame est réutilisée après les mesures CL. On procède ici à un nouvel amincissement de la lame en utilisant l'amincisseur ionique PIPS II<sup>12</sup>. Il permet un amincissement contrôlé et reproductible par ions argon. Pour réduire la profondeur de l'implantation ionique, la gravure est réalisée à très basse tension à 0,2 keV. Chaque face est gravée durant 30s avec une inclinaison de  $\pm 7^\circ$ . Les paramètres de gravure sont choisis pour supprimer les dommages induits par le FIB<sup>13</sup>. Une image SEM Figure 57 montre la lame mince en vue de dessus après cette gravure.

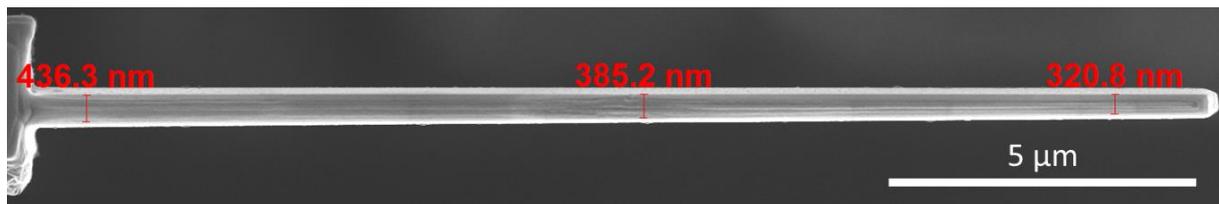


Figure 57 : Image SEM en vue de dessus après amincissement PIPS II à 0,2 keV (inclinaison :  $\pm 7^\circ$ , durée 30s).

c) Amincissement par ions  $\text{Ar}^+$  à  $T = 77$  K :

La lame gravée par FIB et suivie d'un amincissement d'ions  $\text{Ar}^+$  (300 K) est ensuite réutilisée après les mesures CL. On procède ici à un second amincissement de la lame avec l'amincisseur ionique PIPS II. Cette seconde étape est réalisée en refroidissant le porte échantillon à l'azote liquide pour réduire l'élévation de la température de la lame durant la gravure physique [70]. Les conditions de gravure sont les mêmes que précédemment. Une image SEM après gravure est présentée Figure 58.

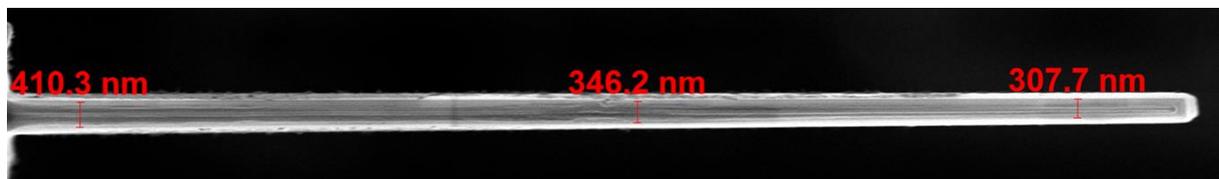


Figure 58 : Image SEM en vue de dessus après amincissement PIPS II à 0,2 keV à 77 K (inclinaison :  $\pm 7^\circ$ , durée 30s).

Nous allons dans la suite comparer les résultats d'analyse en CL de cette lame dans différentes conditions de préparation et d'épaisseur de la lame.

#### II.4.1.2. Résultats.

On réalise des mesures de CL à basse température  $T = 10$  K et à 5 keV ( $I = 4$  nA) avec un temps d'intégration de 1 s ( $128 \times 2$  pixels). L'étude est réalisée à 5 keV car la profondeur d'interaction des électrons est  $\sim 150$  nm. Dans cette étude, les lames ont une épaisseur supérieure à 300 nm. C'est principalement leur état de surface qui est étudié puisque 50% des interactions électrons-matières sont

<sup>12</sup> <http://www.gatan.com/products/tem-specimen-preparation/pips-ii-system>

<sup>13</sup> <http://www.gatan.com/argon-ion-polishing-focused-ion-beam-specimens-pips-ii-system>

produites dans les premiers 50 nm de profondeur. Pour rappel les conséquences d'un bombardement ionique sur un semi-conducteur sont connues pour induire des effets comme [70] :

- la modification du matériau par implantation d'ions (amorphisation, altération de la composition, ...) ou par l'élévation de la température lors de la gravure,
- la re-déposition de matière,
- la relaxation de la contrainte,...

L'image SEM de l'analyse en CL (Figure 59) montre les différentes couches de l'échantillon. On compare les spectres pris dans le substrat de GaAs et au niveau du puits quantique d'InGaAs pour les trois méthodes de gravure. Pour chaque étude, trois zones d'épaisseurs différentes ont été étudiées (épaisse, intermédiaire et fine).

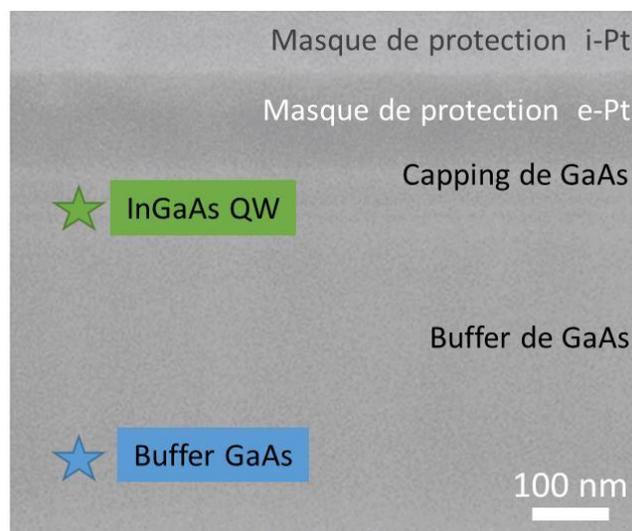


Figure 59 : Image SEM obtenue avec l'équipement CL.

Nous commençons par la comparaison entre les trois méthodes pour la zone la plus épaisse car elle présente l'avantage d'émettre le maximum d'intensité CL.

#### a) Emission CL du GaAs.

Sur la Figure 60, les trois conditions de préparation (FIB, FIB+PIPS, et FIB+PIPS+PIPS 77 K) présentent des spectres d'émission différents de celui observé en bulk. La transition FX du GaAs à 1,51 eV est absente de l'ensemble des spectres. De ce fait la transition à 1,48 eV ne peut pas être attribuée à la transition BX du GaAs. De plus, dans les trois cas, on observe des transitions de plus faibles énergies révélatrices de l'existence de niveaux profonds caractéristiques d'un matériau fortement endommagé. Toutes les émissions CL détectées à plus basse énergie que l'exciton du GaAs sont probablement induites par la préparation de la lame sous le faisceau d'ion modifiant le matériau par implantation ionique ou lors de l'élévation de température durant la gravure.

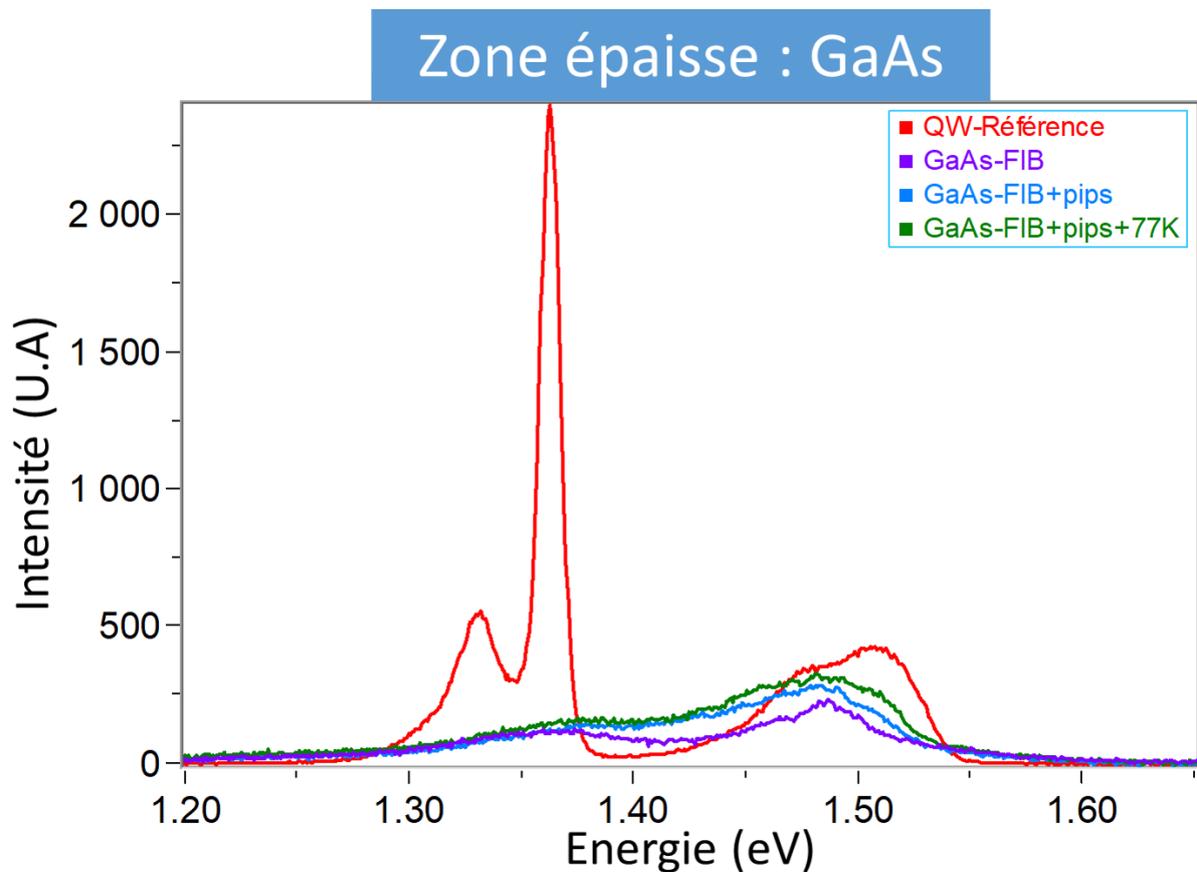


Figure 60 : Spectre CL de l'émission de l'échantillon de référence superposé aux spectres de l'émission du substrat de GaAs pour les trois méthodes de gravure différentes.

L'intensité d'émission CL de la lame préparée par FIB et FIB+PIPS est trop faible pour être étudiée en fonction de l'épaisseur.

On constate, sur la Figure 61 de l'émission CL de la lame préparée par FIB+PIPS+PIPS 77 K, qu'une réduction de l'épaisseur de 410 nm à 310 nm entre les deux zones induit un décalage en énergie (contribution de 1,30 à 1,43 eV : -20 meV et contribution de 1,43 à 1,55 eV : +38 meV) et une diminution importante de l'intensité, alors que la zone la plus fine est trois fois plus épaisse qu'une véritable lame TEM (< 100 nm). Ces changements peuvent s'expliquer par des effets thermiques induits par un gradient de température durant la gravure par modification (i) du matériau dans le volume ou (ii) de surface.

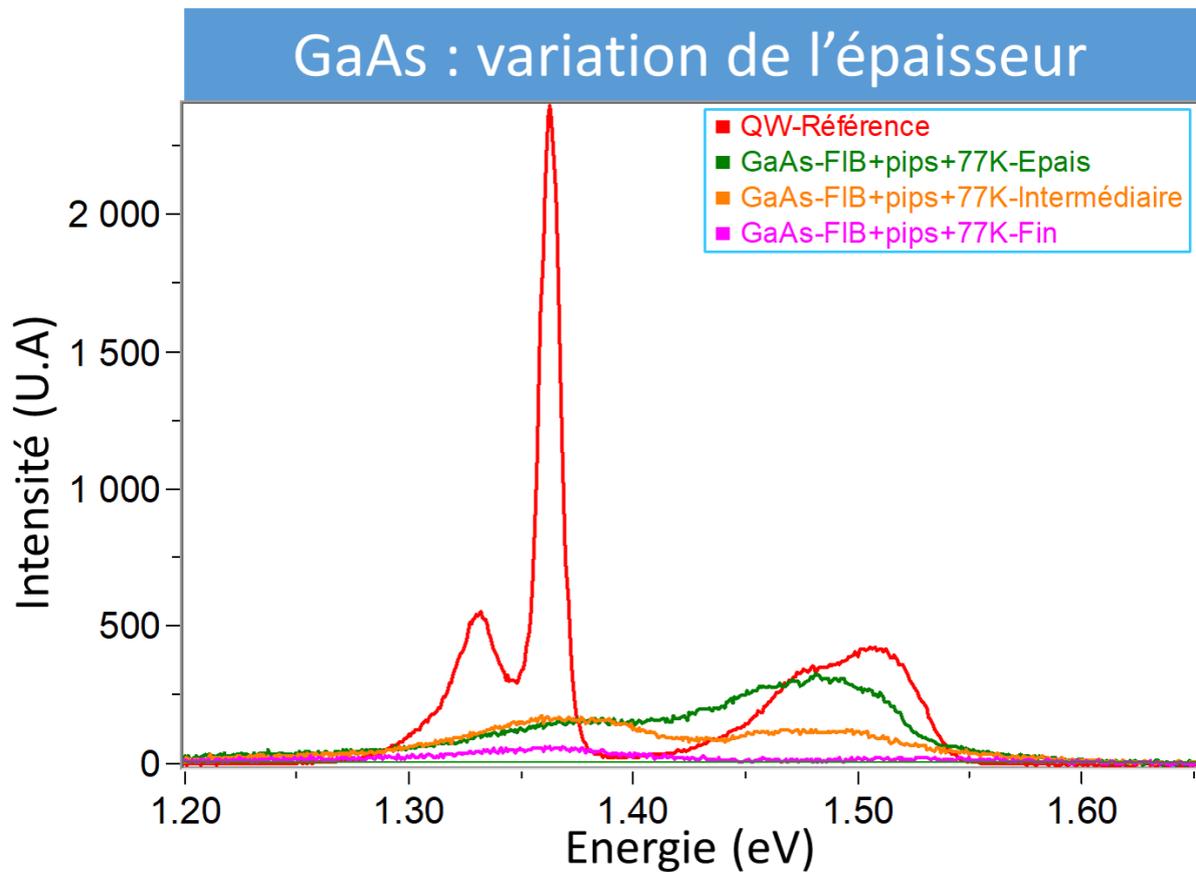


Figure 61 : Spectre CL de l'émission de l'échantillon de référence superposé aux spectres de l'émission du substrat de GaAs de la lame amincie par FIB+PIPS+PIPS 77 K pour trois épaisseurs différentes.

Même si le traitement FIB+PIPS+PIPS 77 K améliore l'état de surface, les effets thermiques durant la gravure et l'implantation ionique modifient malgré tout, les propriétés optiques du matériau rendant impossible une étude CL sur une véritable lame mince.

#### b) Emission CL du puits quantique.

Sur la Figure 62, nous comparons l'émission CL du puits quantique en zone épaisse pour les trois méthodes de préparation à l'émission CL de référence en bulk. Pour faciliter l'observation, l'intensité de l'émission de référence est divisée par 10. La contribution à 1,35 eV diffère des autres contributions et pourrait correspondre à celle du FX du puits (FX : 1,363 eV référence bulk). Cependant, on constate que la FWHM de cette contribution est bien supérieure à celle du puits vu en bulk qui est de 12 meV, respectivement 55, 50 et 29 meV pour les préparations FIB, FIB+PIPS et FIB+PIPS PIPS 77 K. On peut noter tout de même que la largeur de cette contribution diminue fortement pour la méthode de préparation avec PIPS 77 K. Mais, l'énergie d'émission CL du puits en lame mince est décalée de -10 meV par rapport à la référence et son BX n'est pas détecté.

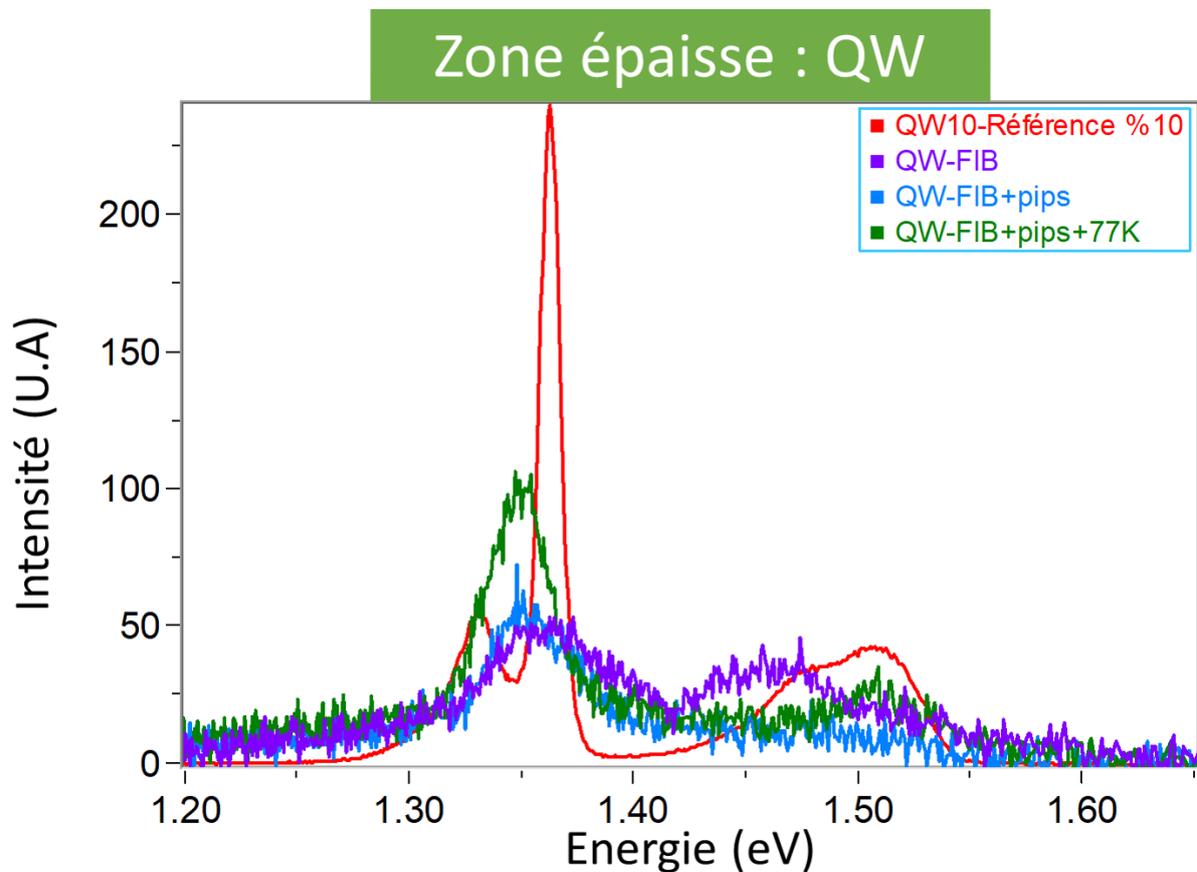


Figure 62 : Spectre CL de l'émission de l'échantillon de référence superposé aux spectres de l'émission au niveau du puits quantique d'InGaAs pour trois différentes méthodes de préparation de la lame.

L'étude CL de la zone épaisse gravée par FIB+PIPS+PIPS 77 K montre que seul le signal FX du puits est détecté et pas celui du substrat GaAs. Cela peut s'expliquer par le fait que les porteurs confinés dans le puits ont une plus petite longueur de diffusion que celle dans le bulk. De ce fait, la probabilité de recombinaison dans des zones non-radiatives est plus faible pour les porteurs du puits que celle dans du GaAs. L'émission CL du puits étant très faible avec  $I = 100$  A.U, la probabilité de détecter l'émission CL du GaAs est quasiment nulle.

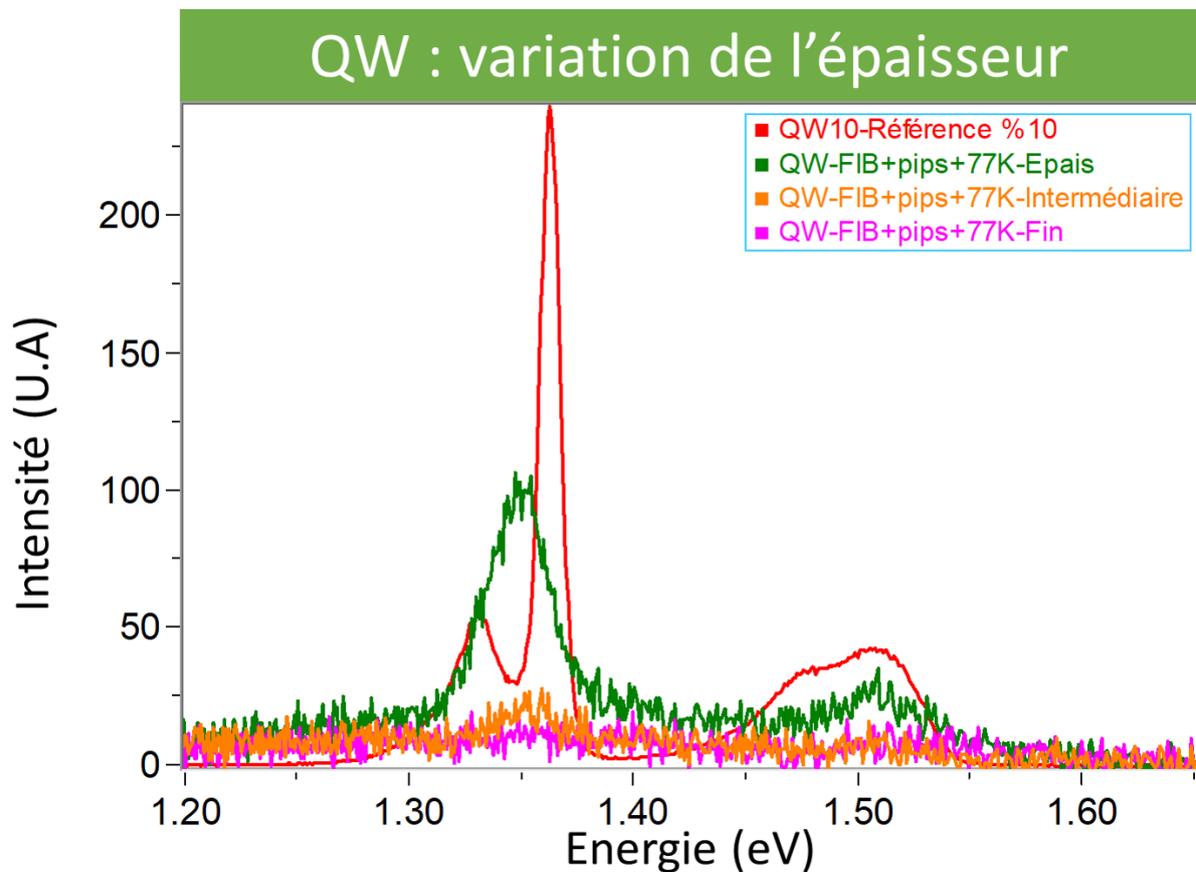


Figure 63 : Spectre CL de l'émission de l'échantillon de référence superposé aux spectres de l'émission au niveau du puits quantique de la lame amincie par FIB+PIPS+PIPS 77 K pour trois épaisseurs différentes.

La comparaison de l'émission CL de la lame gravée par FIB+PIPS+PIPS 77 K suivant l'épaisseur de la lame (cf. Figure 63) montre que la zone la plus épaisse qui mesure 410 nm, émet optiquement à 1,352 eV et correspond à celle du puits quantique avec une faible intensité  $I = 100$  U.A. Dans la zone intermédiaire mesurant 346 nm d'épaisseur, l'intensité décroît très rapidement avec  $I = 30$  U.A. Le signal collecté est très bruité. Dans la zone la plus fine de 308 nm d'épaisseur, le signal est noyé dans le bruit. L'évolution du signal CL du puits le long de la lame est probablement induite par une des hypothèses (i) ou (ii) explicitée précédemment.

#### II.4.1.3. Conclusion.

L'utilisation de la gravure basse température par ions argon améliore significativement l'état de surface du matériau pour permettre d'obtenir l'émission CL du puits. En revanche, cette étude montre que la luminescence directe sur lame III-V reste sujet à plusieurs difficultés. Les mesures spectrales de la lame montrent des émissions optiques différentes des émissions mesurées sur du matériau massif (référence). De plus, les énergies CL détectées se décalent suivant l'épaisseur de la lame sondée. Ces phénomènes sont liés aux préparations d'amincissement.

L'émission CL du GaAs n'est pas détectée pour les trois méthodes de préparation. Un signal CL du puits quantique d'InGaAs, de faible intensité, deux fois plus large et décalé en énergie de 10 meV,

est détecté dans le cas de la préparation FIB+PIPS+PIPS 77 K pour une épaisseur supérieure à 400 nm. L'épaisseur minimum de la lame nécessaire pour détecter le signal CL du puits est trop importante pour que cette lame puisse être étudié directement en (S)TEM. La caractérisation CL sur lame reste compliquée et difficile à interpréter. Ces résultats montrent que nous ne pouvons pas utiliser cette méthode pour faire directement une étude en CL sur lame mince.

Pour s'affranchir des limitations rencontrées, nous avons choisi d'effectuer les mesures en CL sur échantillon massif puis de faire un prélèvement localisé par FIB. La méthode est détaillée ci-dessous.

## **II.5. Méthode de caractérisation CL/STEM spatialement corrélée.**

Les résultats présentés précédemment montrent que les spectres de CL obtenus sur des matériaux de type III-As, préparés sous la forme de lames minces sous faisceau d'ions, sont difficilement analysables car les résultats dépendent de la géométrie de la lame et du procédé de préparation. Afin de s'affranchir d'artefacts liés à la préparation de la lame mince nous avons donc choisi d'étudier, dans une première étape, les propriétés de luminescence d'échantillons massifs en effectuant des cartographies de CL en vue de dessus. L'étude en CL sur échantillon massif offre aussi l'avantage de pouvoir repérer des zones optiquement intéressantes en vue de prélèvements localisés. Dans une deuxième étape, les zones d'intérêt sélectionnées sont prélevées par FIB/SEM. Les lames minces sont alors observées en STEM pour obtenir des informations morphologiques. La dernière étape du processus consiste à faire correspondre les données CL, en vue de dessus, avec les images STEM en section droite pour corréler spatialement les propriétés de luminescence et morphologique. Une localisation rigoureuse de la zone extraite sous forme de lame mince par rapport à la cartographie de CL est primordiale pour valider la méthode. Pour cela nous avons développé une méthodologie décrite dans la partie suivante.

### **II.5.1. Développement d'une méthode de caractérisation localisée.**

La première étape d'analyse CL est réalisée avec un champ de vue de l'ordre  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  à  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  avec une taille de pixels allant de  $\sim 80 \text{ nm}$  à  $120 \text{ nm}$ . Le temps d'acquisition des cartographies est de l'ordre de 20 minutes pour être compatible avec la stabilité de l'équipement. La corrélation spatiale entre une cartographie CL et une image STEM implique la fabrication de marques sur l'échantillon avant l'étude optique afin de pouvoir retrouver ultérieurement les zones d'intérêt. Nous avons utilisé l'équipement FIB/SEM Helios NanoLab 450S pour réaliser des marques. Afin ne pas endommager les échantillons par gravure FIB, nous avons opté pour la réalisation de dépôts localisés sous faisceau d'électrons.

#### **II.5.1.1. Méthode de dépôt assisté sous faisceau d'électrons.**

Principalement utilisés pour faire des couches de protection pour la gravure par FIB, le dépôt assisté sous faisceau d'électrons peut également permettre de réaliser des motifs de taille inférieure à la centaine de nanomètres. Nous avons exploité cette possibilité pour réaliser des nano-marques sur l'échantillon à étudier.

### II.5.1.1.1. Marquages pour la localisation des mesures CL.

Les dépôts e-Pt offre un contraste suffisant en SEM (cf. Figure 64). Dans notre cas, nous les avons utilisés pour réaliser des motifs de taille micro et nanométrique, afin d'obtenir différentes tailles de repère observable à différents grossissements. La Figure 64 montre les différents niveaux de marquage utilisés. Des croix de taille micrométriques permettent de retrouver en SEM la zone à la surface de l'échantillon pour un grand champ d'observation. Les triangles et les traits servent de quadrillages (ici 4 zones d'étude ont été définies) pour les cartographies de CL. Les triangles ont une tailles d'environ 300 nm de côté et une épaisseur < 70 nm et les traits ont une taille de 100 nm × 300 nm avec la même épaisseur. La taille des motifs utilisés pour le quadrillage est définie de façon à être visible en SEM-CL à fort grossissement, tout en empiétant peu sur la surface à étudier. Ces repères de taille nanométrique sont réalisés par dépôt e-Pt avec le mode immersion du SEM. Le mode immersion utilise une lentille magnétique au niveau de la pièce polaire, proche de l'échantillon permettant une meilleure focalisation du faisceau et donc une meilleure résolution.

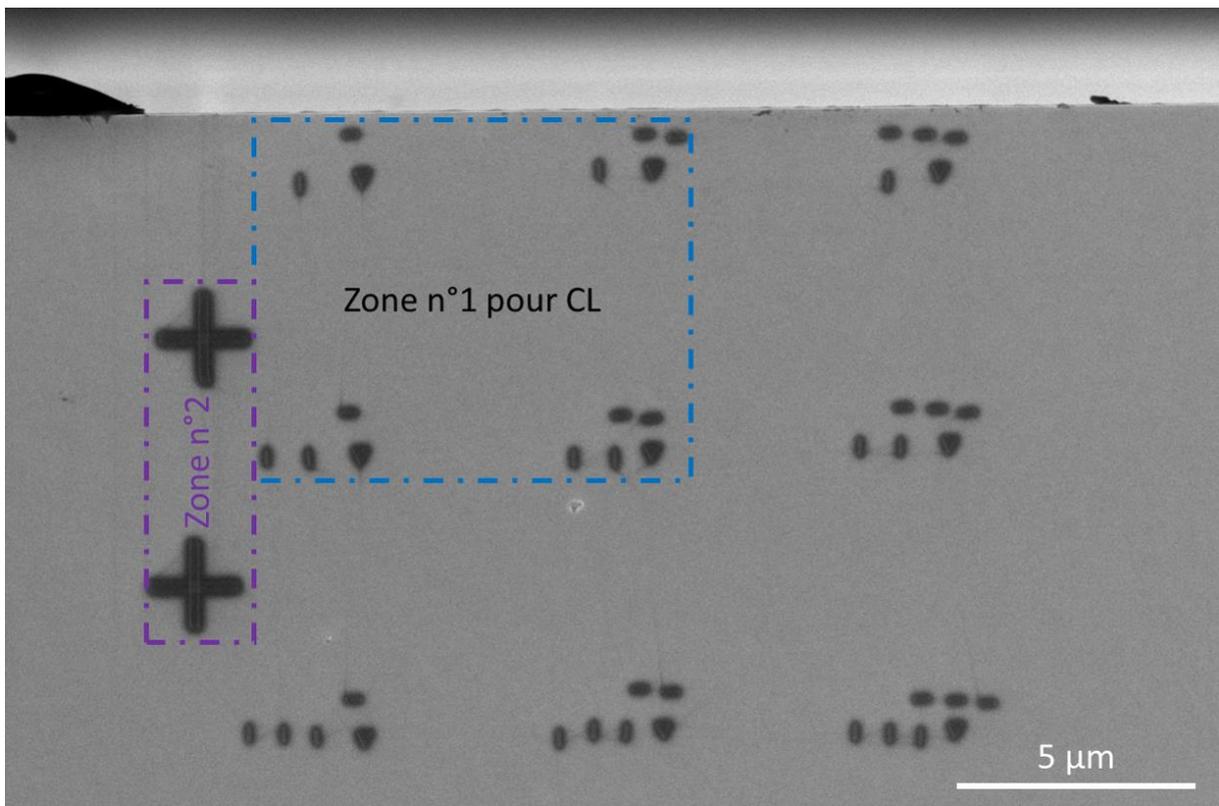


Figure 64 : Exemple de marquages e-Pt utilisée pour l'étude du QW8, image SEM en mode immersion.

Bien que les nano-marques e-Pt soient observables en imagerie SEM en vue de dessus pour l'étude CL, elles ne peuvent pas être utilisées pour le repérage d'une zone d'intérêt lors de la phase d'amincissement d'une lame dont l'épaisseur finale sera inférieure à 100 nm. En effet, le dépôt e-Pt est utilisé comme première couche de protection en vue d'une extraction. Nous ne pouvons pas dans ce cas discerner les nano-marques e-Pt de la première couche d'encapsulation. Pour cette raison, nous avons ajouté une étape intermédiaire de dépôt de nano-marques de carbone fortement contrastées avec le dépôt e-Pt.

### II.5.1.1.2. Marquages pour l'extraction et l'amincissement de la lame TEM.

Ainsi, pour le repérage d'une zone d'intérêt en vue d'un prélèvement, nous avons réalisés des nano-marques en carbone également déposées sous faisceau d'électrons (e-C). Ces marques sont réalisées après la cartographie de CL pour obtenir une bonne localisation lors du prélèvement avec un champ d'observation plus restreint. Dans la phase d'amincissement, l'observation SEM en vue transverse de ces marques permet d'initier les différentes phases de gravure pour obtenir une lame centrée sur la zone d'intérêt. Une fois l'amincissement de la lame terminée, la zone d'intérêt est facilement identifiable pour permettre la corrélation spatiale STEM/CL.

Les nano-marques e-C ont une taille de  $500\text{ nm} \times 100\text{ nm}$  et font 20-30 nm d'épaisseur pour les prélèvements en pleine plaque (réf. étude du QW8, Chapitre III). Par la suite pour faciliter la phase de d'amincissement, des marquages de tailles différentes ont été privilégiés (n°1 :  $1\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ nm}$ , n°2 :  $500\text{ nm} \times 100\text{ nm}$  et n°3 :  $200\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ ) comme présenté Figure 65 (réf. étude du P07, Chapitre IV). Les marques e-C sont au nombre de trois minimum et positionnées de façon dissymétrique pour reconnaître le sens du prélèvement ou de l'observation STEM quel que soit l'orientation de la lame.

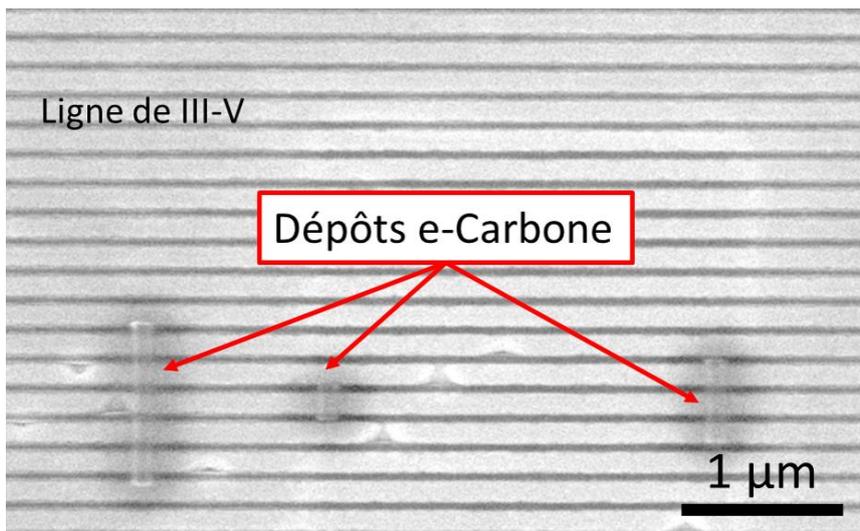


Figure 65 : Image SEM en mode immersion de la surface d'un échantillon de III-V cru sur substrat patterné avec trois marques en carbone déposées sous faisceau d'électron.

De manière plus concise la zone à étudier en cartographie de CL est repérée par les marquages de dépôts e-Pt. La localisation de la zone d'intérêt en image (S)TEM sur lame mince est repérée par les marquages de dépôts e-C. La corrélation spatiale des deux est obtenue par des images intermédiaires permettant de connaître précisément la position de marques e-C par rapport aux marques e-Pt.

Pour obtenir une lame mince centrée sur la zone d'intérêt, nous avons adaptée la gravure de la lame par FIB/SEM.

### II.5.1.2. Amincissement centré d'une lame mince.

La lame est préparée en deux étapes selon la méthode standard détaillée dans le chapitre 0. Pour obtenir une lame centrée on se repère durant la gravure par rapport aux marques e-C. On grave progressivement la première face de la lame en réduisant progressivement le courant de gravure ( $I = 2,5 \text{ nA}$  à  $80 \text{ pA}$ ). On image régulièrement en mode immersion du SEM (HR-SEM) pour visualiser l'apparition successive des différentes marques en carbone comme présenté sur la Figure 66.

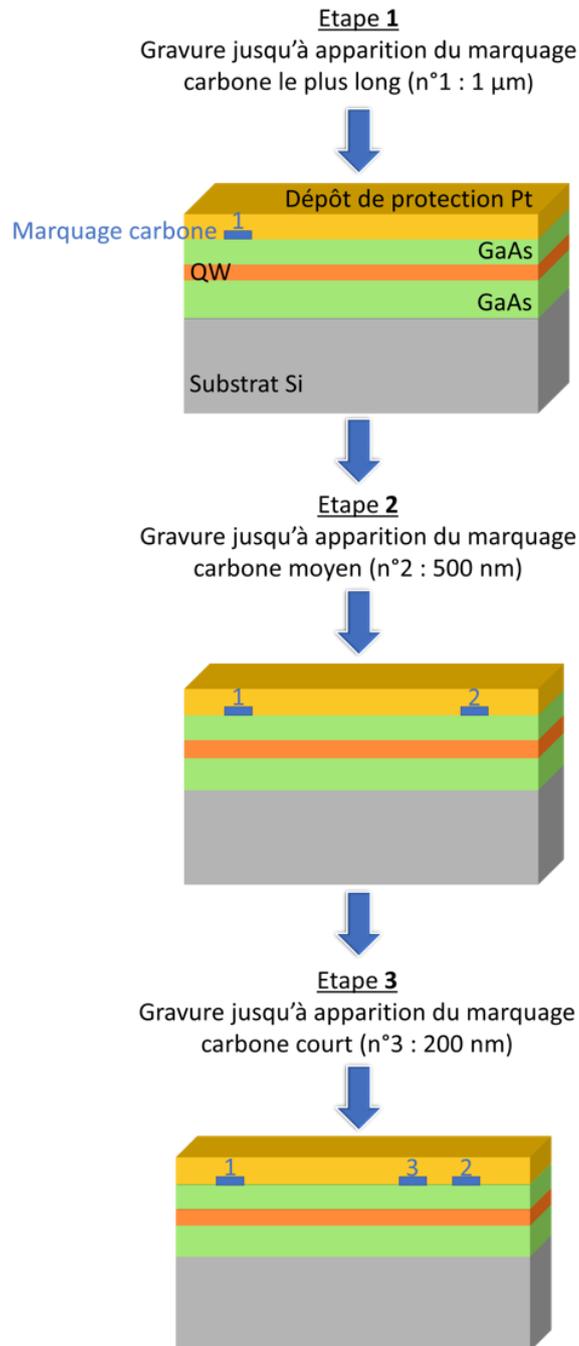


Figure 66 : Schématisation des différentes étapes de gravure pour le cas de dépôt de marquage de longueur différentes.

Une image SEM est présentée Figure 67 pour illustrer ce que l'on observe au cours de l'avancement de la procédure d'amincissement.

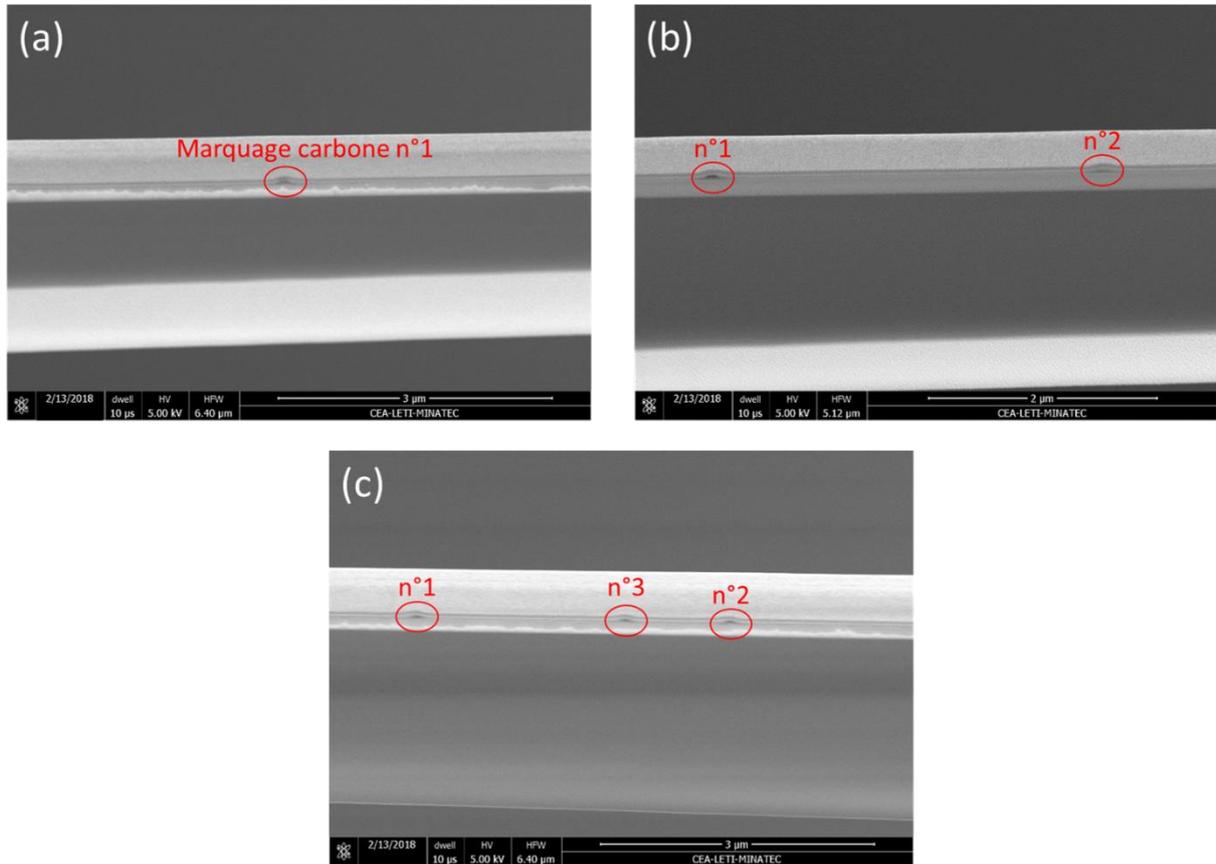


Figure 67 : Images SEM (en mode immersion) en vue transverse des étapes illustrées Figure 66 avec (a) Etape 1, (b) Etape 2 et (c) Etape 3.

Une fois les trois marques visualisées sur la première face, on retourne la lame de 180° pour graver symétriquement la face arrière en réitérant les mêmes étapes. Les courants FIB sont réduits afin de maîtriser l'avancée de la gravure. A cela s'ajoute un contrôle régulier via le SEM. Ces étapes nécessitent typiquement 3 à 4 heures de préparation. On peut ensuite effectuer la deuxième partie de la gravure qui consiste à incliner la lame de  $\pm 2^\circ$ ,  $\pm 4^\circ$  et  $\pm 6^\circ$ , respectivement pour des énergies de gravure de 8, 5 et 2 keV. Cette étape dure moins d'une heure. L'épaisseur restante de masque de Pt est régulièrement mesurée pour pouvoir effectuer l'ensemble des 6 sous-étapes d'amincissement.

Cette méthode permet de centrer la zone d'intérêt dans la lame mince et de l'observer en imagerie STEM (cf. Figure 68).

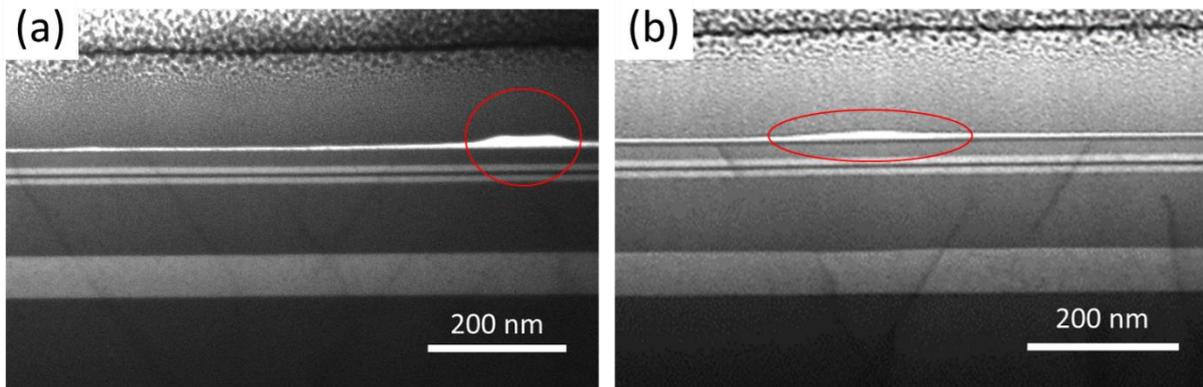


Figure 68 : Images STEM (30 keV) d'un marquage e-C, (a) la lame est correctement centrée car le plot observé est bien défini (dépôt de forme rectangulaire) et (b) la lame n'est pas correctement centrée sur la zone d'intérêt car le bord du plot est observé.

Un schéma explicatif Figure 69 résume les différentes étapes de repérage. L'étape **1** correspond au dépôt de nano-marquage e-Pt sur la surface de l'échantillon pour définir une zone à caractériser en CL. L'étape **2** consiste à définir une zone d'intérêt aux propriétés optiques particulières à partir des données CL. On mesure les distances entre la zone d'intérêt et les plots e-Pt sur la cartographie CL en intensité (ou en énergie) et l'image SEM de la CL. On utilise ces distances pour localiser la zone d'intérêt à l'aide du FIB/SEM (Étape **3**). On marque la zone d'intérêt par trois dépôts e-C de tailles différentes et positionnés de manière dissymétrique (Étape **4**). Les distances entre les dépôts e-Pt et e-C sont mesurées. L'étape **5** consiste à réaliser les couches de protections e-Pt et i-Pt. L'étape **6** montre que les premières marques e-Pt disparaissent lors du prélèvement. On amincit progressivement la lame pour obtenir une lame TEM centrée sur la zone d'intérêt.

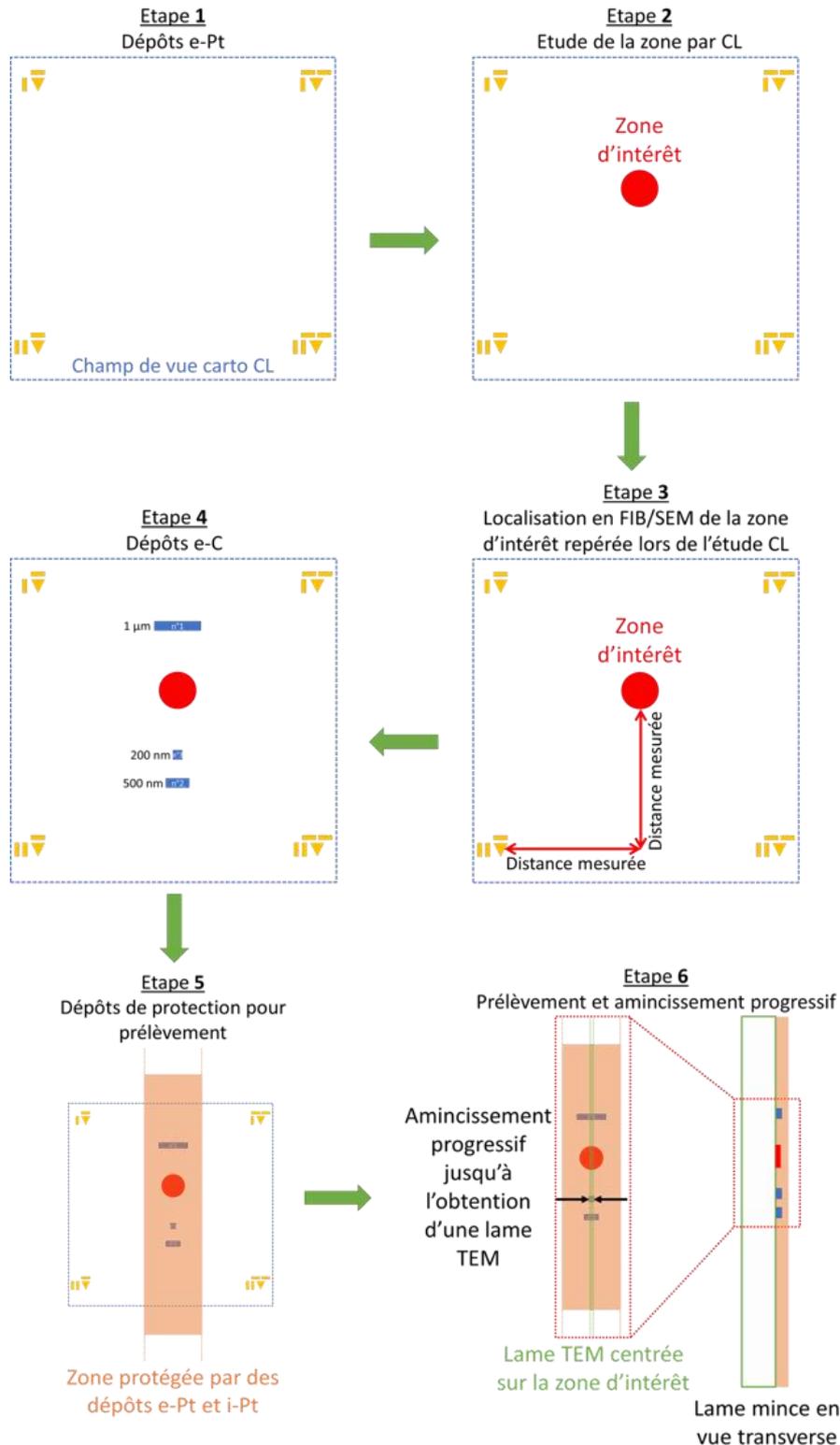


Figure 69 : Schéma explicatif des différentes étapes pour une étude CL/STEM corrélée.

Néanmoins, certaines étapes de préparation de l'échantillon ont engendré des artefacts. Nous allons dans la partie suivante discuter des limites liées à l'utilisation de cette méthode.

## II.5.2. Limites de la méthode.

Nous présentons dans cette partie des artefacts rencontrés et les moyens mis en œuvre pour les contourner.

### a) L'étape de marquages :

L'utilisation du faisceau électronique pour faire des dépôts e-Pt nanométrique a montré qu'il pouvait modifier localement la luminescence des matériaux. Le dépôt de nano-marques e-Pt épais de 500 nm induit une luminescence du puits quantique plus intense, visible sur la Figure 70 (1). Les nano-marques e-Pt sont métalliques et peuvent localement occulter la luminescence (cf. Figure 70 (1)). On constate que cette amplification de la luminescence est probablement due au balayage du faisceau d'électrons lors du dépôt e-Pt. De tels effets sous faisceau d'électrons sont référencés dans la littérature [77],[78],[79] pour la réalisation de recuit de matériaux.

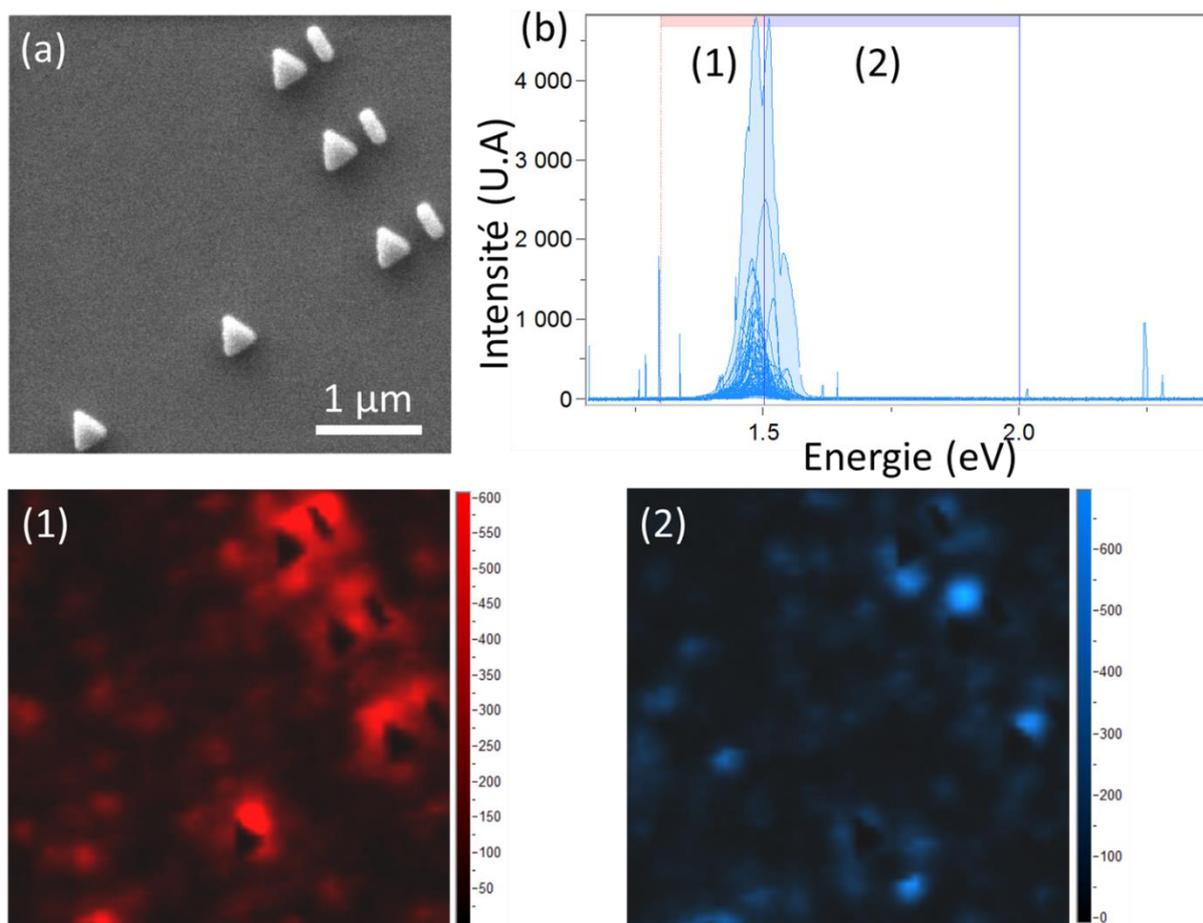


Figure 70 : (a) Image SEM-CL et (b) les spectres totaux correspondant. (1) et (2) Cartographies CL intégrées en intensité de la fenêtre définie en (b) avec (1) allant de 1,30 eV – 1,50 eV et (2) allant de 1,50 eV – 1,60 eV.

Pour pallier cet artefact de luminescence, nous avons réduit l'épaisseur déposée des nano-marques e-Pt à ~ 70 nm afin de réduire la dose de faisceau d'électrons. On peut observer sur les cartographies CL (1) et (2) de la Figure 71 qu'il n'y a plus d'amplification de l'intensité proche des plots. Nous avons également fait des prélèvements suffisamment distants des nano-marques de Pt.

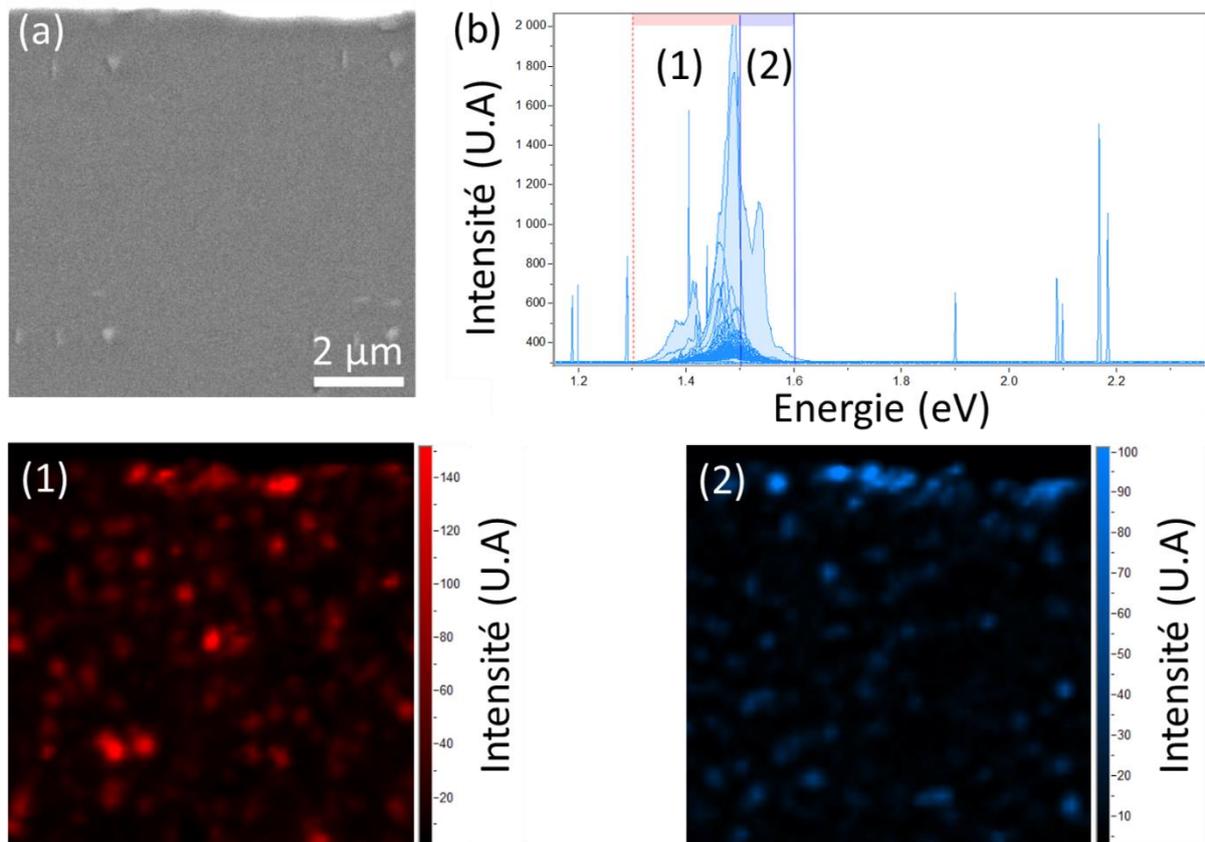


Figure 71 : (a) Image SEM faite avec l'équipement CL, (b) spectres totaux superposés, (1) et (2) cartographies CL intégrées en intensité de la fenêtre (1) et (2) définie réciproquement en (b).

Pour l'étude sur substrat patterné, l'utilisation des nano-marques e-Pt a également posé problème. Nous avons observé qu'après dépôts e-Pt (épaisseur < 70 nm avec les mêmes conditions que l'étude pleine plaque), des zones de plusieurs  $\mu\text{m}^2$  ne luminescent plus. Dans le cas des échantillons patternés, l'épaisseur totale des couches est inférieure à 200 nm contrairement à l'échantillon pleine plaque qui est autour des 600 nm. Il est également possible que la structuration et les contraintes rendent l'empilement III-V plus instable. La dose du faisceau électronique (tension et courant) est sans doute trop importante et modifie le matériau au point de ne plus luminescer [80]. Pour pallier ce problème, l'échantillon a été rayé sous microscope optique pour créer un repère (cf. Figure 72). En effet, les paramètres de dépôt pouvaient sans doute être optimisés mais cela demandait davantage de temps.

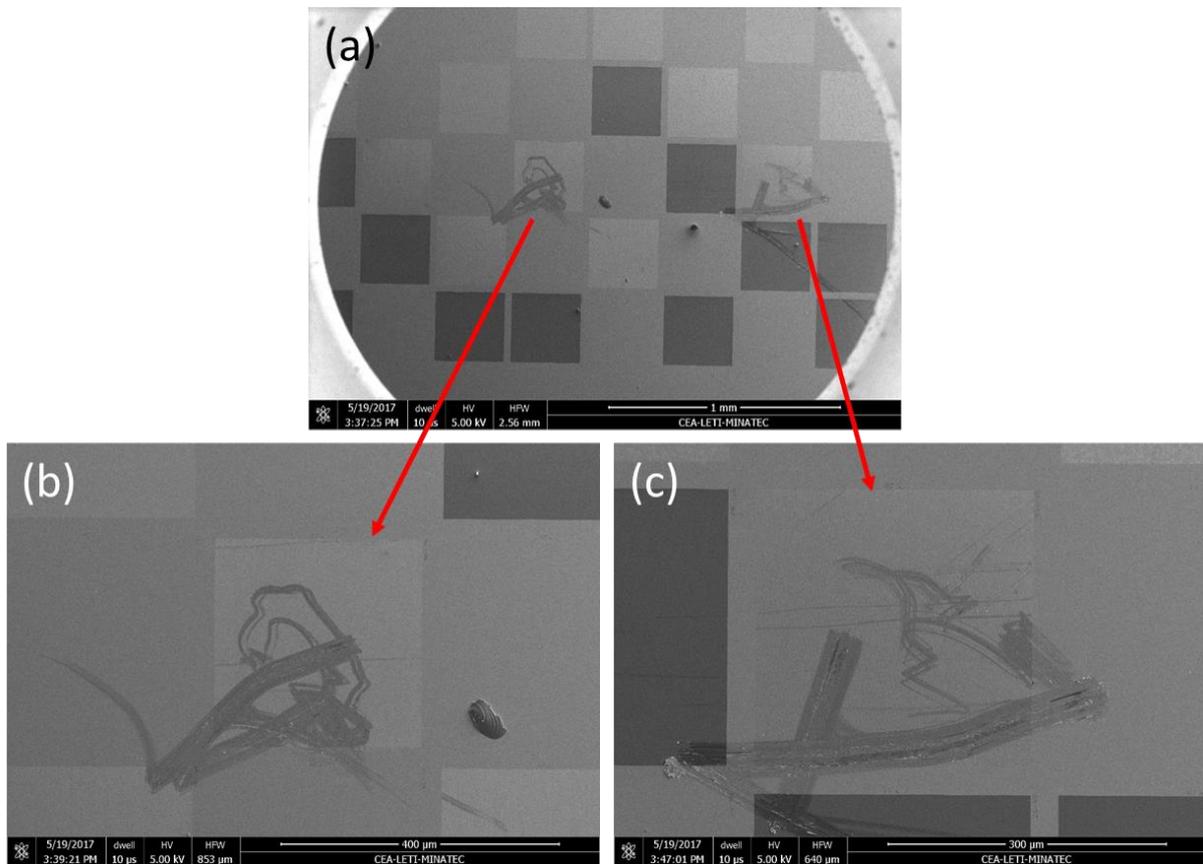


Figure 72 : Images SEM en vue du dessus de l'échantillon P07, (a) deux carrés ont été rayé à l'aide d'un stylo à pointe diamant pour aider au repérage, (b) zoom sur la rayure du carré de gauche et (c) zoom sur la rayure du carré de droit.

b) Marge d'erreur :

Deux types de marges d'erreur sont définis pour un prélèvement vertical (cf. Figure 73), une erreur sur le positionnement longitudinal et latéral.

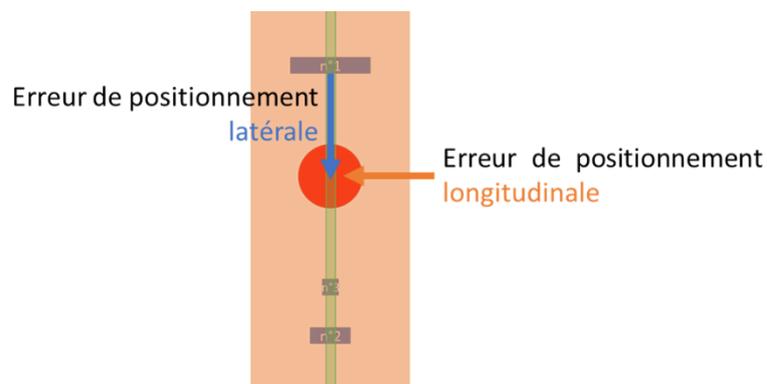


Figure 73 : Représentation schématique des erreurs de positionnement possibles.

Elles diffèrent suivant le type d'échantillon étudié :

(i) Echantillon en cavité.

Les croissances sur un substrat patterné facilite la localisation d'une zone d'intérêt et les prélèvements. Les erreurs de positionnement de la zone d'intérêt sont :

	Causes	Marges d'erreur
Longitudinale	Dérive lors de la mesure CL accentuée par les murs d'oxyde qui se chargent sous le faisceau électronique.	< 350 nm
	Amincissement centré : facilité par la présence des murs d'oxyde.	< 50 nm
Latérale	Dérive lors de la mesure CL accentuée par les murs d'oxyde qui se chargent sous le faisceau électronique.	< 150 nm

(ii) Echantillon massif.

Les croissances en 2D sur substrat massif ont une marge d'erreur sur le positionnement de la zone d'intérêt plus importante que dans le cas précédent. Les erreurs de positionnement de la zone d'intérêt sont :

	Causes	Marges d'erreur
Longitudinale	Mesure des distances entre les plots e-Pt et la zone d'intérêt sur : <ul style="list-style-type: none"> <li>- les cartographies CL en intensité (resp. en énergie) par Image J → absence d'échelle sur les cartographies CL ;</li> <li>- les images SEM-Helios après CL → plots e-Pt abimés.</li> </ul>	< 300 nm
	Amincissement centré	< 150 nm
Latérale	Limitée grâce à la position des plots e-C.	< 100 nm

## II.6. Conclusion.

Nous avons développé une méthode de caractérisation à l'échelle nanométrique qui permet de corréler l'émission optique avec les propriétés physiques. Pour cela, on utilise des techniques courantes de caractérisations de matériaux massifs telle que : (i) la cathodoluminescence pour obtenir l'émission optique, en lame mince ; (ii) l'imagerie (S)TEM pour visualiser la morphologie ; (iii) des mesures N-PED et GPA pour déterminer la déformation des couches épitaxiées. L'originalité de ce travail consiste dans le développement d'une technique de repérage basée sur l'utilisation de nano-marques (e-Pt ou e-C) réalisées sous faisceau d'électrons non destructeur. La surface de l'échantillon est marquée par des nano-marques e-Pt qui permettent de sélectionner une zone d'intérêt sur les cartographies de CL. Cette zone est ensuite marquée par trois nano-marques e-C. Celles-ci sont utilisées pour graver la lame symétriquement de façon à centrer la zone d'intérêt.

Nous avons également identifié des artefacts au cours de la mise en place de la méthode de nano-marques platine déposées sous faisceau d'électrons. Ces artefacts ont été pris en compte et la méthode a été adaptée en conséquence.

Dans la suite de ce travail, nous allons appliquer cette méthode de caractérisation à deux types d'échantillons : (i) InGaAs QW sur substrat Si pleine plaque et (ii) InGaAs QW sur substrat Si patterné (dans et hors cavité).

# Chapitre III

## Etude de puits d'InGaAs 2D épitaxié sur buffer GaAs et substrat silicium.

Le Chapitre I.2.3 présente les différentes méthodes pour réduire la densité de défauts engendrés lors de l'hétéroépitaxie de III-V sur silicium. Les échantillons étudiés dans la suite utilisent le principe des couches tampons (densité défauts  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). L'émetteur optique est un puits quantique d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  situé entre deux barrières d'AlAs sur un buffer de GaAs et substrat de Si. Le but de cette étude est d'identifier les paramètres structuraux ou chimiques qui altèrent l'émission optique de puits, tant en intensité qu'en énergie, en utilisant la méthode de corrélation spatiale.

### III.1. Etude d'un puits quantique bidimensionnel d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ .

#### III.1.1. Description de l'échantillon.

L'hétéroépitaxie 2D sur substrat silicium nécessite la croissance d'une (ou plusieurs) couche(s) tampon(s) [81],[82]. Ces couches sont destinées à réduire la différence de paramètre de maille entre le matériau III-V et le substrat de Si. Elles permettent de réduire progressivement la densité de défauts créés à l'hétérojonction. La couche tampon appelée couramment « buffer », possède une épaisseur allant de quelques centaines de nanomètres à 1-2  $\mu\text{m}$ . Pour cet échantillon, plusieurs couches tampons ont été épitaxiées. Un schéma est présenté ci-dessous Figure 74.

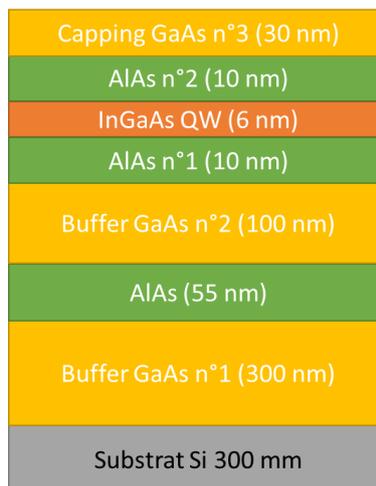


Figure 74 : Représentation schématique de l'empilement des différentes couches III-As épitaxiées sur Si de l'échantillon QW8.

L'échantillon a été épitaxié par MOCVD sur un substrat silicium (001). Seule la croissance du buffer de GaAs (couche n°1) est réalisée en deux étapes. Il est constitué de deux couches de GaAs respectivement de 300 et 100 nm entre lesquelles est intercalée une couche d'AlAs de 55 nm. Puis on fait croître par-dessus la structure émissive constituée des deux barrières d'AlAs qui encadrent le puits

d'InGaAs, la structure est enfin protégée par une couche de GaAs (couche n°3). L'empilement des couches présenté Figure 74 est épitaxié à 600 °C. Tous les détails de la croissance sont explicités dans le Chapitre I.2.2.

### III.1.2. Etude en cathodoluminescence d'émission particulière.

L'ensemble des études CL sont effectuées à basse température par refroidissement He ( $T = 10$  K).

#### III.1.2.1. Etude CL basse température.

L'étude CL a été réalisée à 5 keV avec un courant de 4 nA pour un temps d'intégration de 100 ms ( $64 \times 64$  pixels pour une zone de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ ). Les spectres de CL de la Figure 75 montrent que l'émission est complexe. Les cartographies de CL montrent que l'émission principale du puits se situe entre 1,463 eV et 1,498 eV et est répartie aléatoirement à la surface de l'échantillon (cf. Figure 76 (a)). La forte inhomogénéité de l'émission CL tant en intensité qu'en énergie est vraisemblablement induite par l'hétéroépitaxie sur Si qui présente une forte densité de défauts émergents.

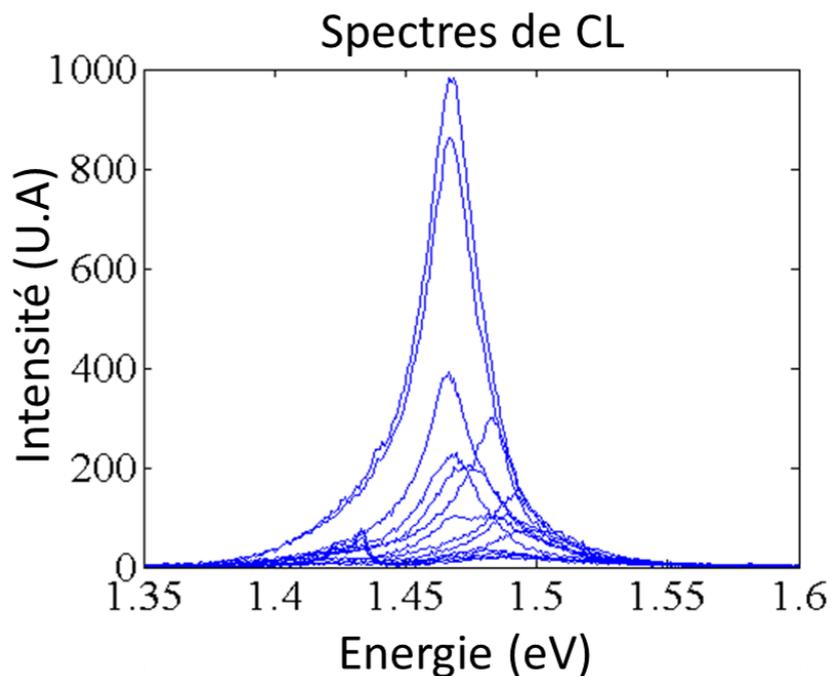


Figure 75 : Superposition de plusieurs spectres CL sélectionnés aléatoirement sur une cartographie hyperspectrale pour illustrer les inhomogénéités dans l'émission CL.

Le logiciel NextNano est utilisé pour simuler l'énergie d'émission attendue du QW correspondant à la structure nominale (cf. détails dans le Chapitre II.1.3). Le puits étant épitaxié sur plus de 400 nm de buffer de GaAs sur substrat Si, nous posons comme hypothèse que celui-ci n'est pas contraint par le silicium mais par le buffer de GaAs.

CL@1,49 eV (InGaAs QW)

CL@1,42 eV

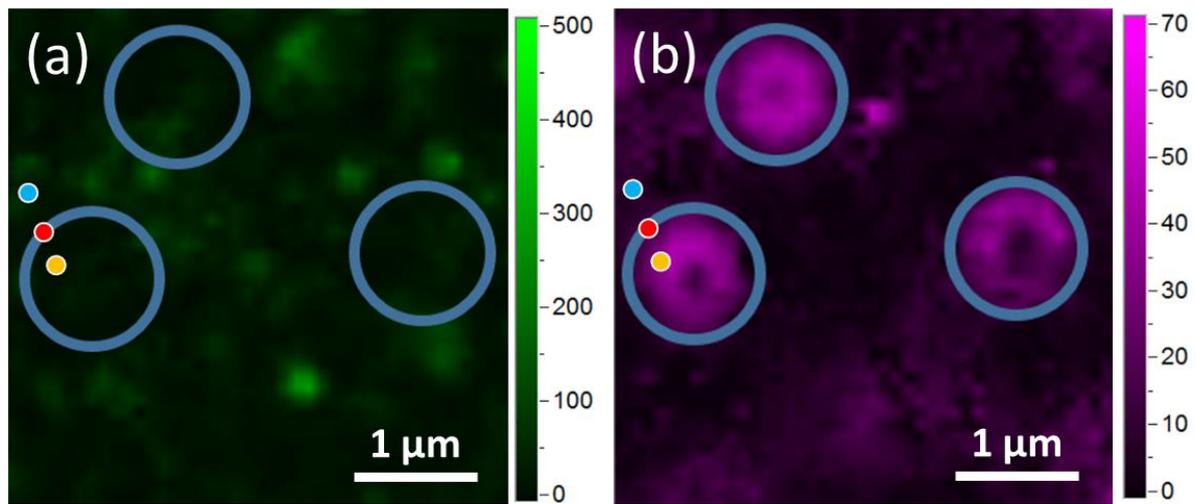


Figure 76 : Cartographies CL en intensité (a) pour l'émission du puits quantique à 1,49 eV et (b) pour une émission à plus basse énergie.

On simule donc l'énergie d'émission de la transition entre le premier niveau d'énergie des électrons de la bande de conduction et des trous lourds de la bande de valence ( $E_g = e1-hh1$ ) d'un puits quantique d' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$  d'épaisseur 6 nm entre deux barrières d'AlAs de 10 nm contraint par du GaAs relaxé ; la température est prise égale à  $T = 0$  K. On tient compte de l'effet excitonique présent à basse température avec une énergie de liaison  $E^X = 13$  meV. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Variation de l'énergie d'émission du gap (transition  $e1-hh1$ ) et de l'émission de l'exciton libre en fonction de la quantité d'indium.

In (x)	$E_g$ [eV]	FX [eV]
0,09	1,5177	1,5047
<b>0,10</b>	1,5066	<b>1,4936</b>
<b>0,11</b>	1,4956	<b>1,4826</b>
<b>0,12</b>	1,4847	<b>1,4717</b>
<b>0,13</b>	1,4739	<b>1,4609</b>
0,14	1,4631	1,4501

Pour une émission CL située entre 1,463 eV et 1,498 eV, on obtient une quantité d'indium estimée à  $11\% \pm 1,5\%$ , en accord avec la quantité nominale attendue de 10%. Cependant, comme cette méthode reste très indirecte, nous avons souhaité vérifier cette composition par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Le ToF-SIMS donne une concentration d'indium égale à  $12,3\% \pm 1,2\%$ . La différence obtenue entre les deux techniques est faible mais significative. Cette différence peut être attribuée au fait que le ToF-SIMS n'est pas une mesure localisée capable de prendre en compte les fluctuations d'In.

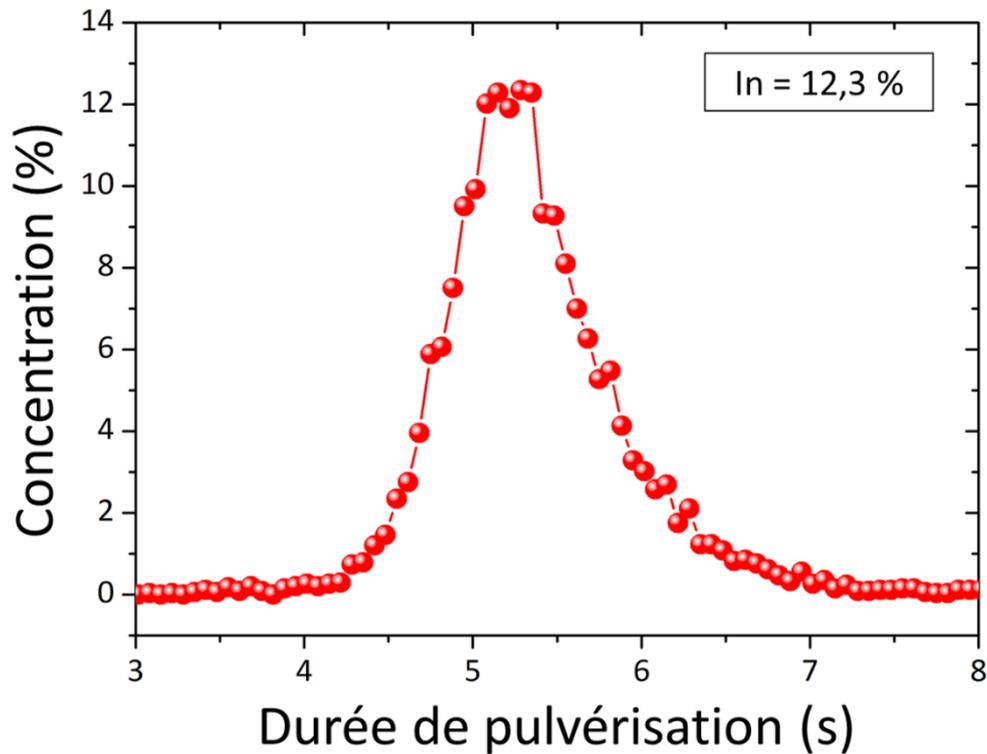


Figure 77 : Profil de la concentration d'indium dans le puits quantique d'InGaAs obtenu par ToF-SIMS.

Les cartographies de CL montrent aussi que dans les zones de faible intensité d'émission CL du puits quantique (cf. Figure 76 (a)), une émission à plus basse énergie 1,42 eV est détectée (cf. Figure 76 (b)). Cette émission se caractérise spatialement par :

- Une forme quasi-circulaire d'environ  $\sim 1 \mu\text{m}$  de diamètre,
- Une zone d'extinction au centre,
- et ces disques sont présents sur toute la surface de l'échantillon avec une densité moyenne de  $\sim 9 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

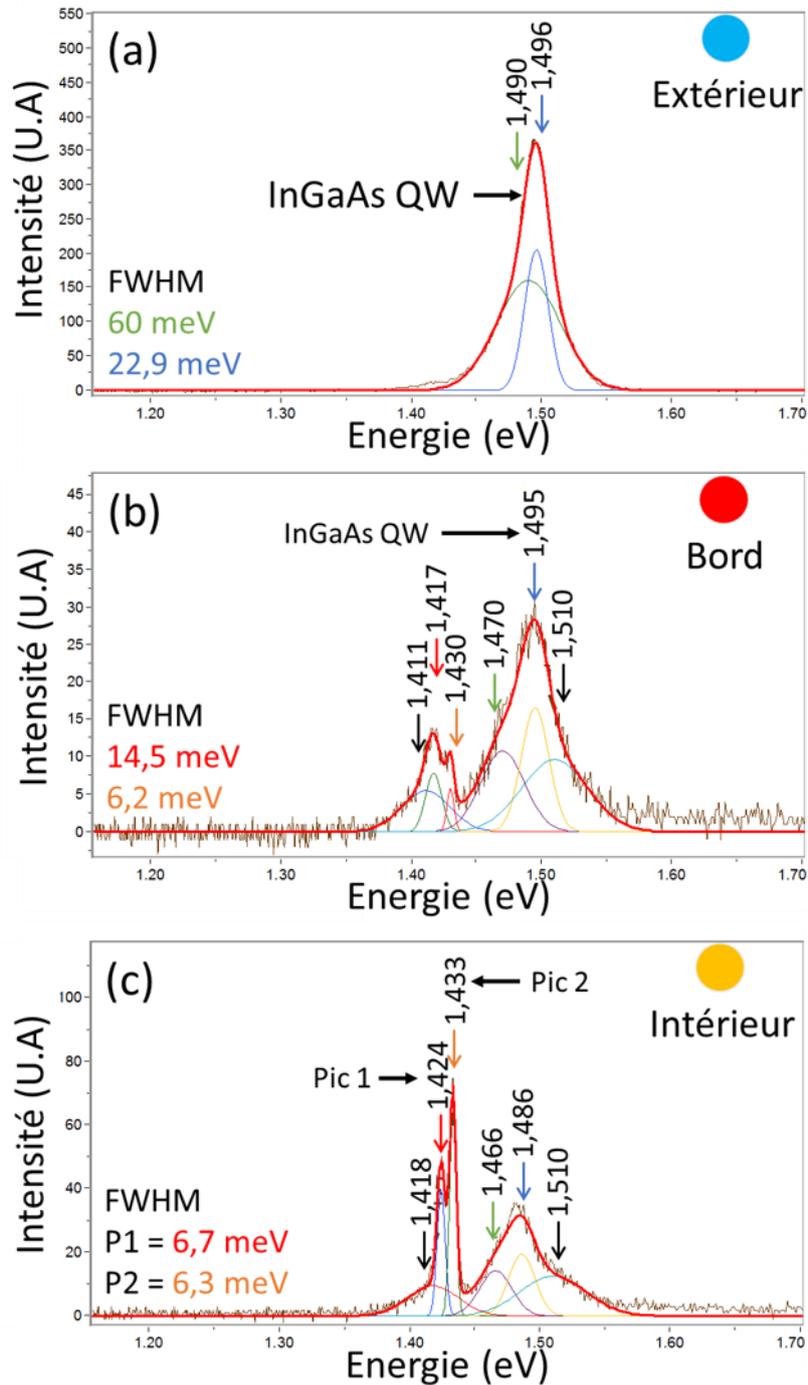


Figure 78 : Spectres CL correspondant (a) au point bleu (cf. Figure 76) situé à l'extérieur du cercle luminescent présenté Figure 76, (b) au point rouge situé au bord du cercle luminescent et (c) au point jaune situé à l'intérieur du cercle luminescent.

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'interprétation de la signature spectrale de ces cercles luminescent particuliers, comparés à l'émission du puits « normal » présent partout ailleurs sur la surface de l'échantillon. Un spectre CL local choisi à l'extérieur des cercles luminescent particuliers du puits quantique est présenté Figure 78 (a). Il montre une émission large et asymétrique. Le spectre est parfaitement ajusté par deux gaussiennes [83] avec un pic à plus forte énergie à 1,496 eV et un pic à

plus faible énergie à 1,490 eV. Ils sont respectivement attribués à la transition des excitons libres (FX) et à celle des excitons localisés (LX). L'émission LX du puits d'InGaAs est induite par les fluctuations de composition d'indium et d'épaisseur aux interfaces puits/barrières [83]. Dans notre cas, l'épitaxie III-V sur Si induit une grande densité de défauts, ce qui génère d'importantes variations de déformations. Ces variations peuvent être également responsables de l'élargissement de la largeur à mi-hauteur de l'émission du QW.

Proche du bord du cercle luminescent (Figure 76, point rouge), on observe sur la Figure 78 (b) une émission peu intense vers 1,43 eV alors que le signal du puits FX = 1,495 eV diminue en intensité. Son intensité est devenue si faible que le signal du buffer de GaAs à 1,510 eV est alors détectable. A l'intérieur du cercle luminescent (Figure 76, point jaune), on observe l'émission d'un doublet à plus basse énergie (pic 1 à 1,424 eV et pic 2 à 1,433 eV) Figure 78 (c) précédé d'un pic très peu intense et très large à 1,418 eV. L'intensité de ce doublet dans le cercle devient plus intense que celui de l'émission du puits. Ce doublet est caractérisé au travers tout l'échantillon par :

- Une énergie constante à l'échelle d'un même cercle luminescent,
- Des FWHM < 10 meV,
- Intensité pic 1 < Intensité pic 2,
- Une différence d'énergie  $\Delta E = |\text{pic 1} - \text{pic 2}| = 11 \pm 2 \text{ meV}$ .

Dans la suite, nous allons étudier les caractéristiques de luminescence de ce doublet en température et en courant de sonde pour comprendre l'origine de cette émission localisée.

### III.1.2.2. Etude CL en température du doublet.

L'étude de l'émission optique en fonction de la température peut être utilisée pour déterminer l'énergie d'activation. C'est l'énergie nécessaire pour qu'un atome (ou ion) passe d'un état d'équilibre à un état activé. La valeur de l'énergie d'activation est caractéristique de la nature de l'impureté présente. L'énergie d'activation notée  $E_a$  est régie par la loi d'Arrhenius [16]:

$$I = Ae^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (49)$$

Nous avons étudié différentes températures comprises entre  $10 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$ . Sur la Figure 79, on remarque que l'intensité du pic 1  $\sim 1,42 \text{ eV}$  décroît rapidement pour une élévation en température de 5 K. Cela montre qu'il provient bien d'un processus d'origine thermique.

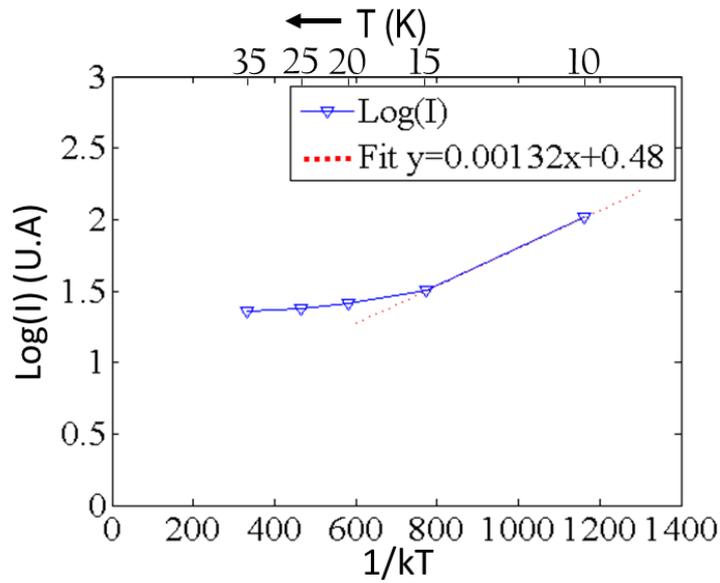


Figure 79 : Tracer de la variation de l'intensité  $\log(I)$  en fonction de la variation de la température pour le pic 1.

La loi d'Arrhenius s'applique seulement sur la partie linéaire de la courbe en  $1/kT$ . C'est la raison pour laquelle elle ne sera appliquée dans notre cas qu'entre  $T = 15$  K et 10 K. L'extraction de  $Ea$  ne pouvant être faite qu'avec deux points, nous ne donnerons qu'une valeur à titre indicatif :  $\sim 1,33$  meV. Une valeur aussi faible est caractéristique de la présence d'impuretés [12],[16].

### III.1.2.3. Etude CL en courant du doublet.

La mise en évidence de la présence d'impuretés peut être montrée par une étude en courant. L'étude en courant consiste à remplir les différentes bandes d'énergie présentes dans l'échantillon pour observer leurs comportements. Les mesures CL ont été réalisées à 0,1 nA, 1 nA et 4 nA.

Tableau 13 : Energie et intensité des pics 1 et 2 pour trois courants différents.

Courant [nA]	Pic 1 [eV]	I [U.A]	Pic 2 [eV]	I [U.A]
0,1	1,42	30	1,432	100
1	1,42	35	1,434	350
4	1,424	100	1,433	365

On observe qu'en augmentant le courant, l'énergie des pics 1 et 2 reste quasiment constante. Cela signifie que la position des pics reste indépendante de l'injection. Par conséquent, cela implique que la bande d'impureté est totalement saturée pour l'ensemble des valeurs des courants injectés. Une saturation aussi rapide prouve que la quantité d'impureté est limitée. Ceci indique qu'on a une transition liée à une impureté de type extrinsèque (BX) [58].

Les études en température et en courant nous montrent donc que le doublet est probablement lié à une transition due à la présence d'une impureté de type BX. Pour connaître la nature de l'impureté présente dans l'échantillon, une étude ToF-SIMS est réalisée.

### III.1.3. Etude ToF-SIMS.

La technique de caractérisation ToF-SIMS est une méthode d'analyse élémentaire de très haute sensibilité et d'extrême surface (épaisseur < 5 nm)<sup>14</sup>. L'échantillon, placé sous ultra vide est bombardé par des ions primaires. Des ions secondaires, sous la forme atomique ou moléculaire, sont alors émis de l'extrême surface. Leur masse est mesurée par un détecteur à temps de vol. On obtient alors un spectre de masse des éléments contenus dans l'échantillon. L'analyse a été faite avec un ToF-SIMS 5 de ION TOF<sup>15</sup>. On a utilisé une source d'ions Bi<sup>3+</sup> à 25 keV pour l'analyse et une source d'ions Cs<sup>+</sup> à 1 keV pour la gravure. Le bombardement ionique est fait avec un angle d'incident de 45 ° sur une zone d'analyse de 300 × 300 μm<sup>2</sup>.

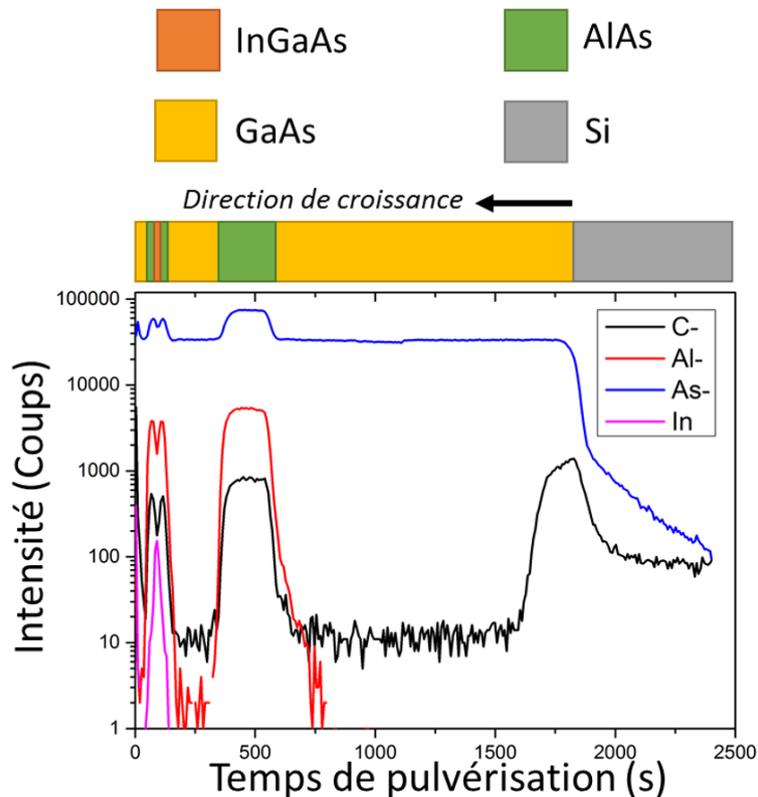


Figure 80 : Profil en intensité des différents éléments détectés dans les différentes couches analysées de l'échantillon QW8.

Le profil des différents éléments composant l'échantillon QW8 par ToF-SIMS est visible sur la Figure 80. On constate qu'une grande quantité de carbone est détectée dans les premiers nanomètres de la couche de GaAs épitaxiée sur le substrat de Si. Elle correspond à la couche de nucléation du buffer

<sup>14</sup> <http://www.sciencefrance.com/techniques/ToFSIMS/ToFSIMS.html#V2>

<sup>15</sup> <https://www.iontof.com/tof-sims-5-product-version-100mm-200mm-300mm.html>

de GaAs épitaxié à 350 °C pour laquelle le carbone est moins bien désorbé (I = 1000 coups). La couche suivante de GaAs est épitaxiée à 600 °C, ainsi la concentration en carbone chute. Cependant, la quantité de carbone détectée augmente dans la couche d'AlAs (I = 800 Coups) bien que la température de croissance soit toujours à 600 °C.

La littérature indique que la concentration de carbone est plus importante dans l'AlAs que dans le GaAs. Il est ainsi plus difficile d'obtenir des couches d'AlAs de haute pureté [29]. Ceci explique pourquoi sur la Figure 80, on observe une concentration en carbone dans l'AlAs avec une intensité de 800 coups pour une concentration dans le GaAs correspondant à une intensité de 10 coups à la même température de croissance. Notons toutefois que ces valeurs sont qualitatives. Une mesure quantitative aurait nécessité une calibration supplémentaire.

Le carbone semble donc être le contaminant le plus probable dans notre échantillon. Nous allons donc par la suite analyser plus en détail l'origine de cette contamination ainsi que son impact sur les propriétés électroniques du puits.

#### III.1.4. Contamination carbone d'un puits et impact sur ses caractéristiques d'émission.

Le précurseur organométallique de type Trimethyl utilisé en MOCVD est composé de liaisons III-carbure (radicaux alkyle) de type  $(CH_3)_3$ . Les précurseurs de groupe-III sont composés de  $Ga(CH_3)_3$  et  $Al(CH_3)_3$  soit respectivement TMGa et TMAI alors que la source de groupe-V est l'arsine  $AsH_3$ . Lors du processus de décomposition du précurseur du groupe-III, le carbone des liaisons carbure (ex : Al-C ou Ga-C) présents en surface n'est pas totalement désorbé par le gaz vecteur. Ainsi lors de la décomposition du précurseur de groupe-V, une fraction du carbone reste et s'incorpore dans la couche épitaxiée de GaAs ou d'AlAs [29],[84],[30].

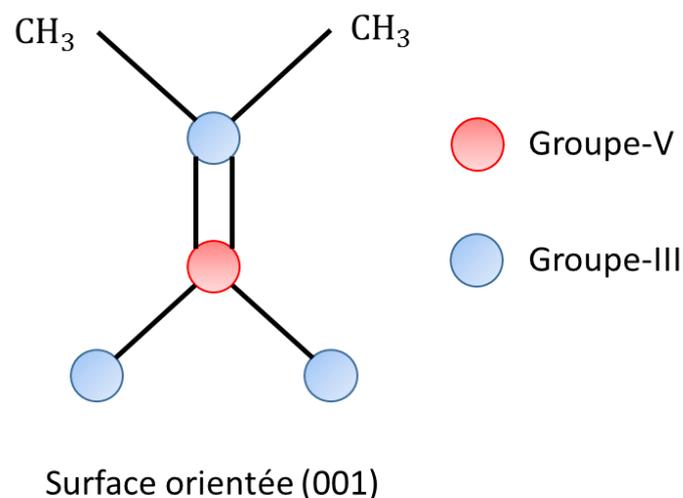


Figure 81 : Illustration schématique de la surface (001) après exposition à la source de groupe-III [30]. Les liaisons pendantes sont liées aux atomes de groupe-III et se terminent par des radicaux de type méthyle.

Le carbone incorporé, non intentionnellement, dans le GaAs est généralement un centre accepteur. Ainsi, la création d'un niveau accepteur par l'incorporation de carbone au cours de la croissance est probable. Ce carbone peut donc être à l'origine de l'émission de type BX des différents matériaux constituant l'empilement.

- (i) L'AlAs étant un semi-conducteur à gap indirect, il est peu probable de détecter une émission par transition radiative de type excitonique (FX ou BX).
- (ii) Le GaAs montre sur la Figure 78 (a-c) une émission FX à 1,51 eV très faible. Si on associe cela à la faible concentration en carbone détectée sur la Figure 80, l'émission BX associée au GaAs n'est probablement pas détectable.
- (iii) Le puits d'InGaAs reste donc la cause la plus probable à l'origine de l'émission BX d'une contamination carbone. On peut donc valider le fait que le puits émet à une autre énergie que 1,49 eV.

Une concentration élevée en carbone dans l'AlAs peut induire : 1- une présence dans les barrières d'AlAs et interagir avec les porteurs confinés du puits ou 2- une diffusion dans le puits via les interfaces AlAs/InGaAs.

Dans du GaAs massif, le carbone présent comme accepteur a une énergie de liaison de l'ordre de  $E_{bulk}^b = 26$  meV [85]. Dans le cas d'un puits quantique, l'interaction de l'exciton avec l'accepteur est variable [17],[20],[85],[86]. En effet, l'énergie de liaison d'un accepteur (ou donneur) dépend de :

- la largeur du puits  $l_{QW}$  ;
- la position du contaminant ;
- la déformation appliquée au puits.

Les premières simulations d'énergie de liaison d'une impureté dans un puits ont été réalisées par Bastard en 1981 [87]. Elles sont basées sur une impureté obéissant au modèle de l'atome d'hydrogène localisé entre des barrières infinies. Ce modèle est peu réaliste car pour un puits infiniment petit conduit à une énergie infinie. Ce modèle a été amélioré par Masselink en 1985 en prenant en compte des barrières finies [88]. La Figure 82 ci-dessous compare les deux modèles pour un carbone accepteur situé au centre ou au bord du puits [85]. Le puits étudié est du GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As et sur substrat GaAs et donc sans déformation.

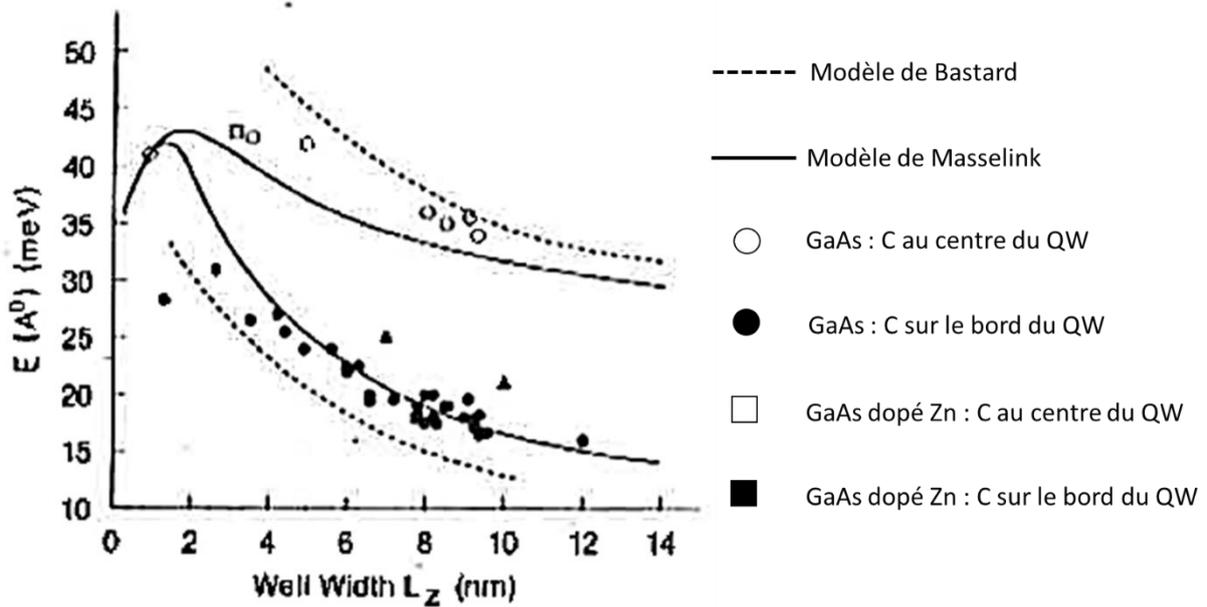


Figure 82 : Variation de l'énergie de liaison pour un carbone accepteur en fonction de l'épaisseur d'un puits quantique. On compare le modèle de Bastard (courbe en pointillée) avec le modèle de Masselink (courbe en noir) pour un accepteur carbone situé au milieu du puits (courbes du haut) et au bord du puits (courbes du bas). D'après [85].

D'après la Figure 82, un carbone situé au centre d'un puits de faible largeur induit une augmentation de son énergie de liaison ( $E^b \sim 36$  meV). Alors qu'un carbone situé au bord d'un puits a une énergie de liaison qui diminue. En effet, un exciton confiné dans un puits peu se lie à une impureté située au bord du puits ou même jusque dans la barrière [17]. L'énergie de liaison qui lie l'impureté à l'exciton sera dans ce cas plus faible d'où  $E^b \sim 23$  meV.

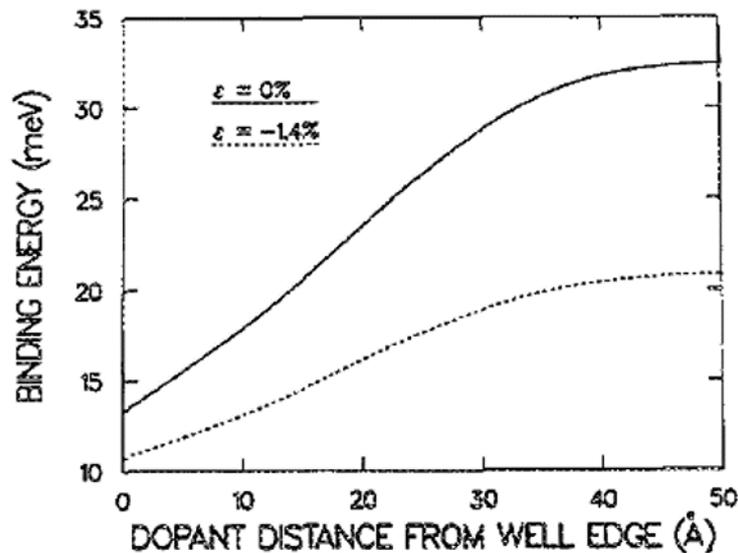


Figure 83 : D'après [86], variation de l'énergie de liaison d'un accepteur en fonction de sa position dans un puits quantique (i) de GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As avec  $\epsilon = 0\%$  ou (ii) d'In<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As avec  $\epsilon = -1,4\%$ .

De plus, le puits quantique d'InGaAs est soumis à une déformation biaxiale compressive induite par la croissance épitaxiale sur le GaAs. D'après Loehr et al. [86] (Figure 83) l'énergie de liaison  $E^b$  est plus faible pour un puits contraint que celle pour un puits relaxé. Dans notre cas, on estime que la baisse d'énergie est de 8 meV.

Deux cas sont possibles ; le carbone est situé (i) au centre du puits ou (ii) au bord du puits (ou dans la barrière). Ainsi, pour un puits d'InGaAs de 6 nm d'épaisseur en déformation biaxiale sur du GaAs, dans le cas où le carbone est situé :

- (i) au centre du puits, l'énergie de liaison serait  $E^b \sim 28$  meV
- (ii) au bord du puits, l'énergie de liaison serait  $E^b \sim 15$  meV

On constate que ces énergies de liaisons sont largement supérieures à celle observée (11 meV).

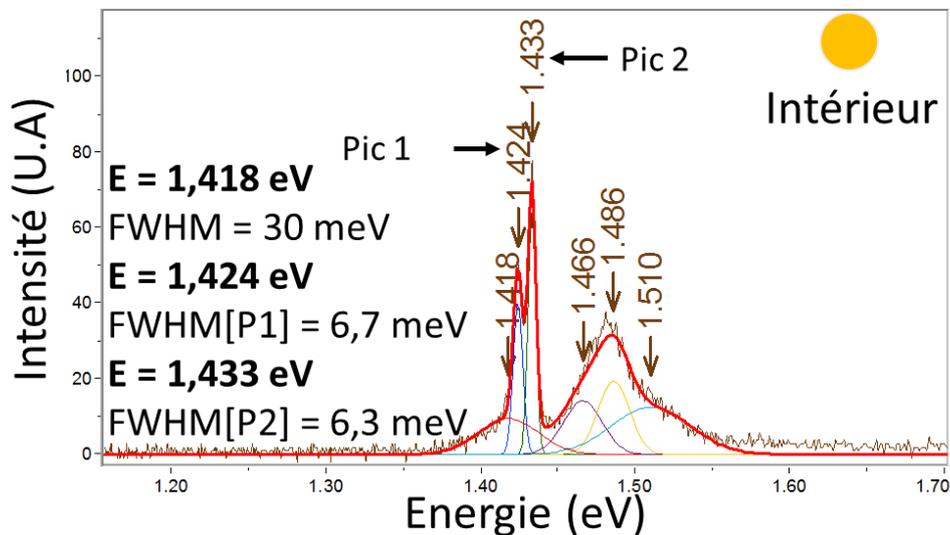


Figure 84 : Spectres CL de l'émission du doublet.

Par conséquent, bien qu'il y ait probablement du carbone dans le puits, celui-ci est en quantité insuffisante pour être détectée sur les spectres CL. L'émission du puits à 1,49 eV est très large et ne permet pas de discerner une éventuelle émission liée BX. Concernant le doublet de pics à 1,43 eV (pic 1 et pic 2 de la Figure 78 (c)), leur différence d'énergie est  $\Delta E = |\text{pic 1} - \text{pic 2}| = 11 \pm 2$  meV et s'approche de  $E^b \sim 15$  meV. On peut donc supposer que le pic à 1,424 eV est l'émission BX liée au carbone situé au bord du puits (ou dans les barrières) et le pic à 1,433 eV est l'émission FX dudit puits. Finalement, le pic le plus large et de faible intensité à 1,418 eV correspondrait à l'émission d'excitons localisés (LX). Si l'émission des excitons liés au carbone situé au bord du puits (ou dans les barrières) (BX) est détectable dans le cas de l'émission à FX = 1,43 eV, c'est parce que son intensité est très faible et son FWHM petit. Les émissions circulaires sont donc probablement des zones localisées qui sont homogènes en composition, en épaisseur et avec de bonnes interfaces.

L'observation simultanée de deux émissions FX du puits d'InGaAs en bord de la zone lumineuse (1,49 eV et 1,43 eV cf. Figure 84) est probablement induite par la poire d'interaction et de la diffusion des porteurs. Ces facteurs expliquent potentiellement la forme quasi-circulaire des doubles émissions.

**Nous avons mis en évidence que le doublet correspond probablement aux émissions FX et BX du puits dont l'exciton est lié à une impureté de carbone présente dans la barrière. L'écart en énergie entre FX et BX est cependant très faible comparé aux valeurs de la littérature, cela est probablement dû aux effets combinés de la localisation de l'impureté dans la barrière et d'un état particulier de déformation.**

Nous allons donc rechercher à caractériser l'état de contrainte locale du puits au voisinage d'une zone émettant une luminescence circulaire afin de vérifier cette hypothèse.

### III.1.5. Co-localisation CL/STEM avec la déformation.

Nous étudions les propriétés morphologiques de la zone lumineuse localisée sur la Figure 85 (a). Cette zone a la particularité d'avoir une extinction au centre et une propagation rectiligne de celle-ci. On applique la méthode d'extraction localisée qui est explicitée dans le Chapitre II.5.1. Cela nous permet d'extraire et de préparer une lame mince centrée sur le cercle lumineux (rectangle jaune Figure 85 (a)). On obtient une lame en vue transverse (Figure 85 (b)) que l'on étudie par STEM 30 keV. L'image STEM est présentée sur la Figure 85 (c), avec en bleu la zone correspondante à la position de la zone d'extinction du cercle lumineux.

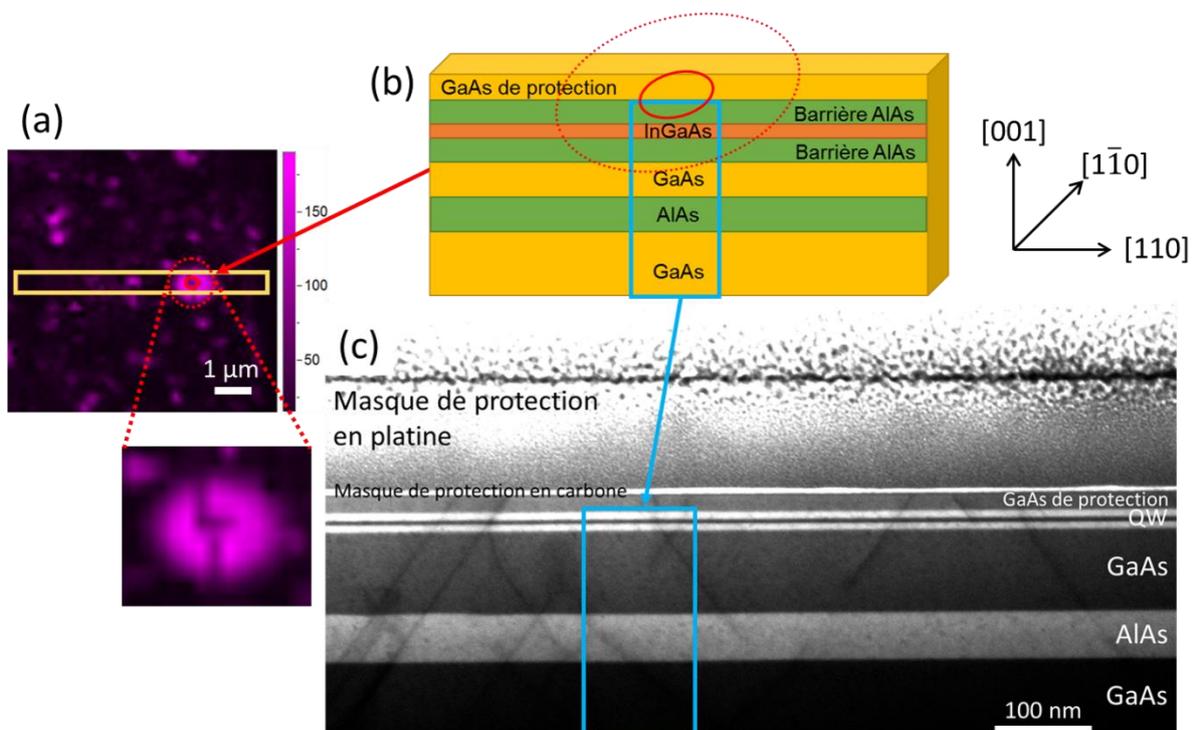


Figure 85 : Schéma de la corrélation spatiale entre les propriétés optiques et structurales : (a) Cartographie CL en intensité à 1,42 eV (en vue du dessus). Le rectangle jaune correspond à la zone extraite centrée sur la zone

*d'extinction du cercle luminescent. (b) Représentation schématique de la lame mince en vue transverse. (c) Image STEM de la lame mince. Le rectangle bleu correspond à la zone d'extinction du cercle luminescent.*

L'image STEM (Figure 85 (c)) montre qu'un grand nombre de défauts structuraux se situent dans la zone luminescente et traversent le puits quantique. Chacun de ces défauts traversants peut localement modifier les contraintes dans le buffer de GaAs et dans le puits quantique d'InGaAs. Ces défauts sont impliqués dans la zone d'extinction. Le champ de contrainte induit par un grand nombre de défauts ponctuels est difficile à calculer aussi, nous avons mesuré le champ de déformation dans la zone d'intérêt en utilisant une technique quantitative et spatialement résolue : la microscopie électrique par précession (N-PED). Cette technique permet d'obtenir une cartographie du champ de déformation d'une zone de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ .

L'étude de la déformation sur une lame ne permet pas d'analyser le cercle luminescent dans toutes les directions du plan. Nous sommes donc obligés d'extrapoler des tendances observées en 2 dimensions obtenues par N-PED.

Les relations de déformations utilisées en N-PED sont détaillées dans le Chapitre II.2.2.2.1.

Pour rappel le puits quantique d'InGaAs est situé entre deux barrières d'AlAs il est donc soumis à une contrainte biaxiale par le buffer de GaAs qui est relaxé. La différence de paramètre de maille entre le GaAs et l'AlAs est très faible soit :  $f = 0,121\%$ . Lors de l'épitaxie, le paramètre de maille de l'AlAs adopte celui du GaAs dans la direction [110]. D'où :  $a_{\text{AlAs}}^{\parallel} = a_{\text{GaAs}}^{\parallel}$  et dans la direction [001] on a  $\varepsilon_{zz}[\text{AlAs}] = 0,0176\% \approx 0$ . Par conséquent, la déformation de l'AlAs induite par le GaAs est quasi nulle.

Par contre au niveau du puits, dans la direction [110] on a aussi l'adaptation du paramètre de maille de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  avec celui du GaAs, soit  $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\parallel} = a_{\text{GaAs}}^{\parallel}$  donc  $\varepsilon_{xx} = 0$ .

Par conséquent dans la direction [001] :

$$\varepsilon_{zz} = \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) f(x_{\text{In}}) \text{ avec } f(x_{\text{In}}) = \frac{a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{bulk}} - a_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}}{a_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}}$$

La déformation devient alors  $\varepsilon_{xx} = 0$  et  $\varepsilon_{zz} > 0$  dans la direction [001].

La déformation du puits ne pouvant être analysée à cause de sa faible épaisseur, nous nous intéresserons donc plus particulièrement à la déformation des barrières.

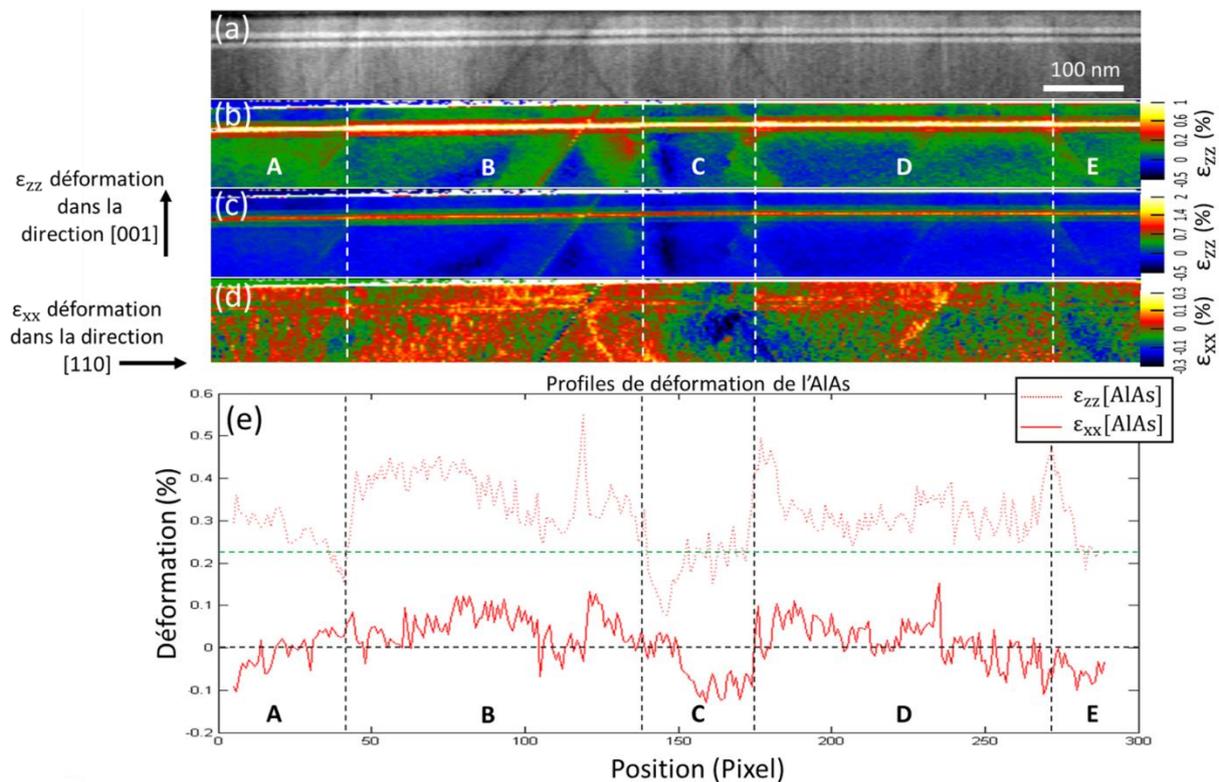


Figure 86 : (a) Image STEM reconstruite à partir d'intensité de taches sélectionnées sur le cliché de diffraction. (b) Cartographie N-PED de la déformation  $\epsilon_{zz}$  dans la direction [001] avec ajustement de la barre d'échelle pour observer les variations dans le buffer de GaAs. (c) Cartographie N-PED de la déformation  $\epsilon_{zz}$  avec ajustement de la barre d'échelle pour observer les variations de l'AlAs. (d) Cartographie N-PED de la déformation  $\epsilon_{xx}$  dans la direction [110]. (e) Profils intégrés de  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xx}$  des déformations de l'AlAs le long de l'image STEM.

Les cartographies de déformation correspondantes à la zone d'intérêt (Figure 86 (a)) sont présentées sur la Figure 86 (b-d). Les variations de couleur des différentes couches sur les cartographies de la Figure 86 sont liées à des modifications de la déformation. Les variations importantes de déformation des barrières sont utilisées pour délimiter les zones A, B, C, D et E. Les limites de ces zones semblent être liées à la présence de défauts traversants.

Observons les barrières d'AlAs sur la Figure 86 (b-e). Tout d'abord on constate que sa déformation n'est pas celle du GaAs, cela devrait pourtant être le cas pour une croissance épitaxiale. En théorie, la croissance d'AlAs sur un GaAs relaxé induit une déformation quasi nulle :  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xx}[\text{AlAs}] \approx 0\%$ . D'après la Figure 86 (e),  $\epsilon_{zz}[\text{AlAs}] \approx 0,21\%$  pour les zones A, C et E. Alors que les zones B et D présentent une déformation plus importante de l'ordre de  $\epsilon_{zz}[\text{AlAs}] \approx 0,37\%$ . Un comportement similaire est visible pour la déformation  $\epsilon_{xx}[\text{AlAs}]$ . De plus, la déformation  $\epsilon_{xx}[\text{AlAs}]$  des zones A, C et E tend vers une déformation négative alors que celle des zones B et D tend vers une déformation positive. Les zones B et D montrent également des déformations différentes des zones A, C et E dans la direction du plan. L'extension des zones B et D est de l'ordre de 600 nm. Les zones B et D semblent donc être liées à la zone lumineuse circulaire et la zone C peut être attribuée à la zone centrale d'extinction.

Le ToF-SIMS nous a montré que les barrières d'AlAs contiennent une grande concentration de carbone (cf. Figure 80). Le dopage AlAs:C a déjà été beaucoup étudié car il induit des modifications des propriétés électroniques [30],[84],[89]. Le carbone occupe préférentiellement les sites As. Le rayon covalent du carbone étant plus petit que celui des atomes d'arsenic, l'AlAs:C à fort dopage (concentration de trous :  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) possède un paramètre de maille plus petit que celui de l'AlAs. Par conséquent, l'AlAs:C subit une déformation en tension. La littérature rapporte que les interfaces de GaAs/AlGaAs peuvent être des zones riches en carbone durant la croissance [90],[91] à cause d'une différence de solubilité du carbone dans l'AlGaAs et le GaAs. Sur la Figure 86 (c), on observe en effet que les interfaces GaAs/AlAs des zones B et D sont nettement visibles. Ce contraste est lié à la diminution de la déformation à l'interface entre le GaAs et l'AlAs comme indiqué par des flèches noires sur les profils de déformation selon l'épaisseur de la Figure 87. Cette diminution de  $\epsilon_{zz}$  peut donc provenir d'une contraction de la maille au niveau des interfaces GaAs/AlAs dans le cas où une couche intermédiaire d'AlGaAs fortement dopée en carbone est présente.

De plus, les barrières d'AlAs montrent une déformation positive pour  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xx}$  (cf. Figure 86 (b-e)). Une déformation positive de l'AlAs est possible pour des cas particuliers de très forte concentration en carbone [92]. Les zones B et D présentent donc localement une très forte concentration en carbone. Les zones B et D sont délimitées par des défauts traversants. Le matériau III-V subit dans le volume des variations de déformation causées par ces dislocations. Elles semblent induire un enrichissement préférentiel en carbone des zones B et D. Les dislocations traversantes sont présentes lors de la croissance. Elles peuvent donc provoquer des variations localisées de déformation, et entraîner des modifications de l'incorporation des espèces. Cela conforte également notre hypothèse selon laquelle les modifications locales des zones B et D sont bien directement liées à la luminescence mesurée.

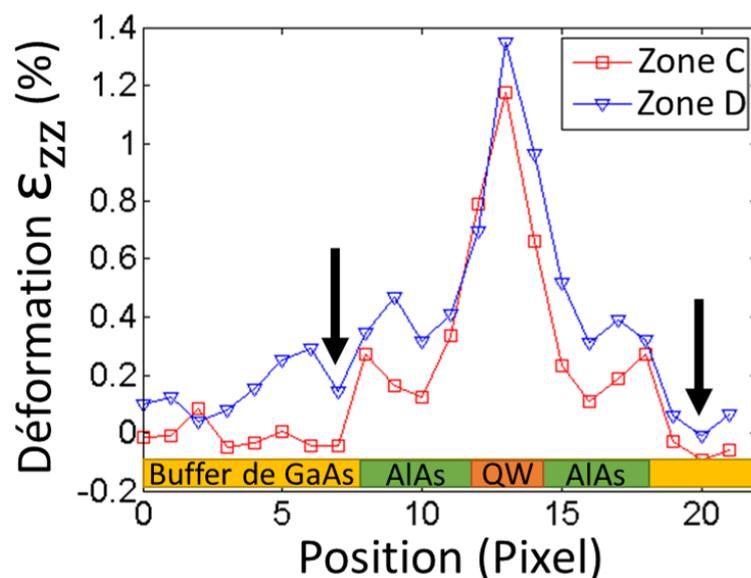


Figure 87 : Profils de déformation de  $\epsilon_{zz}$  de l'AlAs pour les zones C et D. Les flèches noires indiquent une contraction de la maille au niveau des interfaces GaAs/AlAs.

**Les cartographies de déformations obtenues par N-PED ont permis de mettre en évidence que l'émission circulaire est associée à des zones de déformations particulières des barrières**

d'AlAs. Ces déformations sont directement liées à un enrichissement localisé en carbone probablement favorisé par les défauts présents lors de la croissance qui induisent des variations de déformations dans le volume. On a pu localiser les zones correspondantes à la région d'émission particulière et à l'extinction au centre sur l'image STEM. En revanche, l'origine de l'énergie d'émission du puits à 1,43 eV au lieu de 1,49 eV reste à déterminer.

### III.1.6. Simulation des propriétés électroniques.

Les Figure 76 (a) et Figure 78 (c) présentent, le doublet situé à 1,424 eV et 1,433 eV dont la répartition spatiale d'intensité est quasi-circulaire. Ce doublet est associé à l'émission FX du puits d'InGaAs et à celle BX lié au carbone présent au bord du puits ou dans la barrière. Nous savons qu'il existe quatre facteurs pouvant modifier l'émission d'un puits : (i) la présence d'impuretés ; (ii) les variations d'épaisseur ; (iii) les variations de déformations ; (iv) la modification de la concentration en indium. Nous allons maintenant discuter chacun de ces paramètres à la lumière de nos résultats expérimentaux.

#### (i) Les impuretés.

Les impuretés incorporées au centre du puits quantique ne sont pas considérées ici car nous n'observons aucune augmentation de l'énergie de liaison où  $E^b \sim 28$  meV (cf. Chapitre III.1.4).

#### (ii) Les variations d'épaisseur.

Les variations d'épaisseur modifient l'énergie d'émission. En effet, une augmentation de l'épaisseur engendre une diminution du confinement quantique donc de l'énergie d'émission. Ainsi un puits quantique d' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$  peut émettre à 1,43 eV mais dans le cas d'une épaisseur de 10 nm. Cependant, les images (S)TEM montrent une épaisseur uniforme du puits autour de 6 nm.

#### (iii) et (iv) Les variations de déformations et la modification de la concentration en indium.

Une réduction de la déformation ou une augmentation de la concentration d'indium peuvent tous les deux induire une réduction de l'énergie d'émission. Cependant il est particulièrement difficile de dissocier ces deux effets [93],[94],[95]. C'est la raison pour laquelle ils seront traités ensemble.

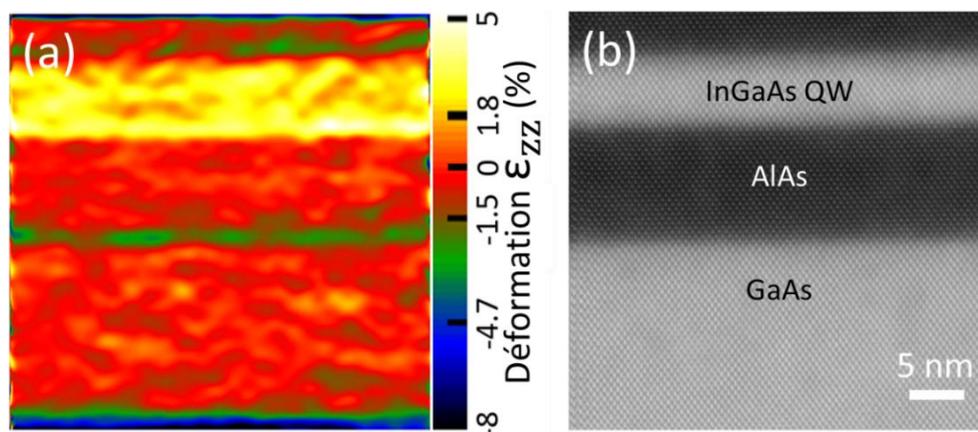


Figure 88 : Cartographie extraite de la zone D avec (a) déformation de  $\epsilon_{zz}$  obtenue par GPA et (b) image HR-STEM associée.

Nous savons que la valeur de la déformation  $\epsilon_{zz}[\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}]$  obtenue par N-PED n'est pas exploitable à cause de la taille de la sonde (2-3 nm). Nous utilisons donc la méthode GPA qui permet d'atteindre la résolution atomique pour déterminer la valeur  $\epsilon_{zz}[\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}]$ . On extrait du puits la valeur  $\epsilon_{zz}[\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}] = 2,3\%$ . En reportant cette valeur sur la Figure 89 (a), qui montre les variations de déformation de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sur du GaAs pour différentes concentrations d'indium avec différents taux de relaxation de la déformation  $\epsilon_{zz}$  du puits du cas complètement déformé biaxialement (0%) à celui totalement relaxé (100%), on constate qu'une déformation aussi importante de l' $\text{InGaAs}$  ne peut être obtenue uniquement que pour de l' $\text{InGaAs}$  biaxialement déformée sur du GaAs avec  $\text{In} = 16,5\%$ . Cette valeur de déformation (2,3%) est inatteignable dans le cas d'une concentration d'indium  $\text{In} = 11 \pm 1,5\%$  comme celle déterminée par CL dans les zones lumineuse dites « normale », même pour les cas partiellement relaxés.

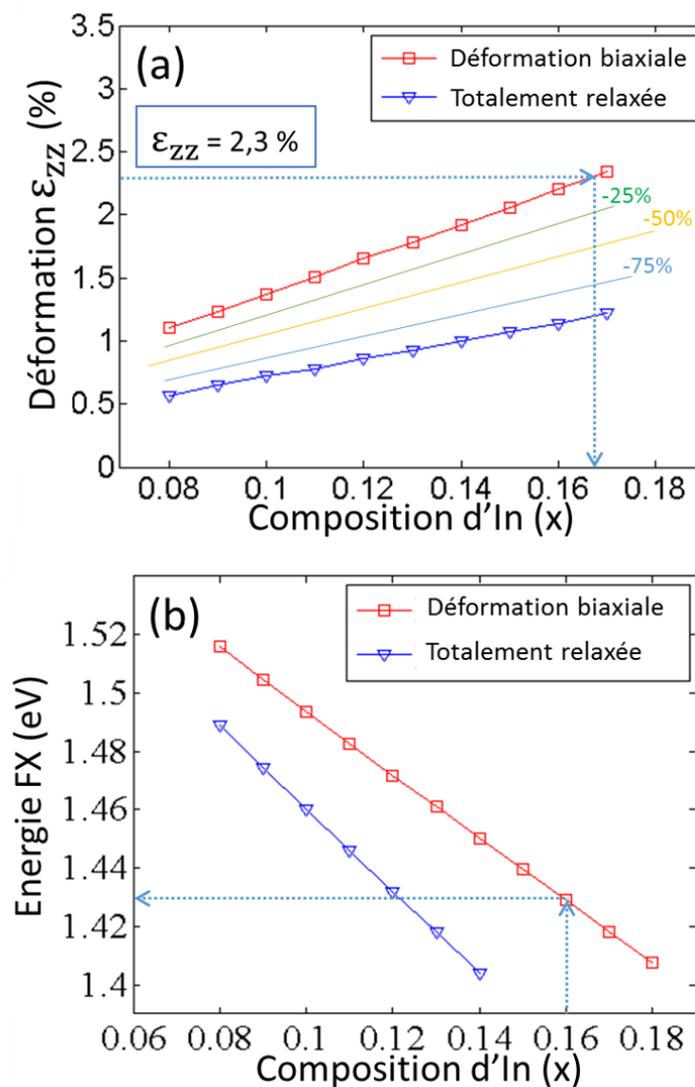


Figure 89 : (a) Déformation de  $\epsilon_{zz}[\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}]$  calculée d'après les équations (46)-(48) détaillées dans le Chapitre II.2.2.2.1 en fonction de la quantité d'indium pour différents taux de réduction de la déformation. (b) Variation de l'énergie d'émission  $FX$  en fonction de la quantité d'indium incorporée dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

La Figure 89 (b) présente l'énergie d'émission FX calculée à l'aide de NextNano pour un puits déformé biaxialement ou complètement relaxé sur du GaAs en fonction de sa composition d'indium. En reportant sur la Figure 89 (b) la valeur  $In \approx 16\%$ , (l'arrondi au pourcent) déterminé d'après la déformation du puits mesurée par la méthode GPA, on obtient une émission FX  $\approx 1,43$  eV. Cette énergie correspond à l'émission émise dans le cercle lumineux. Finalement, on constate que l'émission  $FX_{In \approx 0,16} \approx 1,43$  eV est toujours liée à une émission BX lié au carbone situé au bord du puits (ou dans les barrières). Cela permet d'affirmer que l'augmentation locale de la concentration en carbone dans l'AlAs et l'augmentation locale de la concentration en indium du puits ont la même origine.

L'origine de la zone luminescente circulaire du doublet à basse énergie du puits (zones B et D) a été élucidée, attachons-nous maintenant à la compréhension de la zone éteinte du centre. Les cartographies de déformation N-PED de la zone C, associée à la zone d'extinction au centre, présente une déformation différente des zones B et D luminescentes. L'origine de ces variations de déformations est certainement liée à la croissance épitaxiale qui peut engendrer des phénomènes de relaxation plastiques. En effet, les dislocations émergentes permettent de relaxer la contrainte globale. Mais ces dislocations induisent localement d'importantes déformations non homogènes au sein des couches. Certaines configurations dans l'agencement des dislocations semblent favoriser un enrichissement localisé en carbone et en indium. Ainsi dans le cas présent, une petite zone de déformation plus importante peut subsister (la zone C au centre) entourée d'une zone de déformation plus faible issue d'une relaxation plastique (zones B et D où la déformation  $\epsilon[AlAs]$  positive est plus élevée). Cette zone peut alors présenter une composition et/ou un état de déformation très différente des zones adjacentes, potentiellement défavorable à l'émission du puits.

### III.1.7. Conclusion.

Nous avons mis évidence, sur l'ensemble de l'échantillon, des zones d'émissions circulaires, de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre, possédant au centre une zone d'extinction. Ces zones d'émissions quasi-circulaires sont caractérisées par un double pic et séparées par une faible énergie de liaison  $E^b = 11 \pm 2$  meV. L'analyse par ToF-SIMS a mis en évidence une contamination carbone importante dans les couches d'AlAs. Le dopage non intentionnel de carbone est induit par l'utilisation du précurseur TMAI lors de la croissance par MOCVD. Les images STEM confirment la présence d'une grande densité de dislocations dans tout l'échantillon. Leur présence au cours de la croissance induit localement des variations de déformation délimitées par des défauts traversants. On a montré par des mesures de déformations que les émissions circulaires étaient liées à une zone de plus forte déformation entourée par une zone de plus faible déformation visible particulièrement au niveau des barrières d'AlAs. Ces déformations semblent favoriser un enrichissement local en carbone dans l'AlAs et en indium dans le puits allant jusqu'à 16%. Cette augmentation de la quantité d'indium est responsable de l'émission du puits vers une énergie plus faible (1,43 eV). Ainsi, le double pic d'émission est identifiée comme étant l'émission du puits  $FX_{In \approx 0,16} \approx 1,43$  eV et  $BX_{In \approx 0,16} \approx 1,42$  eV lié au carbone situé au bord du puits (ou les barrières) dans les zones de forte déformation positive.

En hétéroépitaxie sur silicium l'un des enjeux est de réduire l'épaisseur des couches tampons épitaxiées pour réduire le temps et les coûts de fabrication. Le rôle du buffer est de réduire la densité de défauts atteignant les structures actives. Cette étude a permis de montrer l'impact des variations de déformations induites par les nombreux défauts traversant la couche active qui altèrent son homogénéité d'émission. Notre étude a donc permis de mettre en évidence l'importance de buffer en vue de réduire le nombre de défauts traversants, mais aussi d'améliorer l'homogénéité en composition et contraintes entre les défauts.

## Chapitre IV

### Etudes de puits quantiques d'InGaAs sur substrat Si par épitaxie sélective et méthode ART.

#### IV.1. Etude d'un puits quantique d'InGaAs épitaxié par croissance sélective en cavité.

##### IV.1.1. Description de l'échantillon.

Connu sous le nom de piégeage de défauts par rapport d'aspect (dite « ART »), cette méthode utilise le rapport d'aspect hauteur (murs d'oxydes  $\text{SiO}_2$ ) / largeur (cavité) pour piéger les défauts émergents.

Le procédé utilisé est détaillé Chapitre I.2.3. La préparation du substrat et les conditions de croissances du buffer de GaAs sont expliquées dans le Chapitre I.2.2. Une première barrière d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  (8 nm) est épitaxiée à 600 °C sur un buffer de GaAs. La température est abaissée à 540 °C pour favoriser l'incorporation d'indium [96] et faire croître un puits d'InGaAs de 10 nm à 30% d'indium. La température est ensuite réaugmentée à 600 °C pour faire croître la deuxième barrière d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  (8 nm). La dernière étape de la croissance consiste à déposer une couche de protection de GaAs de 20 nm d'épaisseur. La Figure 90 (a) présente un schéma représentatif de l'échantillon (nommée P07).

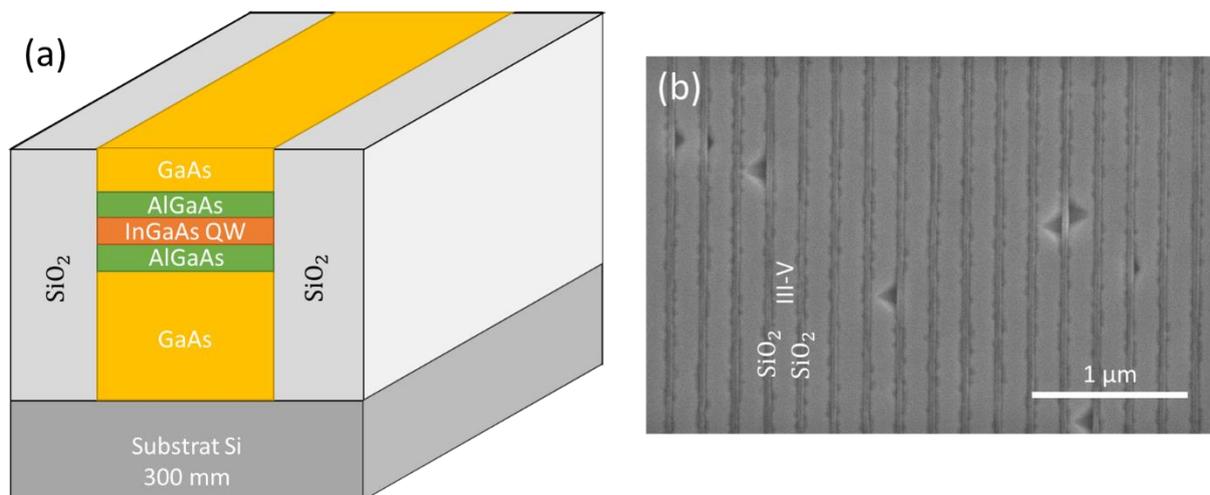
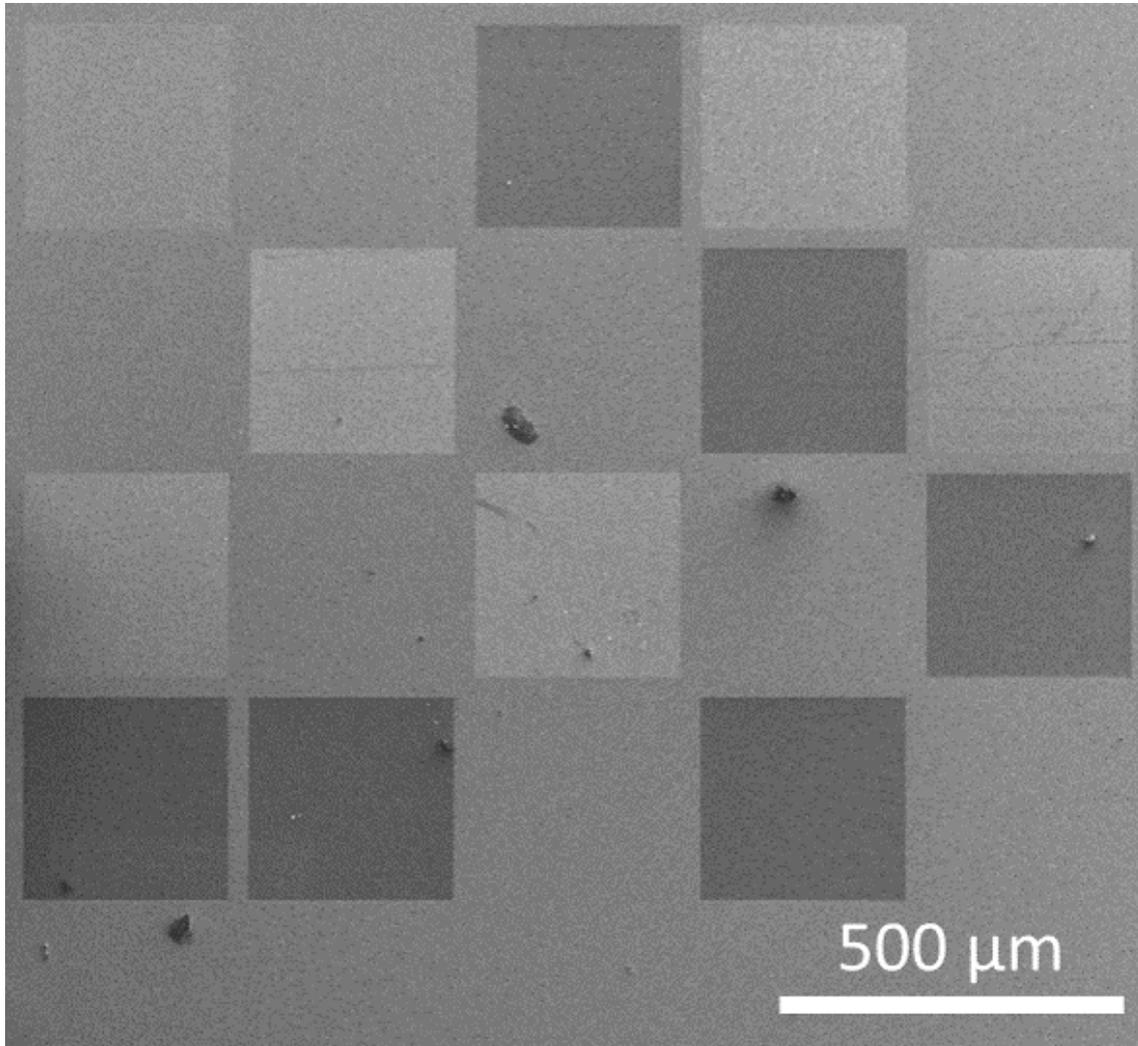


Figure 90 : (a) Représentation schématique en vue transverse de l'empilement des différentes couches III-As de l'échantillon P07 obtenu par épitaxie sur Si suivant la méthode ART et (b) image SEM en vue du dessus.

Les zones structurées par des tranchées dans la couche de  $\text{SiO}_2$  se présentent sous forme de carré de  $300\ \mu\text{m}$  de côté. Ces derniers, sont visibles sur la Figure 91 :



*Figure 91 : Image SEM du substrat avec des motifs de  $\text{SiO}_2$  après croissance. Le contraste entre les carrés vient du type de croissance présent. Ainsi les carrés en gris foncé ne contiennent que de l'oxyde (problème de procédé RIE); gris clair contiennent une croissance 2D de III-V (car plus de murs d'oxyde) et gris très clair contiennent des lignes de III-V entre des murs d'oxyde.*

Nous étudierons les motifs ayant un rapport d'aspect de  $\sim 1,3$  (soit une hauteur de  $160\ \text{nm}$  pour une largeur de  $100\ \text{nm}$  de fond de cavité et de  $130\ \text{nm}$  de haut de cavité). Dans cette étude, la structure épitaxiée est confinée entre les murs d'oxyde.

## IV.1.2. Etude optique et morphologique.

### IV.1.2.1. Analyses optiques en CL.

Pour cet échantillon, la surface scannée est de l'ordre de  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ , cette valeur est le meilleur compromis entre la dimension de la zone scannée, le nombre de pixels et la durée d'acquisition. Cet optimum prend également en compte l'intensité du signal détecté ainsi que la stabilité de l'équipement CL pendant l'acquisition d'une cartographie.

L'étude CL est effectuée à basse température ( $T = 10 \text{ K}$ ) à  $5 \text{ keV}$  avec un courant de  $4 \text{ nA}$  et un temps d'intégration de  $500 \text{ ms}$  ( $32 \times 32$  pixels). Un spectre d'émission CL est présenté Figure 92 (a). La FWHM du pic est très large  $\sim 30 \text{ meV}$  et le spectre présente des pics secondaires qui peuvent correspondre à plusieurs processus émissifs. Toutefois, la présence d'oscillations peut également être liée à des franges d'interférences. Pour obtenir un modèle simplifié, l'émission est ajustée par une seule gaussienne et les cartographies CL en intensité et en énergie correspondantes sont présentées Figure 92 (c-d).

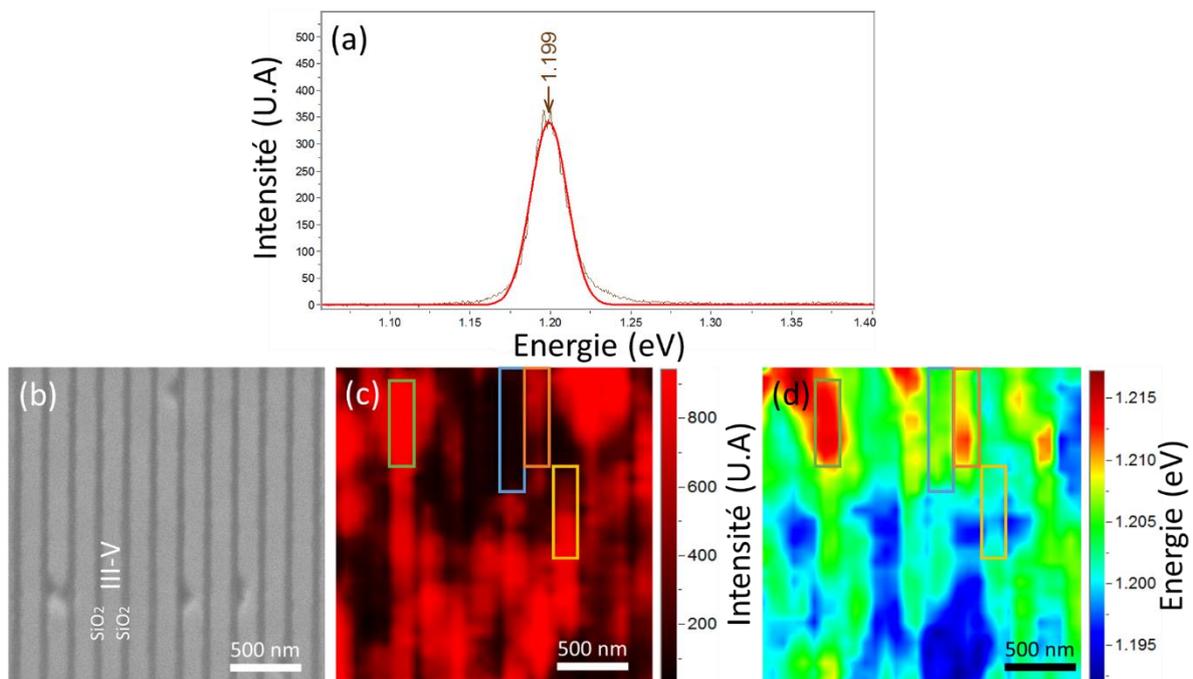


Figure 92 : (a) Spectre CL avec ajustement par une gaussienne. (b) Image SEM-CL d'une zone étudiée et les cartographies CL en (c) intensité et en (d) énergie associées.

Sur la cartographie en intensité Figure 92 (c), on peut observer que la luminescence n'est pas homogène en intensité le long d'une ligne. Elle est fragmentée suivant des zones de plusieurs centaines de nm de long. Ainsi, des segments d'intensité différente peuvent être définis : segment luminescent (rectangle vert), éteint (rectangle bleu), en transition brutale (rectangle jaune) ou en transition lente (rectangle orange). Ces segments sont également observables sur la cartographie en énergie (Figure 92 (d)). Les zones de transition en intensité correspondent à des zones en transition d'énergie.

Afin de comprendre l'origine des différentes zones optiques le long d'une même ligne, des prélèvements longitudinaux sont réalisés pour être observés par STEM (30 keV).

#### IV.1.2.2. Analyses morphologies en (S)TEM et N-PED.

Deux échantillons contenant des lignes préalablement étudiées en CL sont prélevés par FIB/SEM.

##### a) Ligne 1

L'image STEM est présentée Figure 93. Elle est traversée par quatre dislocations nommées d1 à d4, deux fautes d'empilement SF1 et SF2, et un défaut D non identifié qui ne sera pas étudié.

**A noter :** La position des défauts traversants le puits quantique est indiquée par des flèches noires (d : dislocation et D : défaut) et rouges (SF : faute d'empilement).

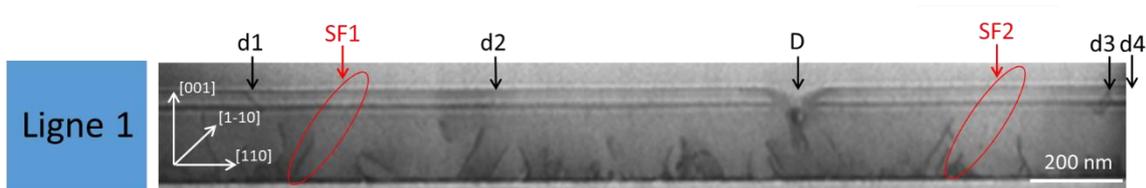


Figure 93 : Image STEM 30 keV (vue transverse) de la ligne 1.

Entre **d1 et D**, les défauts structuraux et les principales modifications morphologiques sont présentées Figure 94 (a-c). Les variations en épaisseur du puits sont représentées par deux lignes jaunes Figure 94 (a et c). Une variation est induite (i) par d1 en traversant le puits et une autre (ii) intervient entre d2-D.

Entre **d2 et D**, il n'y a pas de défaut traversant pouvant expliquer la variation en épaisseur (ii). Cependant, l'image TEM de la Figure 94 (c) montre un contraste plus clair au niveau du buffer de GaAs. Ce contraste semble être lié à la présence des dislocations émergentes générées à l'interface GaAs/Si. Ces dislocations peuvent induire, autour d'elles, des champs de déformation dans le buffer de GaAs. L'extension de cette déformation du buffer peut potentiellement affecter la croissance du puits d'InGaAs. Ici, elle se caractérise par une variation lente en épaisseur (cf. Figure 94 (c)).

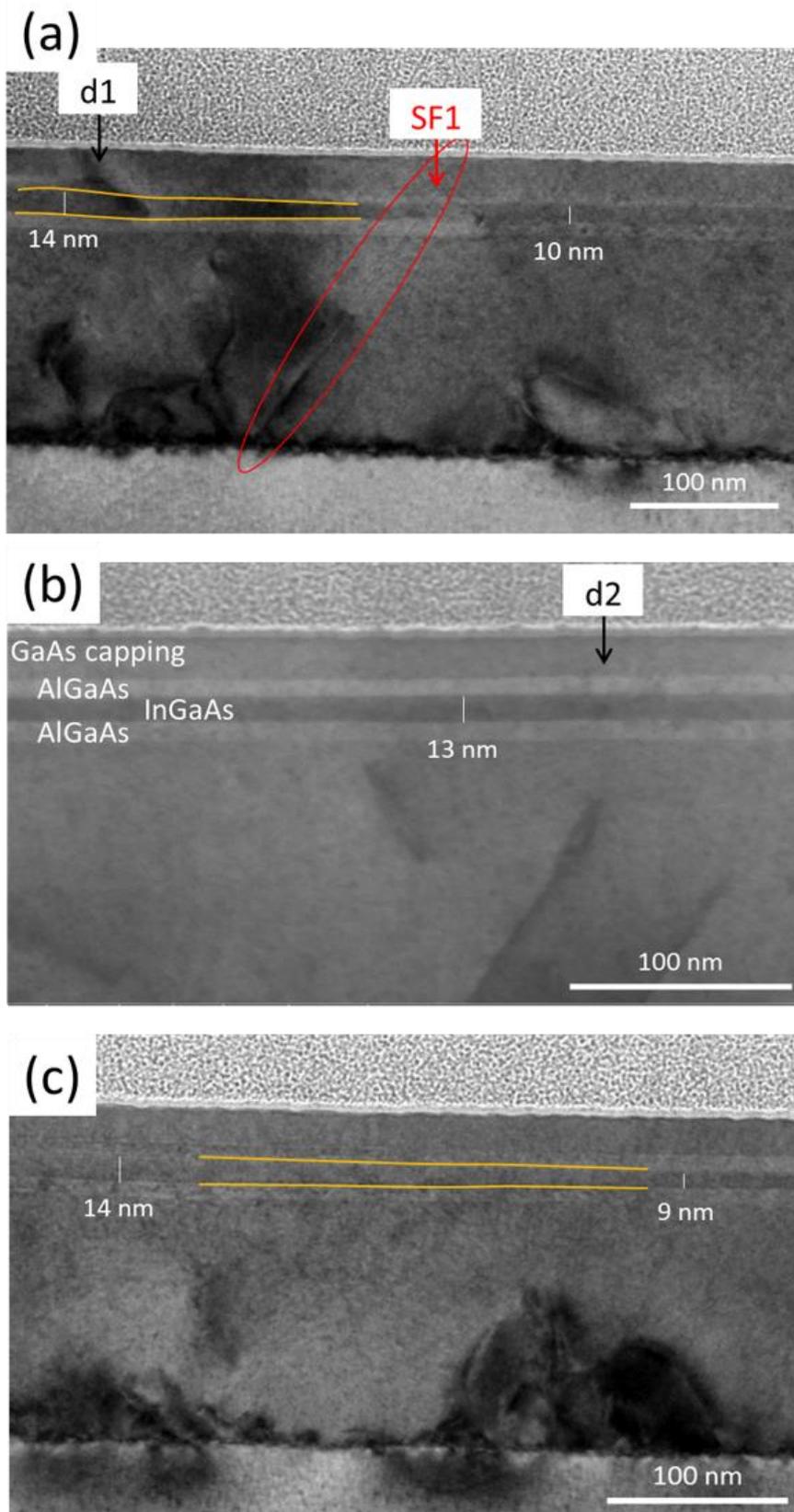


Figure 94 : Images (S)TEM (a) entre  $d1$  et SF1 avec une variation d'épaisseur du puits induit par  $d1$ , (b) visualisation de  $d2$  et (c) variation d'épaisseur entre  $d2$  et  $D$ .

Entre **D** et **d4**, les défauts structuraux et les principales modifications morphologiques sont présentées Figure 95 (a-b). Une variation en épaisseur est visible (iii) au niveau de d3/d4. Toutefois, d3 n'est pas une dislocation émergente générée à l'interface GaAs/Si, elle est seulement localisée dans le puits quantique. Il est probable que la variation d'épaisseur soit due à la dislocation traversante d4 qui est générée au niveau du buffer et se propage jusqu'à la surface de l'échantillon.

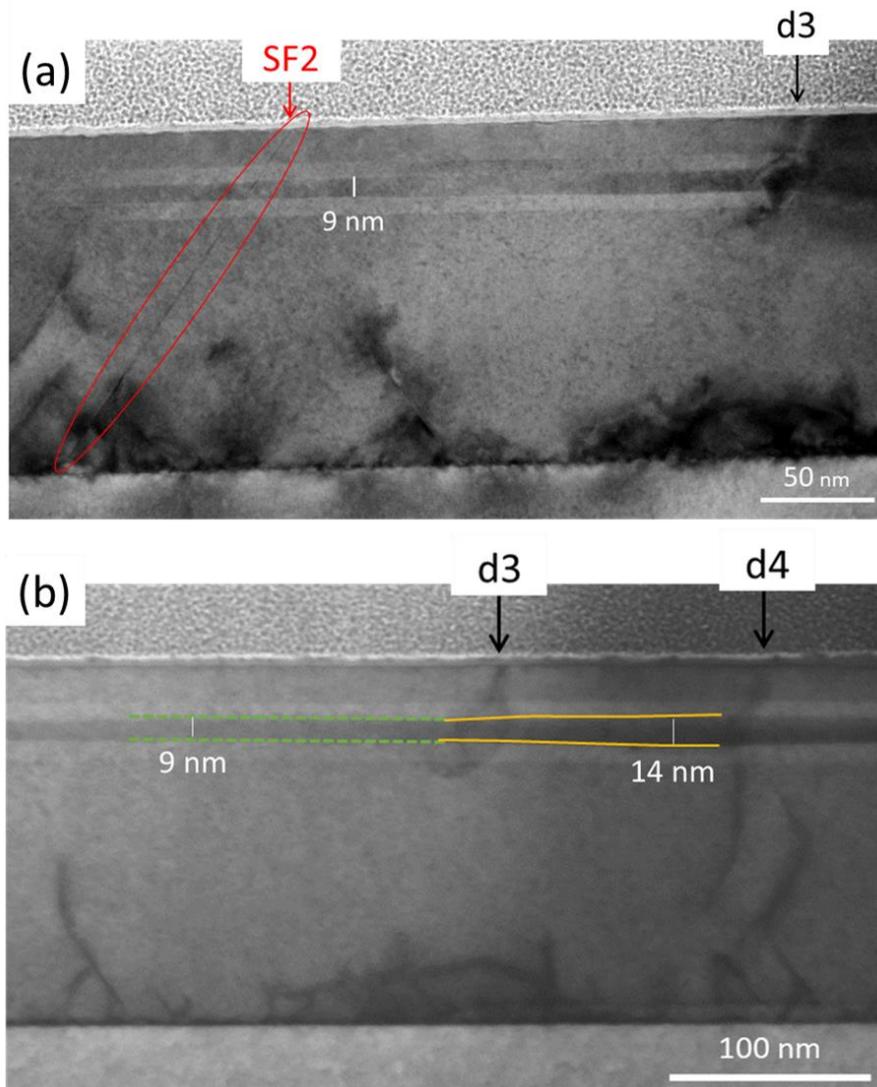


Figure 95 : Image TEM (a) entre SF2 et d3 et image STEM (b) variation de l'épaisseur du puits induit par d3 et d4.

Notons qu'ici les deux fautes d'empilement SF1 et SF2 n'affectent pas la morphologie du puits quantique. On notera également qu'à l'inverse des dislocations ces deux fautes d'empilement ne présentent pas de contraste dans leur environnement proche.

b) Ligne 2

Son image STEM est présentée Figure 96. Elle est traversée par un défaut  $D'$  non identifié, cinq fautes d'empilement  $SF1'$  à  $SF5'$  et deux dislocations  $d1'$  et  $d2'$ .

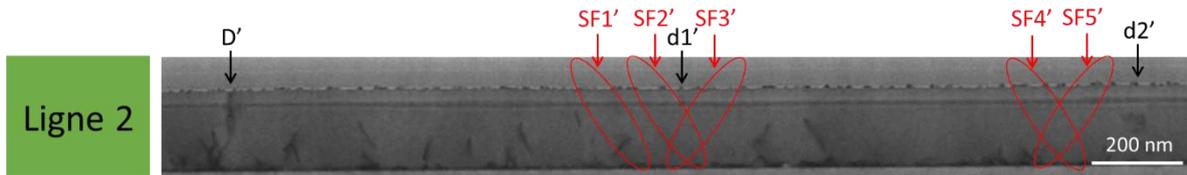


Figure 96 : Image STEM 30 keV (vue transverse) de la ligne 2.

Entre  $D'$  et  $SF3'$ , les défauts structuraux et les principales modifications morphologiques sont présentées Figure 97 (a-b). Deux variations en épaisseur sont induites par (i)  $D'$  et (ii)  $d1'$  en traversant le puits. Les fautes d'empilement  $SF1'$  à  $SF3'$  ne provoquent aucun changement morphologique. De  $SF3'$  à  $SF4'$ , l'épaisseur d'environ 11 nm est constante (non montré).

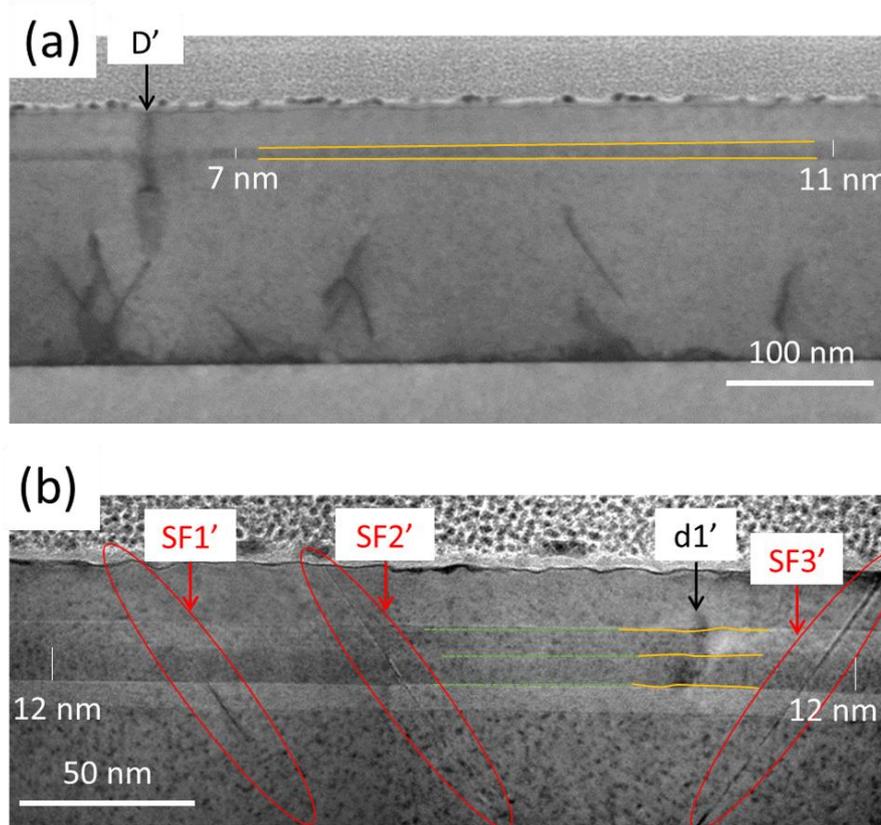


Figure 97 : Image STEM (a) variation de l'épaisseur du puits induit par  $D'$  et image TEM (b) visualisation de  $SF1'$  à  $SF3'$  avec une modification du puits au niveau de  $d1'$ .

Entre  $SF4'$  et  $d2'$ , les modifications morphologiques, sont présentées Figure 98 (a-b). On observe une importante variation en épaisseur (iii) induite par  $SF5'$ . Elle est la seule faute d'empilement ici à provoquer une modification morphologique. Notons toutefois que la proximité de la dislocation  $d2'$  peut jouer un rôle dans cette variation d'épaisseur du puits quantique.

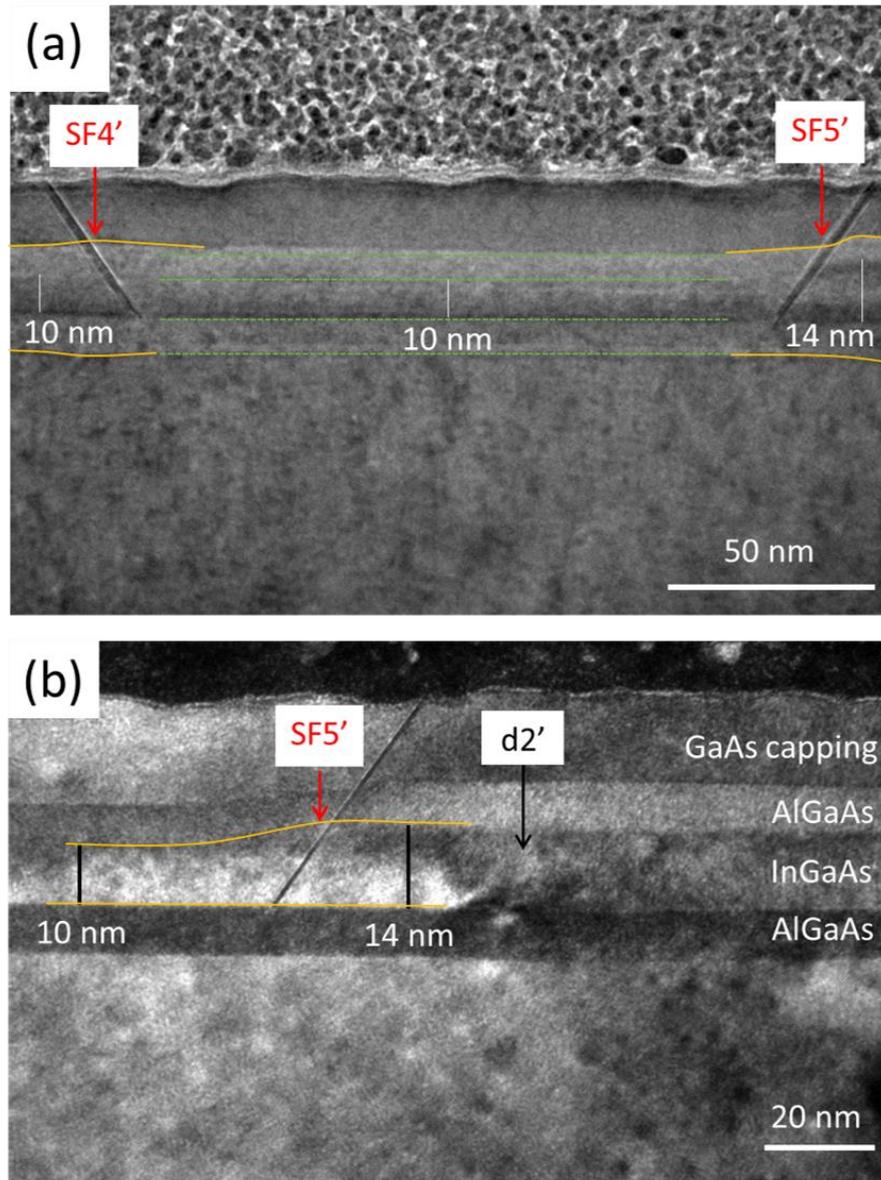


Figure 98 : Images TEM, (a) variation de l'épaisseur du puits induit par SF4' et SF5' et (b) visualisation de SF5' avec une modification du puits au niveau de d2'.

Nous avons pu observer que la majorité des fautes d'empilement ne provoquent pas de variation d'épaisseur du puits quantique d'InGaAs hormis un cas (SF5') avec une variation abrupte sur une longueur de 20 nm. Nous avons observé qu'elles ne sont pas accompagnées de contraste donc pas de champs de déformation. Nous avons également constaté que les lentes modifications d'épaisseur sont essentiellement induites par des dislocations qui traversent ou qui sont localisées dans le puits d'InGaAs et possiblement par des défauts émergents issues de l'interface GaAs/Si confinés dans le buffer de GaAs à proximité du puits d'InGaAs.

Nous allons donc étudier dans la suite de ce travail, les variations de déformations en coupe transversale (Figure 99 (a)) par N-PED (cf. Figure 99 (b)) pour une zone présentant deux dislocations

traversantes (d), des dislocations non traversantes localisées dans le buffer et deux fautes d'empilement (SF).

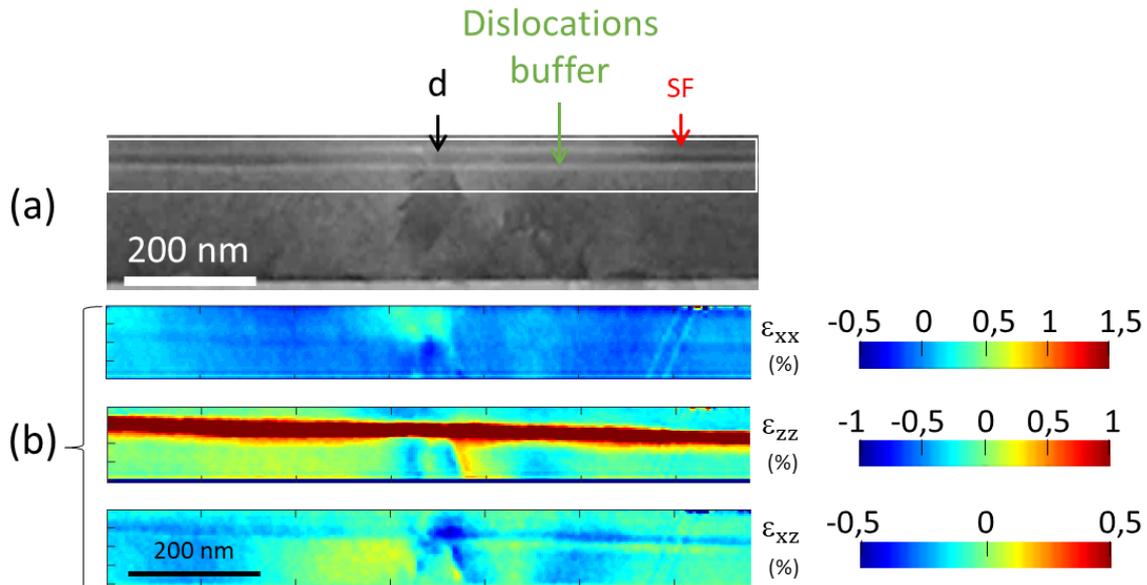


Figure 99 : (a) Image STEM 30 keV (en vue longitudinale). (b) Cartographies de déformation N-PED correspondantes à la zone encadrée en blanc sur l'image STEM ; avec la déformation  $\epsilon_{xx}$  dans la direction [110], la déformation  $\epsilon_{zz}$  dans la direction [001] en échelle saturée pour observer le GaAs et le cisaillement  $\epsilon_{xz}$  dans la direction [110],[001].

Les Figure 99 (a) et (b) montrent respectivement une image STEM à 30 keV et les cartographies de déformation  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xz}$ . Plusieurs dislocations (zone d) traversent le puits et sont visibles sur l'image STEM de la Figure 99 (a). On observe entre les dislocations traversantes un contraste plus foncé au niveau du buffer de GaAs qui s'étend jusqu'au puits quantique. Les cartographies de déformation de la Figure 99 (b), montrent que les dislocations traversantes provoquent des variations locales des déformations  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xz}$  et délimitent également deux zones présentant des déformations  $\epsilon_{zz}$  différentes avec à gauche  $\epsilon_{zz} = 0,2\%$  et à droite  $\epsilon_{zz} = -0,1\%$ . Dans le cas présent, ces dislocations traversantes modifient d'une part localement la déformation du puits et du buffer, et d'autre part délimitent aussi des zones de déformations différentes du buffer.

Les dislocations émergentes issues de l'interface GaAs/Si (cf. Figure 99 (a)) induisent également aussi un contraste plus foncé. Les cartographies de déformation de la Figure 99 (b) mettent en évidence que ces dislocations émergentes modifient la déformation du buffer de GaAs selon  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xz}$  et que le puits quantique d'InGaAs est probablement indirectement affecté. Ces dislocations localisées dans un buffer de faible épaisseur modifient localement aussi la déformation de puits quantique.

Les figures 99 (b) montrent que les fautes d'empilements ne provoquent pas de déformation du puits et du buffer en les traversant.

Nous avons mis en évidence grâce aux cartographies de déformation par N-PED réalisées le long des lignes que les dislocations traversantes ou localisées dans le buffer induisent des déformations

suffisantes autour d'elles pour affecter localement l'état de contrainte du puits. Ces dislocations en traversant le puits d'InGaAs semblent délimiter des domaines ayant des états différents de déformation.

Pour visualiser la déformation dans les autres directions, nous étudions l'échantillon en coupe transverse (cf. Figure 100 (a)). Trois lignes A, B et C sont présentées. Elles ont chacune des contrastes très distincts. On peut observer que la structure A présente le même contraste que la zone b1 alors que la structure C présente le même contraste que la zone b2. On étudie par N-PED la déformation de la structure B, les cartographies sont présentées Figure 100 (b).

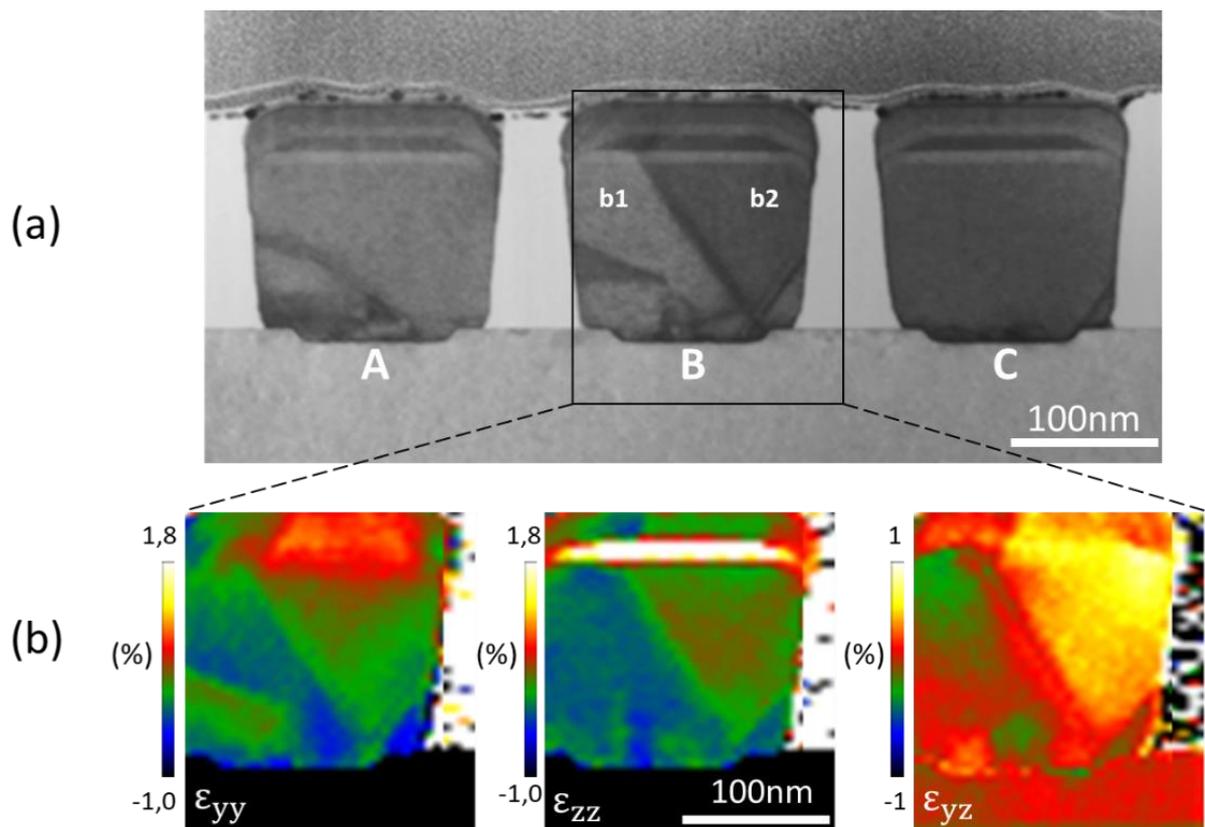


Figure 100 : (a) Image STEM 30 keV (vue transverse). (b) Cartographies de déformation N-PED correspondantes à la zone encadrée en noir de la structure B; avec la déformation  $\epsilon_{yy}$  dans la direction  $[1-10]$ , la déformation  $\epsilon_{zz}$  dans la direction  $[001]$  et le cisaillement  $\epsilon_{yz}$  dans la direction  $[1-10],[001]$ .

L'analyse en déformation par N-PED montre que deux lignes, dans notre cas A et C, peuvent avoir des états de déformation assez différents malgré l'absence de défaut visible. En observant la structure B, il en ressort que le buffer de GaAs subit des déformations  $\varepsilon_{yy}$  et  $\varepsilon_{zz}$  de l'ordre de 0,5% et un cisaillement  $\varepsilon_{yz}$  de 0,7%. Ces déformations du buffer impactent également le puits d'InGaAs. L'analyse des déformations de cette ligne montre l'impact de certain défaut et la complexité des déformations de ces structures.

Rappelons également que l'analyse des déformations par N-PED ne donne que des déformations dans le plan de la lame mince. Les analyses transversale et longitudinale de cette lame mince montrent l'importance de connaître toutes les composantes du tenseur de déformation. Or, l'analyse des déformations par N-PED ne conduit qu'à une mesure des composantes planaires intégrées sur l'épaisseur du tenseur des déformations, cette technique ne peut donc pas déterminer toutes les composantes du tenseur de déformation du puits quantique d'InGaAs.

L'analyse morphologique en STEM et TEM a mis en évidence que les dislocations traversant le puits d'InGaAs et celles localisées dans le buffer peuvent provoquer localement des changements d'épaisseur du puits quantique résultant en des zones quasi homogènes mais d'épaisseurs différentes.

L'analyse des déformations montre que ces dislocations traversant le buffer et le puits quantique peuvent délimiter des domaines ayant des états différents de déformation.

Ayant constaté que ces dislocations sont liées à des variations d'épaisseur du puits et de l'état de déformation le long d'une ligne, nous allons appliquer notre méthode d'analyse afin de corréler la morphologie aux propriétés optiques du puits quantique d'InGaAs et ainsi comprendre l'impact de ces défauts sur l'émission optique du puits quantique d'InGaAs.

### IV.1.2.3. Corrélation CL/(S)TEM.

Nous présentons les propriétés optiques associées aux lignes 1 et 2 dont les défauts structuraux et les principales modifications morphologiques ont été précédemment détaillés.

#### a) Ligne 1

La Figure 101 (a-f) présente l'image STEM, l'épaisseur du puits d'InGaAs, l'énergie et l'intensité CL (cartographies et profils) associées. Les profils représentés correspondent au centre de la ligne.

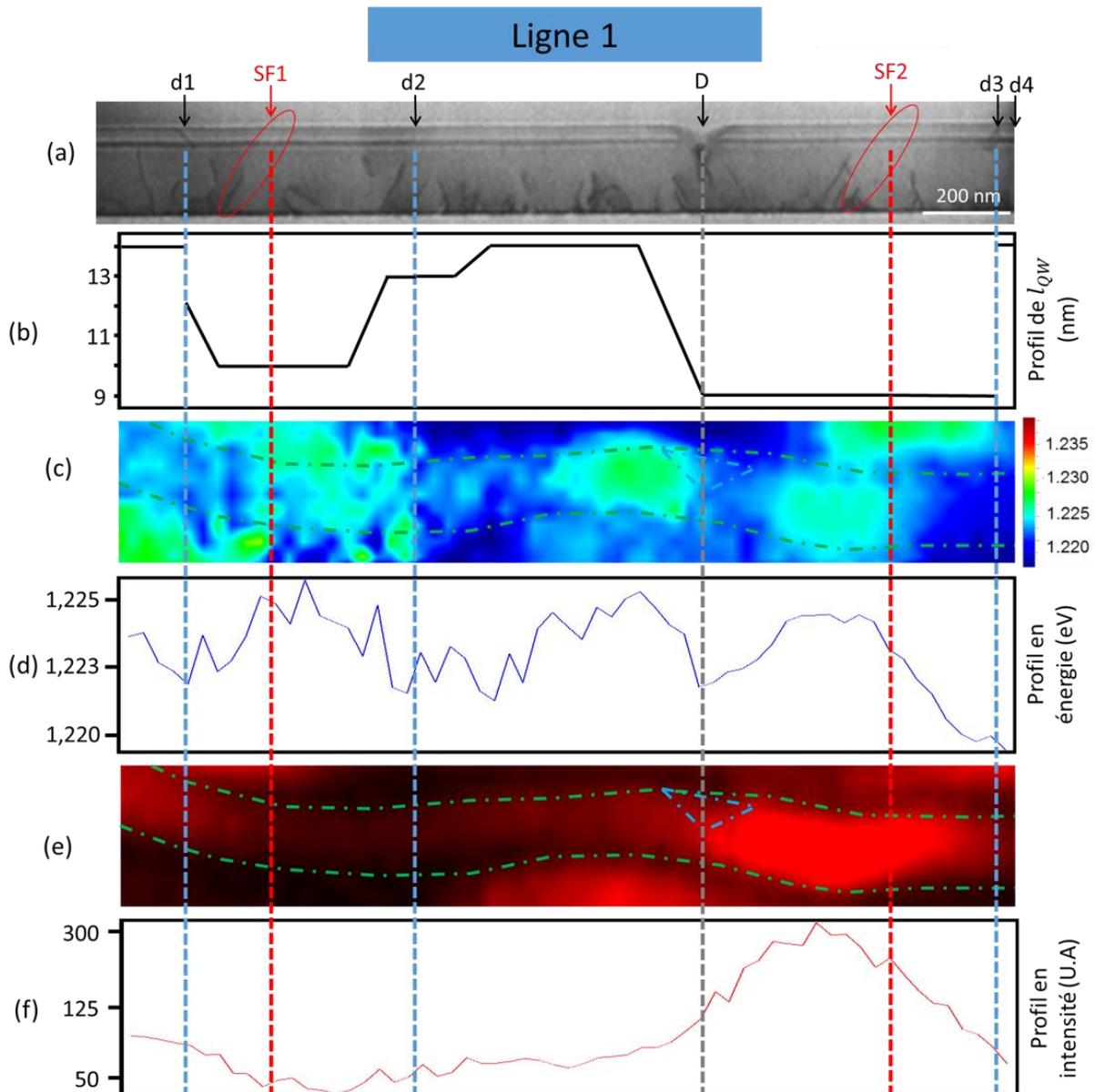


Figure 101 : (a) Image STEM 30 keV. (b) Profil en épaisseur du puits quantique d'InGaAs. (c) Cartographie en énergie et (d) le profil correspondant. (e) Cartographie en énergie et (f) le profil correspondant.

La Figure 101 (a-f) présente la corrélation spatiale de la position des dislocations et des fautes d'empilement, avec les variations d'épaisseur du puits, d'énergie et d'intensité de l'émission optique. Nous avons constaté précédemment que les fautes d'empilement n'induisent pas de variation de

l'épaisseur de puits d'InGaAs. On constate ici qu'elles n'induisent pas de modification de l'intensité et de l'énergie du signal de CL. En effet, SF2 se situe au centre d'une zone de forte émission et SF1 est localisée dans une zone où l'énergie d'émission est plutôt élevée.

En revanche, on observe des intensités et des énergies différentes dans les trois zones d1-d2, d2-D et D-d3. Pour l'intensité de luminescence, les trois zones présentent respectivement un minimum, un palier et un maximum. D'après le profil en énergie des trois zones, elles sont délimitées par des minimas qui semblent correspondre à la position des dislocations.

Les différentes modifications morphologiques du puits et de ces propriétés optiques sont synthétisées Figure 102.

**Remarque :** La lecture des variations se fait de d1 vers d3. Les flèches dans le tableau indiquent :

En épaisseur :

- ↗ - : une augmentation progressive jusqu'à une valeur donnée,
- ↘ - : une réduction progressive jusqu'à une valeur donnée.

En intensité :

- Luminesce : + un peu, ++ moyen, +++ fort.
- Extinction : - faible, - - moyenne, - - - totale.

Nom défaut Ligne 1	d1			SF1	d2				D		SF2	d3		
Epaisseur (nm)	14	12	10	10	↗ - 13	13	13	↗ - 14 - ↘	9	9	9	9	9	14
Energie (eV)	1,224	1,224	1,226-1,223			1,223-1,225			1,223	1,223 - ↗	1,224	1,223 - ↘ 1,220		1,219
Intensité	+	-	--			-			-	++		+		--

Figure 102 : Représentation schématique de la morphologie du puits et de son émission CL en énergie et intensité.

Les variations d'épaisseur n'expliquent pas à elles seules les variations en énergie. On constate par exemple que deux zones du puits de 9 et 13 nm d'épaisseur peuvent émettre à la même énergie. De plus, la Figure 102 montre qu'un puits de 9 nm peut aussi bien émettre à 1,220 eV qu'à 1,224 eV. Ce constat laisse supposer que les variations en énergie peuvent provenir de variations d'épaisseur, de déformations et/ou de variations de concentration d'indium dans le puits.

On observe dans les trois zones que les régions où l'énergie d'émission est importante (soit > 1,223 eV) des intensités d'émission très différentes sont détectées (quasiment éteinte pour d1-d2, moyenne pour d2-D et très intense pour D-d3).

L'étude de la ligne 1 montre que la corrélation entre la morphologie du puits (variations d'épaisseur et position des défauts) ne permet pas de comprendre entièrement les variations optiques observées (énergie ou intensité).

b) Ligne 2

La Figure 103 (a-f) présente l'image STEM, l'épaisseur du puits d'InGaAs, l'énergie et l'intensité CL (cartographies et profils) associées. Les profils représentés correspondent au centre de la ligne.

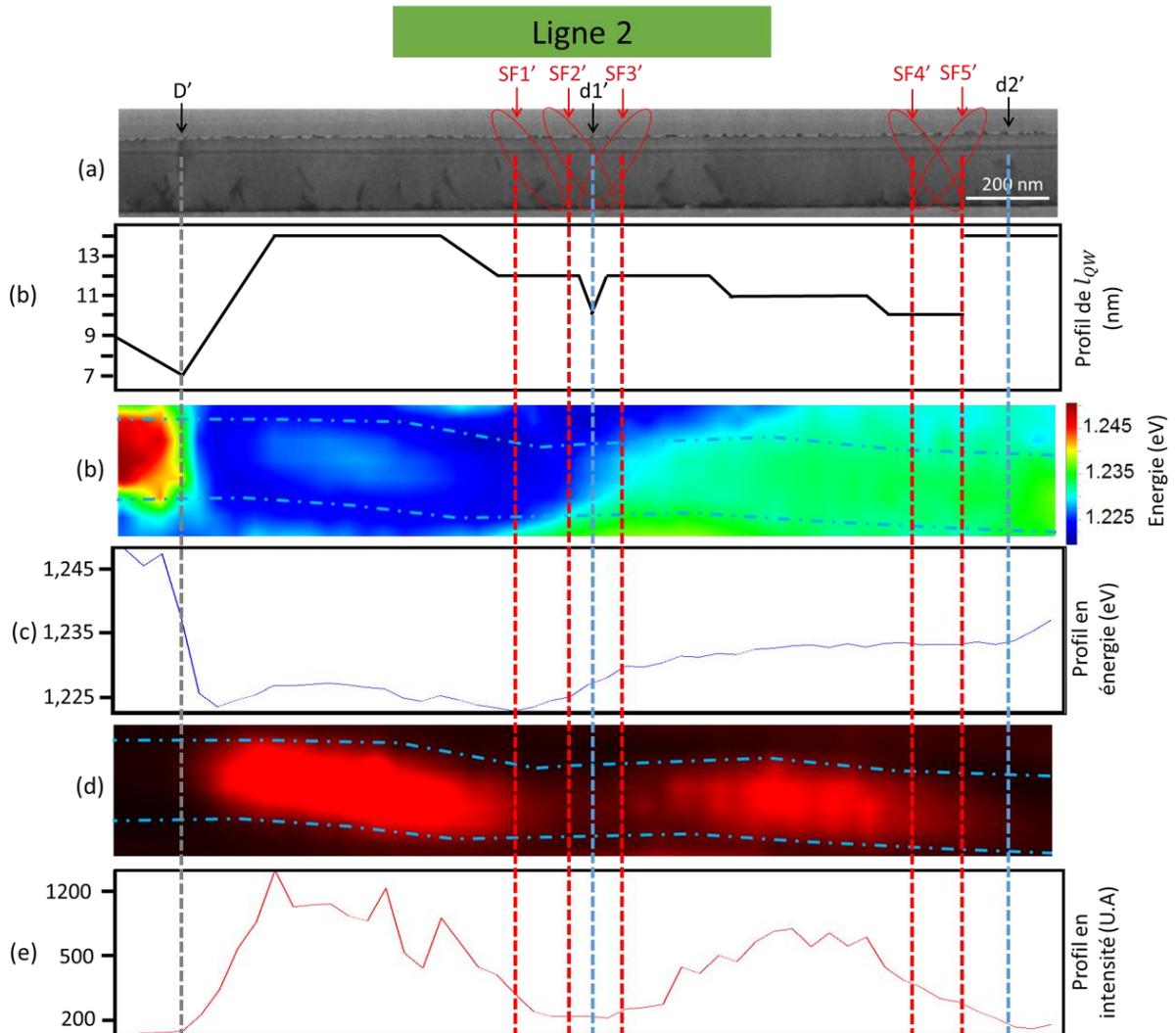


Figure 103 : (a) Image STEM 30 keV. (b) Profil en épaisseur du puits quantique d'InGaAs. (c) Cartographie en énergie et (d) le profil correspondant. (e) Cartographie en énergie et (f) le profil correspondant.

La Figure 103 (a-f) présente la corrélation spatiale de la position des dislocations et des fautes d'empilement avec les variations en épaisseur du puits, en énergie et en intensité de l'émission optique. Nous avons montré précédemment que ces fautes d'empilement n'induisent pas de variation de l'épaisseur de puits d'InGaAs hormis la faute d'empilement SF5'. On constate encore ici qu'elles ne semblent pas être à l'origine des variations de l'énergie et l'intensité de luminescence. En effet, les zones d'émission différentes détectées sur cette ligne, au nombre de 4 à gauche de D', D'-d1', d1'-d2' et à droite de d2', sont bornées systématiquement par des défauts traversants et non pas par des SF.

Ces quatre zones présentent des énergies distinctes d'émission. Observe également que les dislocations bornent ces quatre zones et correspondent à des minima d'intensité de luminescence. Ces différentes zones présentent des intensités différentes.

Les différentes modifications morphologiques du puits et de ces propriétés optiques sont synthétisées Figure 104.

Nom défaut Ligne 2	D'			SF1'		SF2'		d1'		SF3'		SF4'		SF5'		d2'		
Epaisseur (nm)	7	7	↗ - 14 - ↘	12	12	12	12	10	10	12	12	↘ - 11 - ↗	10	10	10	14	14	14
Energie (eV)	1,245	1,230	1,224-1,227- 1,225	1,224	1,225		1,226		1,228	1,230	1,230	1,234	1,234	1,234		1,234	1,234	1,237
Intensité	---			+++			+	--	--	--	--	++		+	+	-	--	

Figure 104 : Représentation schématique de la morphologie du puits et de son émission CL en énergie et intensité.

On constate dans ce cas également que pour des épaisseurs identiques, l'énergie d'émission du puits d'InGaAs peut différer. La Figure 104 montre que deux zones du puits de 12 nm situées dans l'environnement de SF1' et SF3' peut aussi bien émettre à 1,224 eV qu'à 1,230 eV. Ce constat conforte l'hypothèse du lien entre les variations en énergie et les variations de déformation et/ou les variations de concentration d'indium dans le puits. De même, on observe au voisinage de SF4' et SF5' que deux zones du puits de 10 et 14 nm d'épaisseur peuvent émettre à la même énergie de 1,234 eV.

#### IV.1.2.4. Conclusion.

L'analyse de ces lignes montre la présence de dislocations et de fautes d'empilement.

Les fautes d'empilement n'induisent que rarement des modifications de l'épaisseur du puits d'InGaAs. Elles ne semblent pas générer de déformation dans leur environnement. En revanche, les dislocations induisent de nombreuses variations de l'épaisseur du puits accompagnées de déformation du buffer de GaAs et du puits d'InGaAs.

L'analyse spatialement corrélée de la morphologie et de l'émission optique montre clairement des zones le long de chaque ligne bornée par des dislocations. Ces zones présentent des différences d'énergie et d'intensité de l'émission optique.

En revanche, les analyses corrélées STEM/CL montrent que les variations en énergie ou en intensité d'émission ne s'expliquent pas simplement par les variations d'épaisseur du puits d'InGaAs. Les variations de déformation et/ou des variations de concentration d'indium peuvent expliquer ces variations d'énergie. Des analyses transverses montrent également des états de déformations distinctes entre différentes lignes, mais également la présence de défauts pouvant affecter le puits tout en n'étant pas visible en coupe longitudinale.

Nous savons que l'énergie d'émission d'un puits dépend principalement de son épaisseur, de sa composition et de sa déformation. D'après nos simulations avec le programme NextNano, une fluctuation en indium de  $\pm 4\%$  induit une variation en énergie de  $\mp 40$  meV (cf. Tableau 14). En ce qui concerne les fluctuations en épaisseur pour un puits de 10 nm d'épaisseur, une réduction de 2 nm induit une augmentation d'énergie d'émission 20 meV et une augmentation de 2 nm diminue l'énergie d'émission de 15 meV (cf. Annexe 1). Les variations en énergie du puits peuvent aussi être liées aux

variations de déformation du buffer de GaAs et donc du puits d'InGaAs. Ainsi, une modification du paramètre de maille du GaAs de  $\pm 0,2\%$  génère une variation en énergie de  $\mp 8$  meV (cf. Tableau 15).

Tableau 14 : Tableau de l'énergie d'émission (FX) d'un puits quantique d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  entre des barrières d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  pour différentes concentration d'Indium (x) et différentes épaisseur de puits  $l_{QW}$ .

$l_{QW}$ (nm) \ In (x)	0,26	0,30	0,34
8	1,282	1,242	1,202
10	1,262	1,222	1,182
12	1,248	1,207	1,167

Tableau 15 : Tableau de l'énergie d'émission (FX) d'un puits quantique d' $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  de 10 nm d'épaisseur entre des barrières d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  en déformation biaxiale sur du GaAs déformé.

Déformation du paramètre de maille du GaAs	- 0,50%	- 0,20%	- 0,10%	0%	+ 0,10%	+ 0,20%	+ 0,50%
FX [eV]	1,243	1,230	1,226	1,222	1,218	1,214	1,201

Remarque : Les valeurs de déformation du GaAs correspondent à des valeurs obtenues par N-PED sur les cartographies présentées précédemment.

On constate donc que les trois paramètres, épaisseur du puits – déformation – concentration d'In, peuvent induire des variations en énergie du même ordre de grandeur ( $\sim 10$  meV). Il ne semble pas possible de discriminer l'impact de chacun de ces paramètres dans les variations de l'émission optique mesurée dans ces zones varie fortement et qu'elle n'est pas simplement attribuable à l'épaisseur du puits d'InGaAs.

Pour conclure, les variations d'énergie observées ne sont pas corrélables aux variations d'épaisseur. Ainsi, des variations de concentration d'indium ou de déformation du GaAs sont des hypothèses probables pour parvenir à comprendre les variations spatiales d'énergie et/ou d'intensité de luminescence du puits. Nous allons donc commencer par étudier plus en détail la composition chimique du puits d'InGaAs.

### IV.1.3. Analyse chimique.

Pour cette étude complémentaire nous avons prélevé un nouvel échantillon sur la plaque 300 mm. Cet échantillon présente les mêmes variations spatiales mais des énergies d'émission différentes (cf. Figure 92 (d)).

#### IV.1.3.1. Simulation.

La cartographie CL en énergie donne une émission du puits entre 1,195 eV à 1,215 eV. Le logiciel NextNano est utilisé pour simuler l'énergie d'émission avec les caractéristiques du puits obtenues par imagerie STEM (cf. Figure 105).

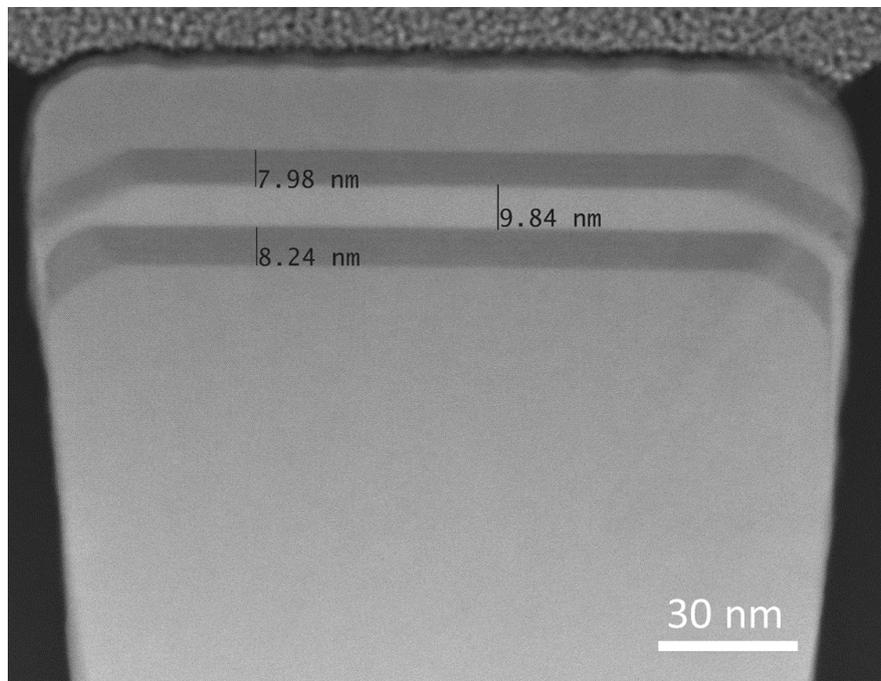


Figure 105 : Image STEM 200 keV en vue transverse de la croissance de III-V dans un motif.

Le puits d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  simulé fait 10 nm d'épaisseur entre deux barrières d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  de 8 nm d'épaisseur déformé biaxialement par du GaAs relaxé à  $T = 0$  K. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

Tableau 16 : Simulation du gap et de l'émission FX associée (avec l'énergie de liaison de l'exciton  $E^X = 13$  meV [52]) en fonction de la quantité d'indium ( $x$ ).

In ( $x$ )	FX [eV]
0,29	1,232
0,30	1,222
<b>0,31</b>	<b>1,212</b>
<b>0,32</b>	<b>1,202</b>
<b>0,33</b>	<b>1,192</b>
0,34	1,182

D'après le Tableau 16, une énergie de puits de 1,195-1,215 eV correspond à une concentration en In = 32%  $\pm$ 1%. Pour rappel, la valeur nominale d'indium est de 30%. Dans la suite, cette concentration d'In est comparée avec celle obtenue par une analyse de diffraction de rayon X (XRD).

#### IV.1.3.2. Etude XRD.

L'analyse XRD est utilisée pour déterminer la concentration moyenne d'indium dans le puits. L'échantillon présente plusieurs puces très proches les unes des autres (cf. Figure 91). Or toutes ces puces ne contiennent pas des croissances III-V identiques entre les murs d'oxyde. Puisque l'analyse XRD ne présente pas de résolution spatiale, nous avons découpé à la scie la puce à analyser (cf. Figure 106).

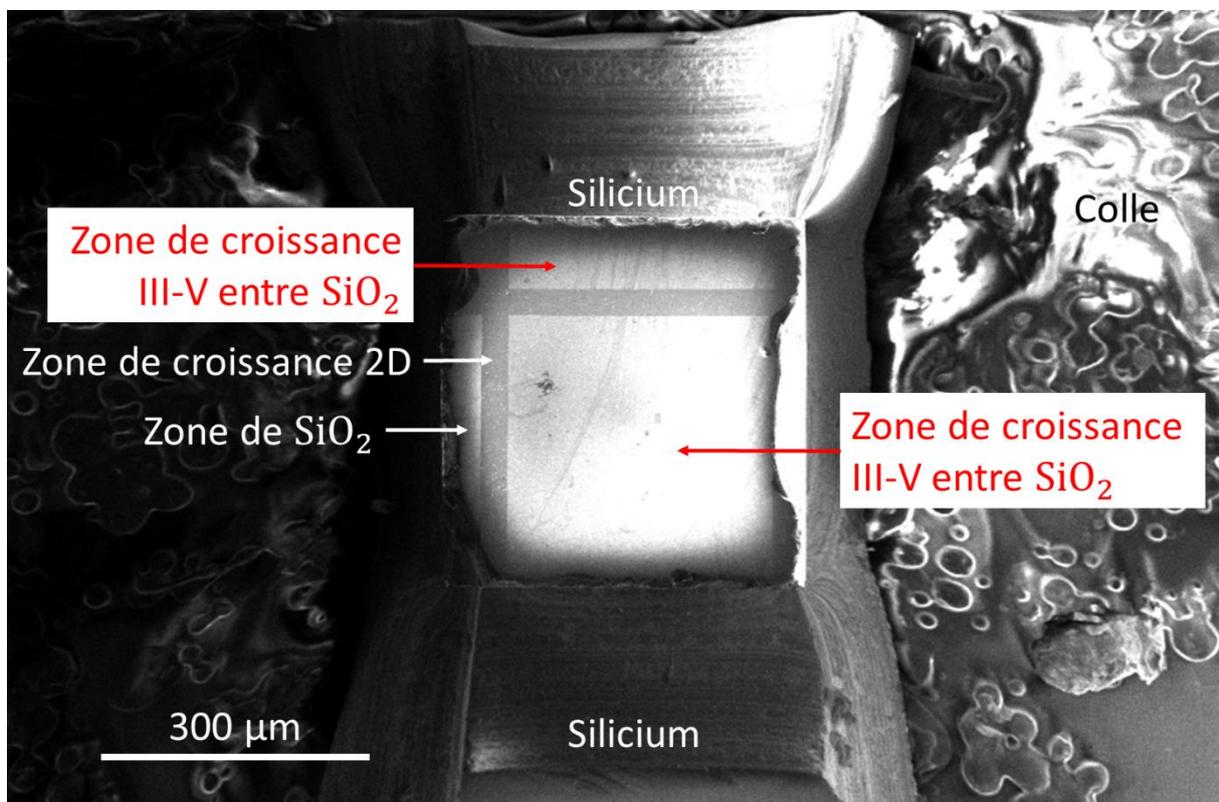


Figure 106 : Image SEM en vue du dessus d'une puce découpée et collée sur une lame de verre.

Sur la puce découpée, il reste des zones parasites telles que les bandes de croissance de III-V en 2D. La surface de ces bandes est nettement plus petite que la surface de la zone de croissance III-V entre murs d'oxyde. Nous avons considéré qu'elle était négligeable. La mesure par XRD a permis de déterminer une concentration en In = 28%  $\pm$ 1% en prenant compte que le puits soit en déformation biaxiale sur le buffer de GaAs relaxé.

La différence entre la concentration en indium obtenue par simulation de l'énergie d'émission CL (In = 32%  $\pm$ 1%) et la mesure par XRD (In = 28%  $\pm$ 1%) est importante. Afin de comprendre la différence entre ces deux méthodes de quantification d'indium, nous avons étudié les propriétés morphologiques à l'échelle atomique par HR-STEM.

#### IV.1.4. Etude HR-STEM.

##### IV.1.4.1. Présence d'un ordre chimique.

Une étude du puits en coupe transverse en image HR-STEM par HAADF est réalisée (cf. Figure 107 (a)). Le détail des conditions expérimentales est décrit dans le Chapitre 4.4 de la thèse de Benedikt Haas [97]. Les images en HAADF sont sensibles au numéro atomique Z des colonnes d'atomes situées dans l'axe du faisceau d'électrons.

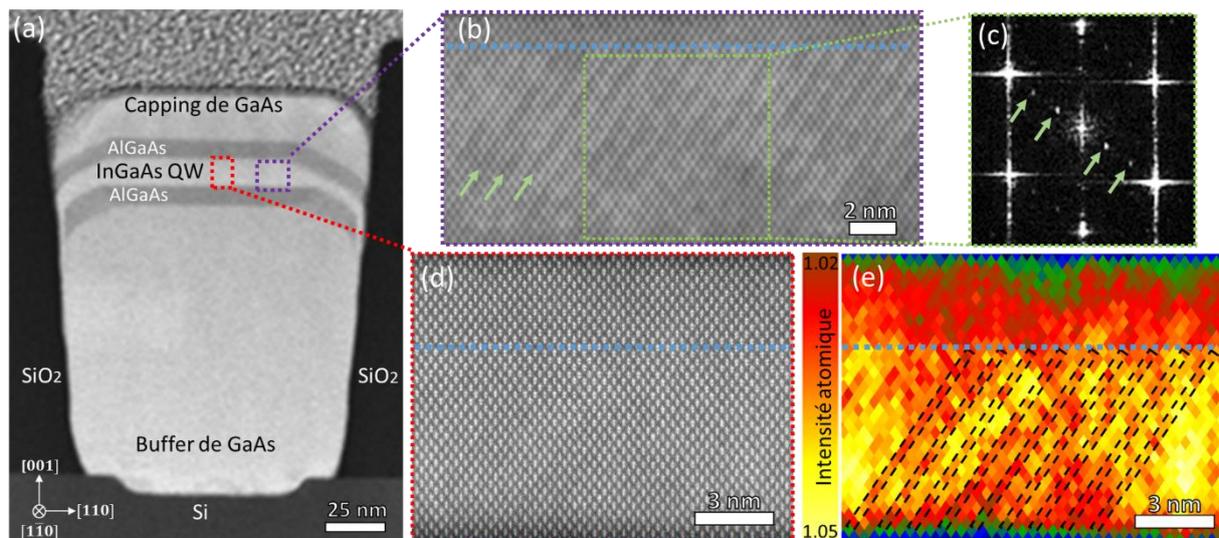


Figure 107 : (a) Image HR-STEM 200 keV. (b) Image HR-STEM du puits d'InGaAs avec le contraste intensifié. La présence d'un ordre chimique local est localisée par des flèches vertes. (c) Transformée de Fourier d'une zone ordonnée. Les flèches vertes indiquent la présence de taches de diffractions supplémentaires en  $(1/3 \ 1/3 \ 1/3)$  et  $(2/3 \ 2/3 \ 2/3)$ . (d) Image HR-STEM d'une autre zone sans intensification du contraste. (e) Variation de l'intensité atomique de la zone présentée en (d). Cela correspond à une fluctuation moyenne en In de 5,3% avec des différences locales de concentration en In atteignant 15% dans les plans déficients en In (un tous les trois plans suivant la direction  $(111)$ ).

La Figure 107 (b) montre une image HR-STEM à fort grandissement du puits quantiques d'InGaAs. On observe un contraste entre les différents plans atomiques  $\{111\}$ . Un plan apparaît plus foncé tous les trois plans  $(111)$  comme indiqué par des flèches vertes. La variation de contraste indique un changement de poids atomique des différentes colonnes d'atomes et donc ici des plans atomiques  $\{111\}$ . La transformée de Fourier (Figure 107 (c)) de l'image HR-STEM Figure 107 (b) confirme bien l'existence de taches de diffraction supplémentaire correspondant à une nouvelle période perpendiculairement au plan  $\{111\}$ . Elles sont caractéristiques de la présence d'un ordre chimique local de période triple (TP).

Le puits d'InGaAs a également été quantifié chimiquement. L'image de la Figure 107 (d) a été étudiée en intensité atomique (Figure 107 (e)) et met en évidence une fluctuation locale de 15% en l'indium. Un plan atomique sur trois présente une déficience de 15% en indium.

L'observation d'un ordre local en axe de zone  $[1,-1,0]$  et  $[1,1,0]$  sont par conventions nommées direction A et B respectivement [98],[99]. Dans notre cas, l'ordre local de période triple est de type A (TP-A).

Aujourd'hui, la présence d'ordres chimiques n'a été observée qu'en croissance 2D pleine plaque [100],[101],[102]. Pour une période triple, l'ordre est induit par une reconstruction de type  $(2 \times 3)$  de la surface (001). Elle est obtenue avec des conditions de croissance particulières telles que ; une faible température de croissance [99] ; une forte pression du précurseur de groupe V ; une désorientation du substrat ( $> 2^\circ$ ) [100],[103]. Durant la croissance, la pression du précurseur V n'a pas été changée. La température de la croissance du puits d'InGaAs a été abaissée de  $600^\circ\text{C}$  à  $540^\circ\text{C}$ , afin de mieux incorporer l'indium. L'apparition de cet ordre chimique est donc liée à cette réduction de la température de croissance. De plus, selon les mesures de diffraction par rayons-X, le substrat silicium est très faiblement désorienté, de  $0,056^\circ$  dans la direction perpendiculaire aux lignes. Une désorientation de  $0,056^\circ$  correspond à un espacement entre marche atomique de  $600\text{ nm}$ , soit bien supérieur à la largeur des tranchées étudiées. Nous pensons donc qu'effectuer la croissance entre des murs d'oxyde espacés typiquement de  $100$  à  $200\text{ nm}$  a potentiellement pu réduire l'espacement des marches atomiques dans la direction perpendiculaire aux tranchées et favoriser une reconstruction de surface responsable de l'ordre TP-A.

En observant la Figure 107 (b), on peut constater que le puits d'InGaAs est constitué de deux couches : (i) une première couche ordonnée de type TP-A d'épaisseur constante de  $9,5 \pm 0,5\text{ nm}$ , (ii) une seconde couche désordonnée et inhomogène situées au-dessus. Une ligne bleue en pointillés représente la séparation des deux couches. Son contraste HR-STEM et la quantification (Figure 107 (e)) indique qu'elle contient moins d'indium par rapport à la première couche ordonnée d'InGaAs. De plus, son épaisseur varie de  $0$  à  $4\text{ nm}$  suivant les zones étudiées en tranchée. Comme la première couche d'InGaAs ordonnée est induite par la faible température de croissance, il est raisonnable de penser que la seconde couche désordonnée correspond soit à la remontée en température jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , soit par la présence d'espèces résiduelles dans la chambre de croissance, soit par la diffusion en surface d'espèces adsorbées.

#### **IV.1.4.2. Corrélation CL/HR-STEM.**

Nous avons appliqué la méthode de corrélation spatiale CL/STEM pour tenter d'identifier l'existence de paramètres pouvant être responsables des zones de faible luminescence. Pour cela, les intensités des zones luminescentes et non luminescentes sont corrélées à la présence de la seconde couche désordonnée. Les résultats sont présentés Figure 108 où l'intensité mesurée de l'émission optique de la zone est reportée en fonction de l'épaisseur de la seconde couche. La Figure 108 met en évidence que les zones luminescentes ne contiennent pas la seconde couche désordonnée contrairement à celles qui ne luminescent quasiment pas et ce dès le 1<sup>er</sup> nanomètre de couche additionnelle.

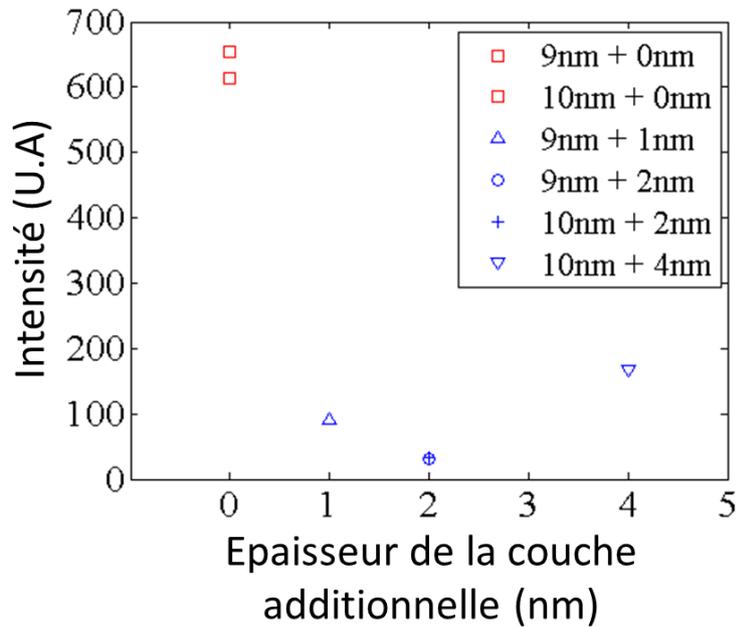


Figure 108 : Intensité de luminescence en fonction de la morphologie du puits quantique d'InGaAs, soit l'épaisseur de la : '1<sup>er</sup> couche + '2<sup>nd</sup> couche'.

L'ordre chimique est principalement connu pour son impact sur les propriétés électroniques. En effet, il cause une réduction du gap en décalant les bandes de valence (cf. Figure 109) [98],[101],[104],[105].

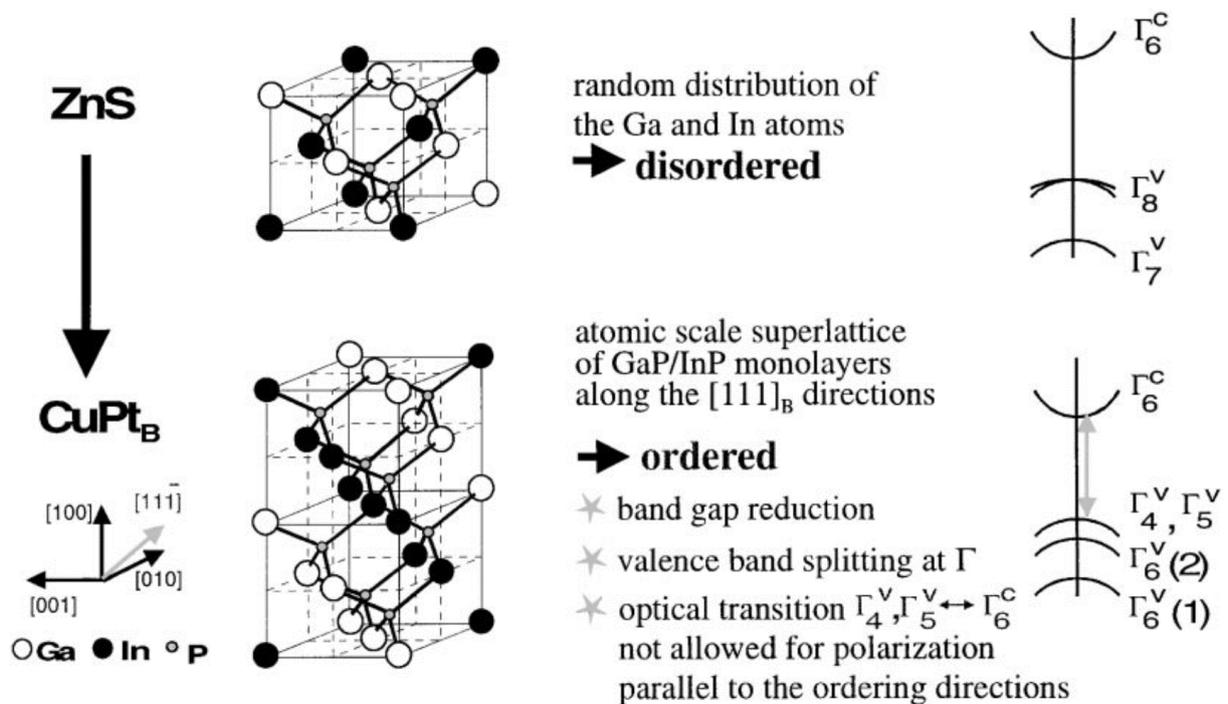


Figure 109 : D'après [104], maille élémentaire et la structure de bande du GaInP non-ordonnée et ordonnée.

Cependant, on ne peut pas simuler et comparer les structures électroniques des deux couches par NextNano car : (i) la direction de périodicité du TP-A (la structure L se replie en  $\Gamma$ ) est différente de la

direction de symétrie du puits quantique et donc d'une déformation biaxiale ( $\Gamma$ ) [106], (ii) la couche ordonnée contient des fluctuations chimiques que l'on ne peut pas intégrer.

Même si dans la littérature, un ordre chimique contenant des variations ou des discontinuités peut favoriser la séparation spatiale des porteurs et diminuer l'efficacité de l'émission optique [107], notre analyse corrélée montre que la présence de la seconde couche d'InGaAs désordonnée sur la première couche ordonnée semble favoriser la séparation spatiale entre les électrons et les trous du puits d'InGaAs.

Pour confirmer les effets de l'ordre chimique local et de la présence de la seconde couche dans le puits, nous avons recuit l'échantillon afin d'annihiler l'ordre chimique et caractériser à nouveau cet échantillon.

#### **IV.1.4.3. Effet de l'annihilation de l'ordre local.**

Une phase chimiquement ordonnée n'est thermodynamiquement stable [92],[108]. Il est donc possible d'effectuer un recuit thermique après la croissance pour le faire disparaître [109],[110]. Après quelques tests de recuit rapide, nous avons choisi de recuire l'échantillon durant 1 min à 700 °C sous atmosphère inerte N<sub>2</sub>. Ce budget thermique semble être un assez bon compromis pour faire disparaître l'ordre chimique sans provoquer de diffusion entre les différents matériaux. Pour effectuer ces recuits, nous avons recouvert la surface de l'échantillon avec un substrat de GaAs pour éviter le dégazage de l'arsenic lors du recuit.

Les mesures de l'émission CL avant et après recuit sont réalisées sur une même zone. Les résultats sont présentés Figure 110. On observe deux évolutions importantes des spectres de luminescence. Avant recuit le puits émet une intensité de ~ 400 U.A à une énergie de 1,202 eV alors qu'après recuit il émet une intensité de ~ 41000 U.A à une énergie de 1,233 eV. L'intensité augmente significativement grâce au recuit. Elle est multipliée par un facteur ~ 100. On constate aussi sur la cartographie en intensité Figure 110 (b) que la totalité de la zone mesurée de l'échantillon luminesce au-delà de l'intensité maximum d'avant recuit. De plus, on peut constater que les lignes luminescentes font désormais plusieurs micromètres de long et sont beaucoup plus homogènes en intensité et en énergie.

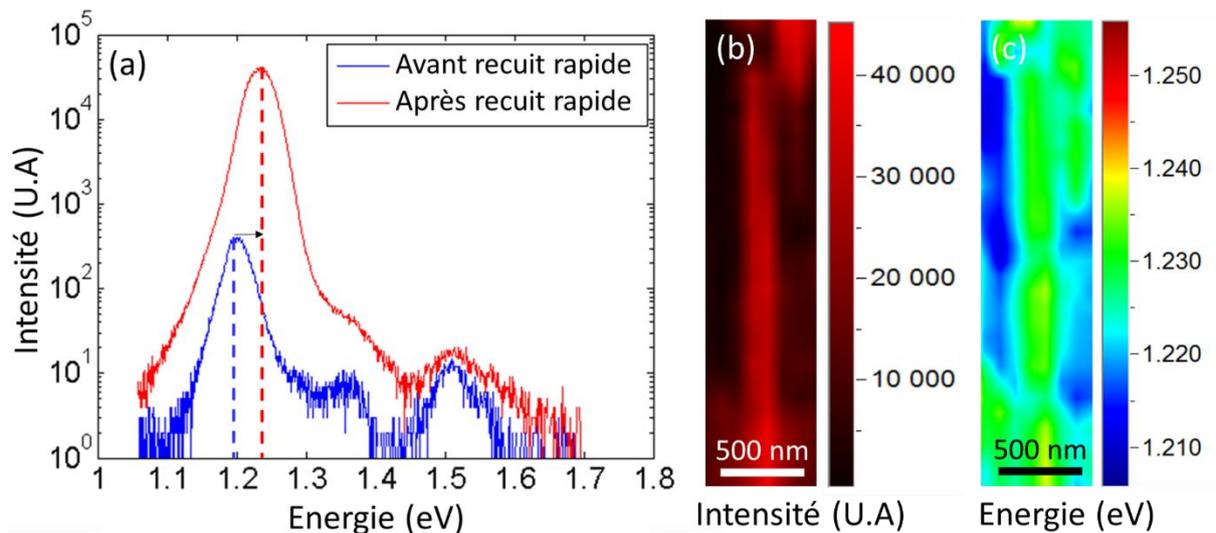


Figure 110 : (a) Spectres CL avant et après recuit rapide. Cartographies CL pour trois lignes en (b) intensité et en (c) énergie après recuit.

De plus, on note également une augmentation de l'énergie d'émission du puits (cf. Figure 110 (a)). Elle se décale de  $1,200 \pm 0,015$  eV à  $1,230 \pm 0,015$  eV en moyenne. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'ordre chimique tend à réduire la bande interdite du semi-conducteur. Donc la disparition de l'ordre triple augmente, comme attendu, l'énergie d'émission optique. D'après le Tableau 17, l'énergie du puits recuit correspond à présent à une concentration  $In = 29\% \pm 1,5\%$ . Cette nouvelle concentration d'indium concorde bien avec la valeur déterminée en XRD ( $In = 28\% \pm 1\%$ ) et la valeur nominale  $In = 30\%$ .

Tableau 17 : Simulation du gap et de l'émission FX associée (avec l'énergie de liaison de l'exciton  $E^X = 13$  meV [52]) en fonction de la quantité d'indium (x).

In (x)	FX [eV]
0,27	1,252
<b>0,28</b>	<b>1,242</b>
<b>0,29</b>	<b>1,232</b>
<b>0,30</b>	<b>1,222</b>
<b>0,31</b>	<b>1,212</b>
0,32	1,202

Après cette étude CL, nous avons prélevé une lame mince pour vérifier par HR-STEM la disparition de l'ordre chimique. Une image HR-STEM après recuit est présentée ci-dessous Figure 111 (a).

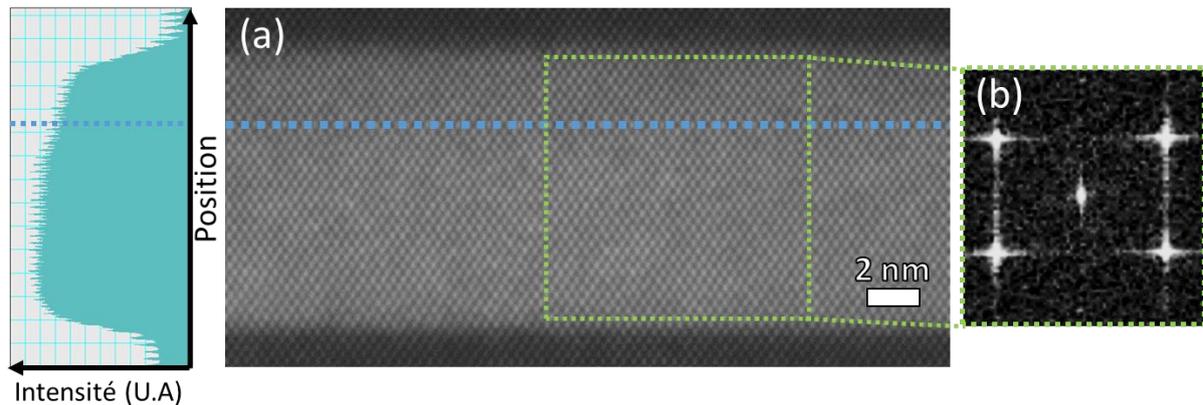


Figure 111 : (a) Image HR-STEM après recuit du puits d'InGaAs dont le contraste est intensifié avec à gauche le profil intégré en intensité. La ligne bleue indique la limite entre les deux couches d'InGaAs. (b) FFT de l'image HR-STEM de la zone verte. Il n'y a plus de taches de diffraction supplémentaires.

Sur l'image HR-STEM contrastée (Figure 111 (a)), l'arrangement des plans atomiques est désormais homogène. La seconde couche contenant moins d'indium est toujours présente d'après le profil en intensité avec une intensité légèrement plus faible. L'interface des deux couches est identifiée sur la Figure 111 (a) par la ligne bleue en pointillé. La transformée de Fourier représentée sur la Figure 111 (b) confirme la disparition des taches intermédiaires de diffractions dues à la périodicité triple. Par conséquent le recuit thermique rapide est suffisamment efficace pour désordonner chimiquement l'arrangement initialement observé entre les plans (111) du puits d'InGaAs. Finalement, les deux couches présentes dans le puits permettent désormais une recombinaison favorable des porteurs probablement dans la première couche possédant le gap plus petit. Ceci explique l'augmentation générale de l'énergie d'émission et de l'intensité.

#### IV.1.5. Conclusion.

L'étude corrélée par CL et HR-STEM à l'échelle nanométrique a permis de mettre en évidence la présence d'une couche présentant un ordre chimique de période triple dans le puits quantique couvert par une seconde couche d'InGaAs chimiquement désordonnée d'épaisseur variable et contenant légèrement moins d'In. La présence de cette seconde couche est corrélée à la dégradation de l'intensité de l'émission optique induite probablement par une séparation spatiale des porteurs pour le puits présentant un ordre chimique. Nous avons montré que l'annihilation de l'ordre chimique par recuit thermique rapide provoque une forte augmentation de l'intensité de l'émission optique. La suppression de l'ordre dans la première couche favorise une recombinaison radiative des porteurs dans celle-ci qui contient alors plus d'In. Ce recuit thermique rapide a également permis d'obtenir l'énergie attendue de l'émission optique du puits mesurée par XRD. Notons que le décalage en énergie provoqué par cet arrangement chimique particulier est de l'ordre de 30 meV, soit un équivalent de 3% d'In.

Ce comportement de croissance peut être évité en épitaxiant les puits d'InGaAs à plus haute température typiquement 600°C comme le buffer de GaAs et les barrières. Cependant, à haute température, la désorption de l'indium devient importante limitant ainsi son incorporation dans la croissance d'InGaAs [96]. D'autres possibilités consistent à ajouter par exemple de l'antimoine ou du

sélénium en très faible quantité pour annihiler cet ordre chimique. Toutefois, l'ordre chimique contribue à décaler l'émission optique vers l'infrarouge. On peut se demander si cette approche ne pourrait pas être optimisée pour limiter l'incorporation de l'In dans le puits.

Cet effet de croissance apporte une complexité supplémentaire qui rend l'impact des trois principaux paramètres que sont l'épaisseur du puits – la déformation – la concentration d'In difficile à identifier. Dans la suite de ce travail, nous allons étudier des structures épitaxiées à plus haute température pour ne pas rencontrer ces ordres chimiques.

## **IV.2. Etude d'un puits quantique d'InGaAs épitaxié par croissance sélective hors cavité.**

### **IV.2.1. Description de l'échantillon.**

Nous étudions une croissance similaire à celle présentée précédemment, mais dans ce cas présent la croissance est poursuivie au-delà de la cavité.

Le substrat de silicium utilisé contient des ouvertures rectangulaires gravées dans des couches de SiO<sub>2</sub> et de SiN jusqu'au Si. Les ouvertures ont des largeurs allant de 150 nm à 1 µm et de longueurs allant de 1 à 500 µm. Dans cette partie, nous étudierons les puits quantiques épitaxiés dans des ouvertures de 150-200 nm de large et de 4 µm de longueur.

Le substrat préalablement structuré est désoxydé avant épitaxie comme pour les échantillons du Chapitre IV.1. La croissance est réalisée également en deux étapes avec un premier buffer de GaAs épitaxié à T = 350 °C et un second réalisé à T = 620 °C pour éviter d'induire involontaire un ordre chimique dans l'InGaAs. Un puits d'In<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As de 15 nm d'épaisseur situé entre deux barrières d'Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As de 20 nm est épitaxié sur un buffer de GaAs de 270 nm. La croissance se termine par une couche de protection de GaAs de 50 nm. L'échantillon est schématisé Figure 112 (a). Le rapport d'aspect de l'ouverture dans les couches SiO<sub>2</sub> et SiN est approximativement égal à 1.

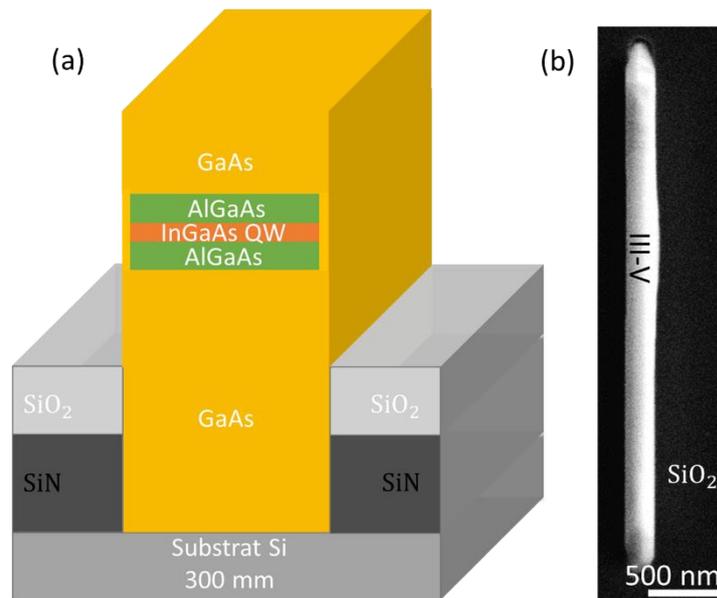


Figure 112 : (a) Représentation schématique de la croissance de III-V hors des murs d'oxyde et (b) image SEM en vue du dessus d'une ligne de 4  $\mu\text{m}$  de long.

On observe sur l'image SEM de la Figure 112 (b) que les deux extrémités de la ligne de III-V sont facettées par de multiples plans. On observe également que la croissance III-V n'est pas rectiligne du côté droit. Elle présente un débordement vers l'extérieur. Contrairement aux échantillons précédents, le profil latéral de la croissance n'est plus limité par les murs de la cavité.

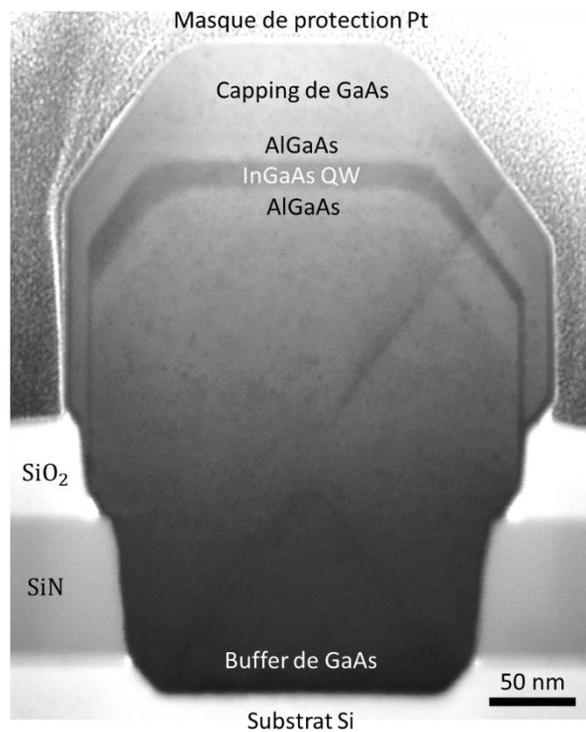


Figure 113 : Image STEM à 30 keV en vue transverse d'une croissance de III-V à l'extérieur de la cavité d'oxyde.

L'image STEM en vue transverse (Figure 113) montre que la croissance présente un facettage selon [111] et [-1-11] de part et d'autre de la face [001]. Ces facettes affectent le puits quantique et ces barrières. La croissance n'étant plus limitée par les murs de la cavité, cela engendre des modifications du buffer de GaAs et du profil du puits dans les directions [001], [111] et [-1-11] responsables d'une structure facettée. D'après la Figure 113, le puits d'InGaAs étudié est donc composé de trois parties distinctes :

- (i) Une facette gauche orientée [111],
- (ii) Centre suivant la direction [001],
- (iii) Une facette droite orientée [-1-11].

Ces trois parties du puits sont bien encapsulées par des barrières d'AlGaAs. En revanche, leur différente orientation et épaisseur induisent probablement des émissions optiques différentes.

Les images SEM en vue du dessus des épitaxies III-V montrent des morphologies sensiblement variables. Dans la suite de ce travail, nous allons analyser ces échantillons en CL et les imager en STEM. Nous utiliserons la méthode de corrélation spatiale des propriétés optiques et morphologiques pour analyser plusieurs structures et tenter de comprendre le comportement de luminescence du puits quantique d'InGaAs. Notons que la multitude des motifs engendre des réponses optiques assez différentes, nous avons donc limités notre étude à quelques cas représentatifs de l'ensemble des motifs.

## **IV.2.2. Etude optique et morphologique.**

### **IV.2.2.1. Analyses optiques en CL.**

L'étude CL est réalisée à basse température à une énergie de 5 keV pour un courant de 100 pA. La durée d'intégration est de 0,1 s par pixel pour une cartographie de  $16 \times 32$  pixels. Les cartographies CL en intensité et en énergie présentées par la suite sont obtenues par ajustement du spectre par une ou plusieurs gaussiennes.

Nous avons concentré notre étude sur deux structures A et B prélevées longitudinalement et imagées en STEM 30 keV. Elles sont présentées Figure 114 (a) et (b). Les spectres (a') et (b') correspondent à la superposition des spectres mesurés en chaque pixel sur les deux lignes A et B respectivement. Dans les deux cas, on peut observer un pic principal émettant vers 1,28 eV. On constate également de multiples pics secondaires présents dans une gamme d'énergie allant de 1,20 eV à 1,40 eV.

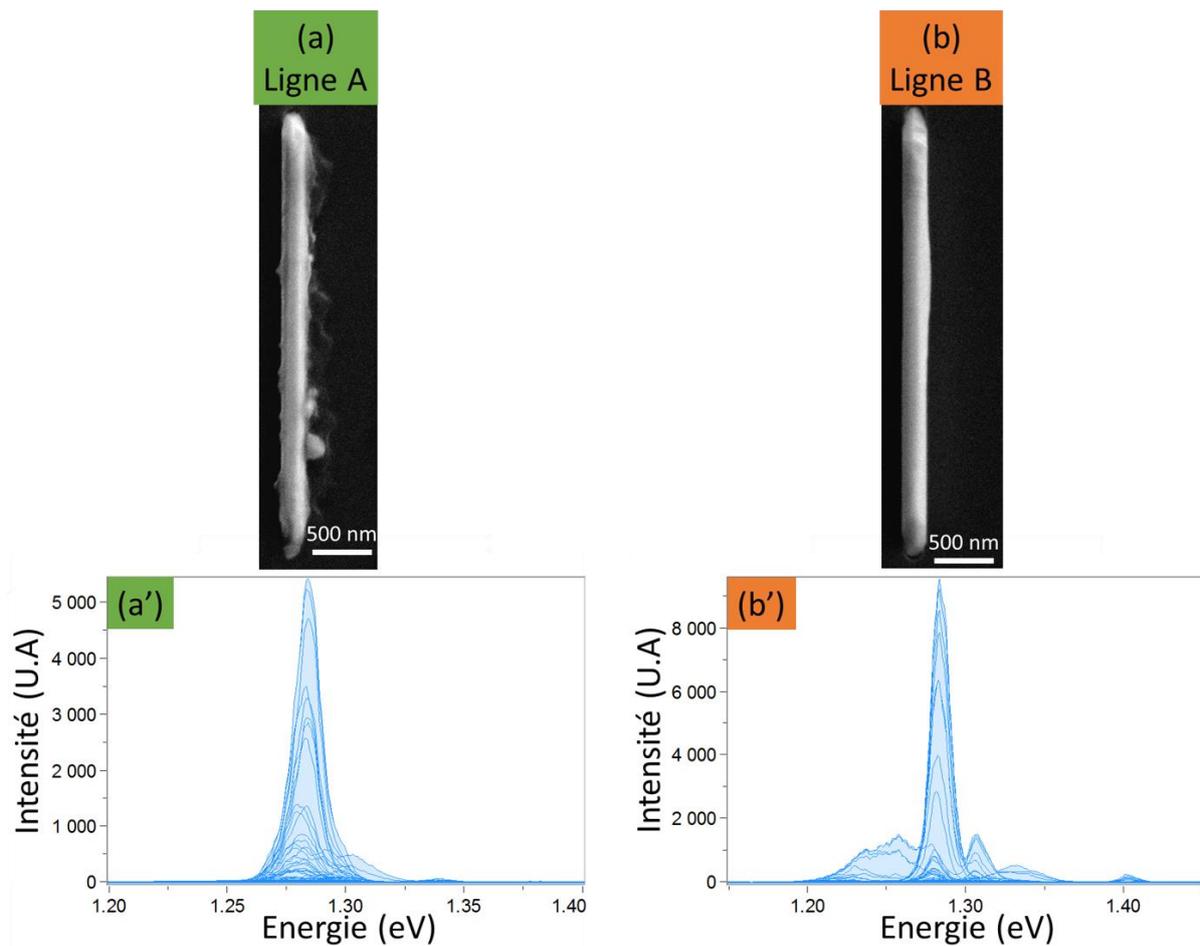


Figure 114 : Images SEM en vue du dessus de la ligne (a) A, et (b) B et leurs spectres CL totaux superposés respectifs (a') et (b').

L'image SEM de la Figure 113 nous a montré une morphologie facettée des structures épitaxiées. Nous avons donc réalisé une analyse transverse pour identifier les différentes contributions des spectres de CL.

#### a) Ligne A

L'étude CL de la ligne A a permis de déterminer trois émissions distinctes. Le maximum d'intensité est obtenu au centre de la ligne (cf. Figure 115 (b)). En éloignant progressivement le faisceau d'électrons du centre, l'intensité globale des spectres diminue à gauche et à droite (cf. Figure 115 (G-D)). L'évolution de l'intensité des pics, de part et d'autre du centre, n'est pas linéaire. Cependant en déplaçant le faisceau d'électrons vers le côté gauche (G) ou droit (D), l'intensité du pic central (1,28 eV) est la plus impactée. Son intensité devient inférieure au pic situé à 1,318 eV et quasiment équivalente au pic situé à 1,273 eV. On en déduit que l'émission correspondante à la partie centrale du puits suivant la direction [001] est le pic FX = 1,28 eV. De même, les deux émissions situées de part et d'autre (**F1 et F2**) proviennent probablement des zones facettées du puits. Cette analyse transverse montre que les différentes contributions d'émission ne sont pas issues des mêmes zones. On notera que cette analyse ne peut être réalisée que de manière relative. L'extension de la poire d'interaction du faisceau d'électrons combiné au profil facetté des structures épitaxiées ne permet pas comparer les intensités absolues pour

chaque contribution des différents spectres. Par conséquent, la morphologie facettée du puits d'InGaAs présentée à la Figure 113 est bien responsable des contributions secondaires du spectre de CL.

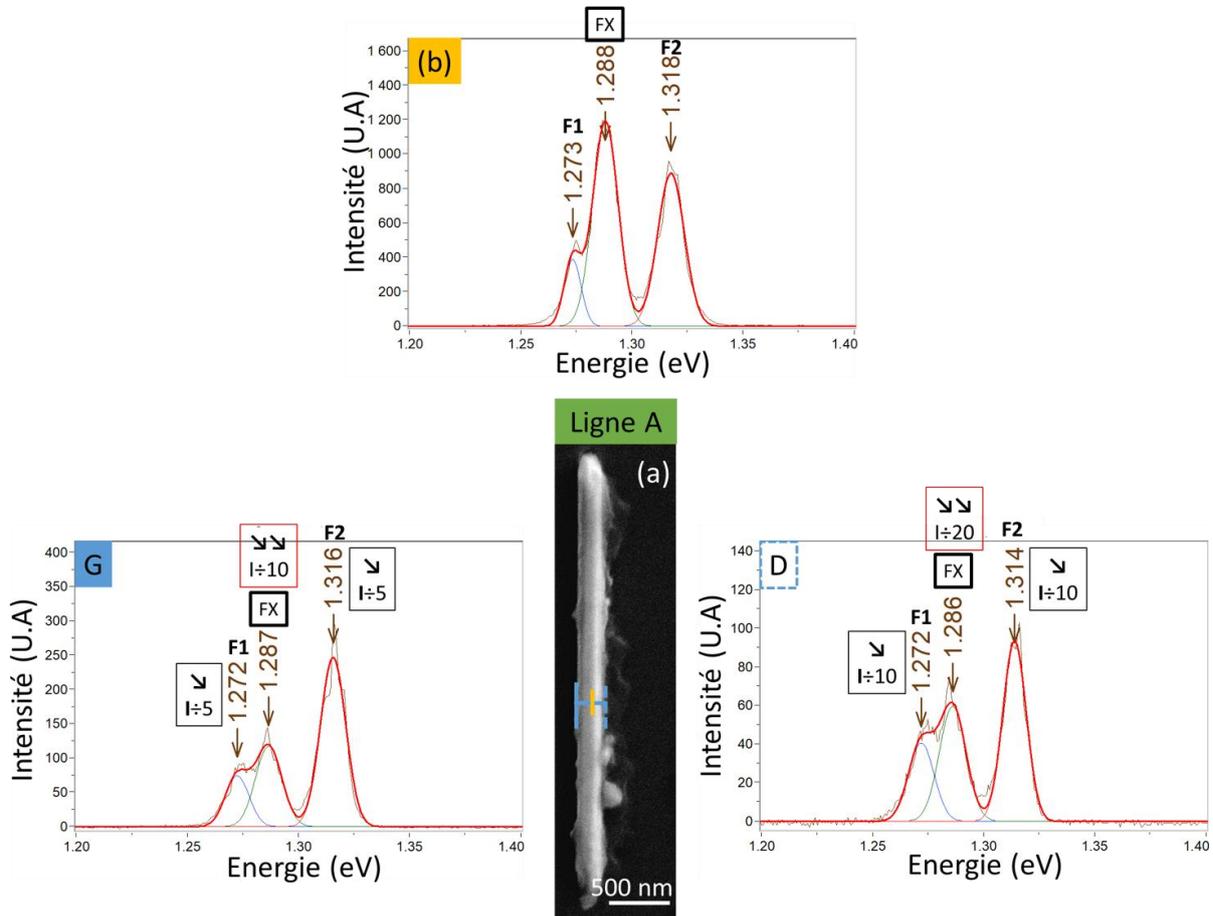


Figure 115 : (a) Image SEM de la ligne A. Spectres CL avec (b) au centre de la ligne, (G) à gauche et (D) à droite.

#### b) Ligne B

L'étude CL de la ligne B a déterminé quatre émissions distinctes. Le maximum d'intensité est obtenu au centre de la ligne (cf. Figure 116 (b)). Lorsque le faisceau d'électrons s'éloigne progressivement du centre, l'intensité globale diminue à gauche et à droite (cf. Figure 116 (G-D)). Ici aussi, l'évolution de l'intensité n'est pas linéaire. L'intensité du pic 1,28 eV subit la plus forte réduction comparée aux autres contributions, à l'exception du pic situé à 1,235 eV. L'émission FX = 1,28 eV correspond bien à la partie centrale du puits suivant la direction [001]. Les autres contributions proviennent d'autres parties et directions de puits probablement inhomogènes en épaisseur.

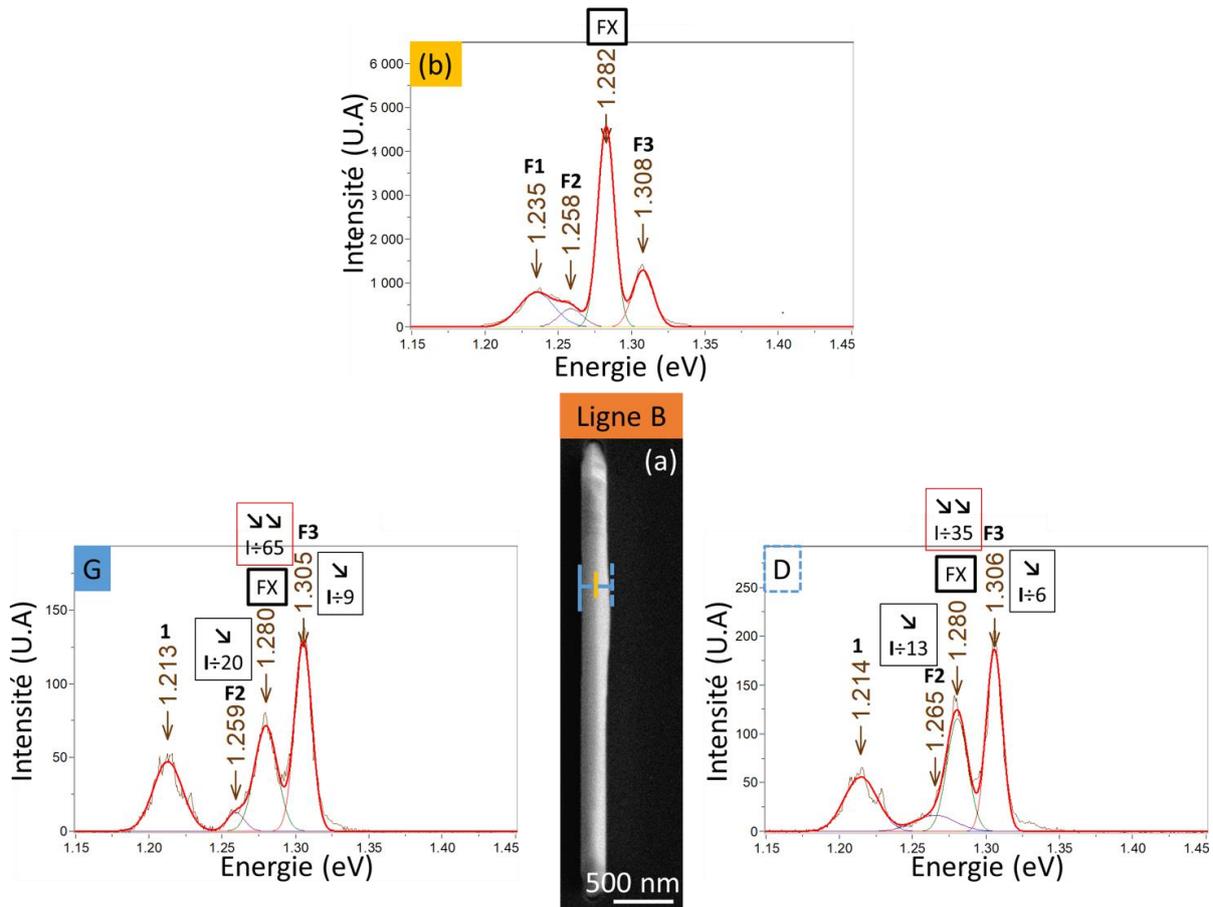


Figure 116 : (a) Image SEM de la ligne B. Spectres CL avec (b) au centre de la ligne, (G) à gauche et (D) à droite.

Pour conclure, les multiples contributions secondaires des spectres de la Figure 114 (a') et (b') sont en partie induites par le facettage du puits d'InGaAs. Ce facettage complexifie sa morphologie en induisant des puits orientés [111] et ayant des comportements optiques différents. L'émission FX du centre du puits suivant la direction [001] a pu être déterminée, elle se situe autour de 1,28 eV pour les deux structures épitaxiées. Afin de comprendre l'origine de l'émission optique le long de ces lignes, des prélèvements longitudinaux sont réalisés afin d'être observés par STEM 30 keV et par TEM.

#### IV.2.2.2. Analyses morphologies par (S)TEM.

Pour étudier la morphologie du buffer et du puits, des lignes sont prélevées puis amincies longitudinalement à l'aide d'un FIB/SEM et observées par STEM et TEM. L'étape de repérage a été adaptée pour cette étude. En effet, les paramètres de marquage ont été adaptés en raison de la présence de SiO<sub>2</sub> et de SiN autour des lignes qui induisent d'importantes dérives lors des dépôts des nano-marques e-carbone en mode haute résolution.

Pour illustrer le type de structure étudiée, une ligne en coupe transversale annotée est présentée Figure 117. On peut observer que ces bords gauche et droit sont facettés.

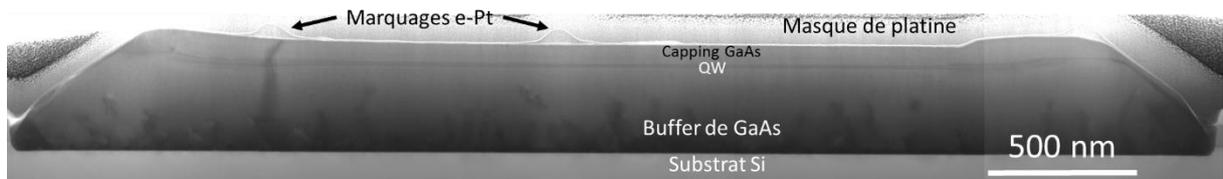


Figure 117 : Image STEM à 30 keV en coupe transversale d'une ligne de III-V.

La Figure 118 (a-b) montre les images STEM des deux extrémités. Ces images STEM mettent en évidence un facettage des extrémités. Le puits d'InGaAs épitaxié suivant (001) proche des extrémités présente une surépaisseur. Elle se compose d'un puits d'InGaAs pauvre en indium au centre et riche en indium proche des interfaces. Au-delà d' $1\ \mu\text{m}$  de l'extrémité, la croissance du puits quantique devient plus homogène à la fois en épaisseur et en composition.

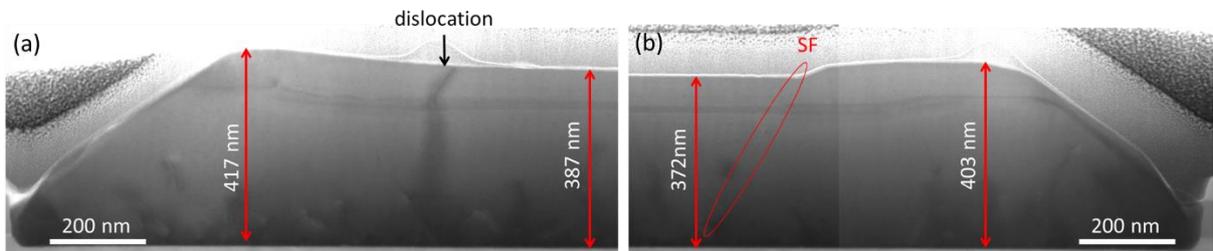


Figure 118 : Images STEM à 30 keV des extrémités (a) gauche et (b) droite de la ligne présentée Figure 117.

La morphologie facettée aux extrémités des structures III-V induit une émission optique avec de nombreuses contributions (non présentées). Par conséquent, dans la suite de ce travail, les émissions CL des extrémités ne seront pas étudiées.

Les lignes A et B préalablement étudiées en CL sont prélevées à l'aide d'un FIB/SEM en utilisant la méthode de corrélation spatiale décrite précédemment.

#### a) Ligne A

La Figure 119 montre l'image STEM de la ligne A en coupe transversale. La ligne A est traversée par trois fautes d'empilement SF1 à SF3, et une dislocation traversante d1. Le puits d'InGaAs montre une épaisseur homogène de  $\sim 16\ \text{nm}$ .

Pour ces lignes, nous avons observé peu de dislocations traversantes mais principalement des fautes d'empilement. Contrairement aux échantillons caractérisés précédemment, le buffer de GaAs est ici trois fois plus épais et ce qui permet de limiter plus efficacement la progression des dislocations jusqu'au puits.

**A noter :** La position des défauts traversant le puits quantique est indiquée par des flèches rouges (SF : faute d'empilement) et noires (d : dislocation). Les extrémités non étudiées sont délimitées par une ligne jaune pointillée.

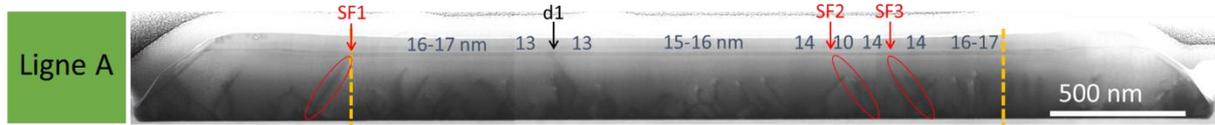


Figure 119 : Image STEM 30 keV (vue transverse) de la ligne A.

La dislocation **d1** est présentée Figure 120. Une légère variation de l'épaisseur du puits est induite (i) par **d1** en traversant le puits. Elle délimite deux zones de même épaisseur (cf. Figure 119).

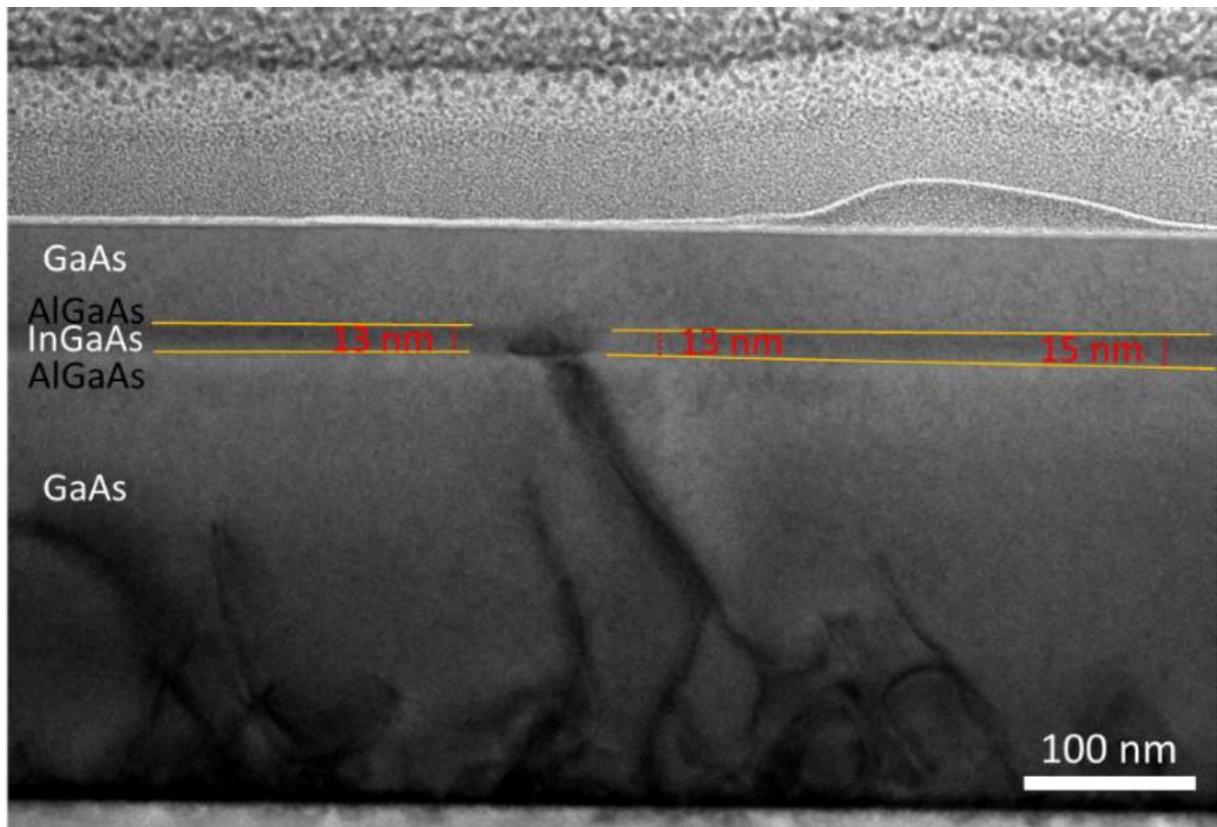


Figure 120 : Image TEM où une réduction locale de l'épaisseur du puits est induite par **d1**.

La faute d'empilement **SF2** génère une discontinuité nette dans l'épaisseur du puits en le traversant. En revanche, **SF3** n'affecte pas l'épaisseur (cf. Figure 121 (a-c)). En s'éloignant de **SF2**, l'épaisseur réaugmente progressivement. Une seconde variation de l'épaisseur du puits est donc induite (ii) par **SF2**.

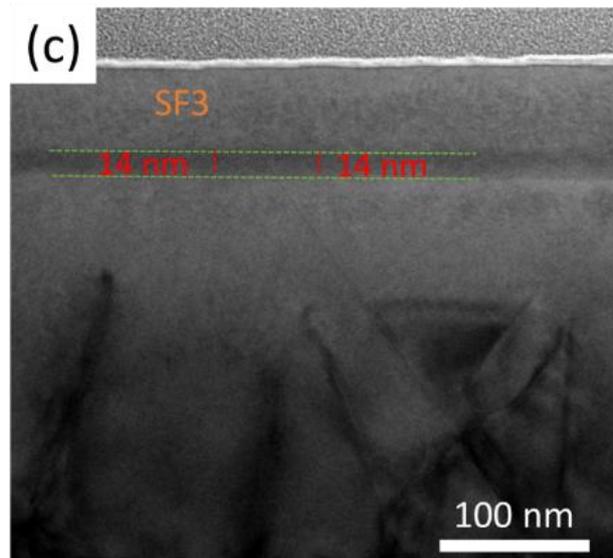
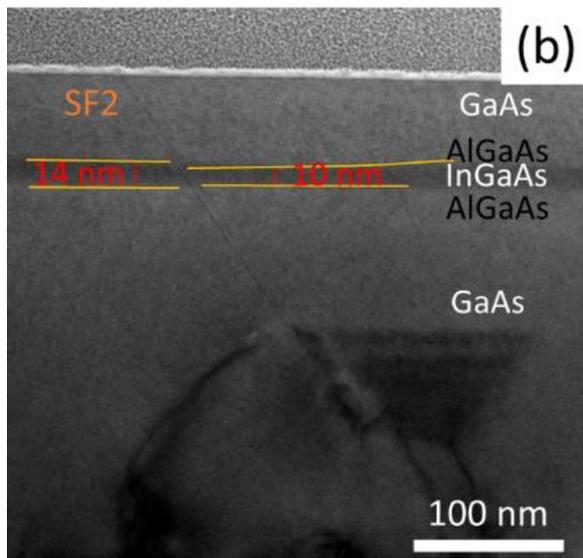
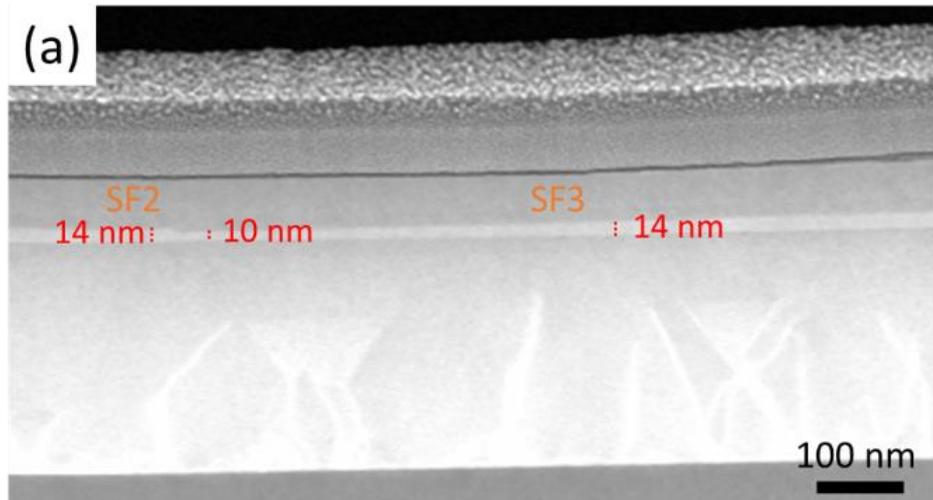


Figure 121 : Image STEM (a) observation des variations en épaisseur du puits proche des fautes d'empilement SF2 et SF3. Images TEM (b) visualisation de SF2 et (c) visualisation de SF3.

b) Ligne B

La Figure 122 montre l'image STEM de la ligne B. Celle-ci est uniquement traversée par des fautes d'empilement, notées SF1' à SF4'. Le puits d'InGaAs ne présente pas d'épaisseur homogène. En effet, son épaisseur augmente progressivement de la gauche vers la droite de la structure.

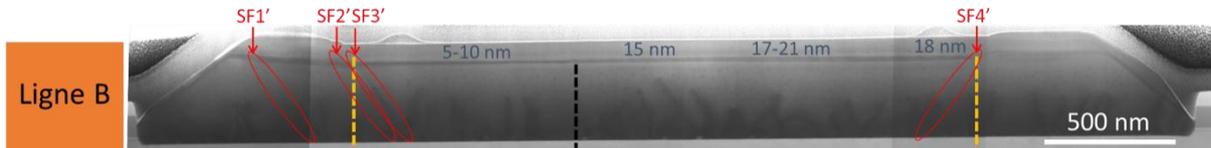


Figure 122 : Image STEM 30 keV (vue transverse) de la ligne B.

La zone à droite de SF2'/SF3' est présentée Figure 123. A droite de SF3' sur un segment de plus d'une centaine de nanomètre, le puits d'InGaAs montre d'importantes variations locales en épaisseur (entre 5 et 10 nm). Les variations s'interrompent brusquement lors d'un rétrécissement du puits marqué par des lignes jaunes Figure 123. Ensuite, commence un autre segment d'environ 500 nm où les bords du puits sont flous, puis brutalement les contours du puits redeviennent nets et son épaisseur plus stable jusqu'à SF4', 15 nm qui augmente progressivement jusqu'à atteindre 21 nm et puis se réduit de nouveau en s'approchant de SF4'.

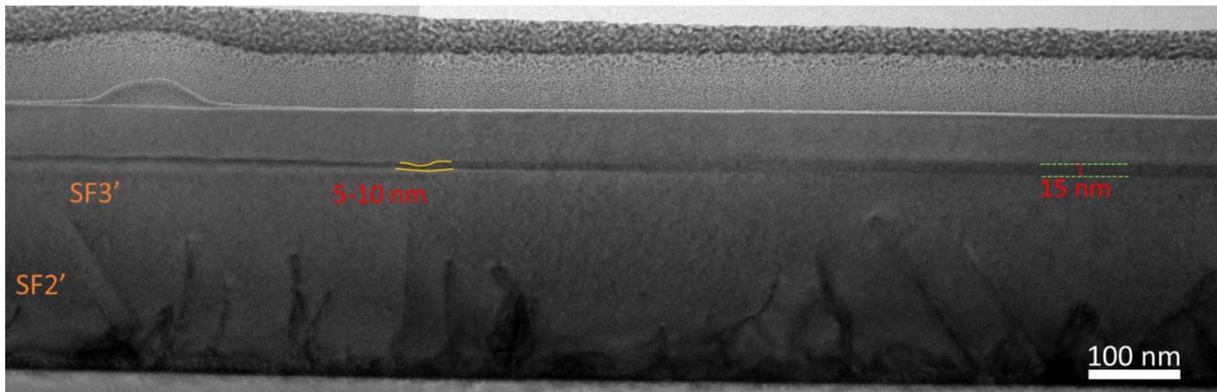


Figure 123 : Image TEM après SF2' et SF3' où l'épaisseur du puits est inhomogène.

Maintenant que les différents défauts structuraux et modifications morphologiques ont été détaillés, nous allons tenter de corréler les propriétés optiques aux modifications morphologiques.

### IV.2.2.3. Corrélation CL/(S)TEM.

Nous présentons les propriétés optiques le long des lignes A et B corrélées aux défauts structuraux et aux principales modifications morphologiques du puits d'InGaAs détaillées précédemment.

#### a) Ligne A

Les émissions CL de la ligne A pour trois domaines définis par les défauts sont présentées Figure 124 (b-d).

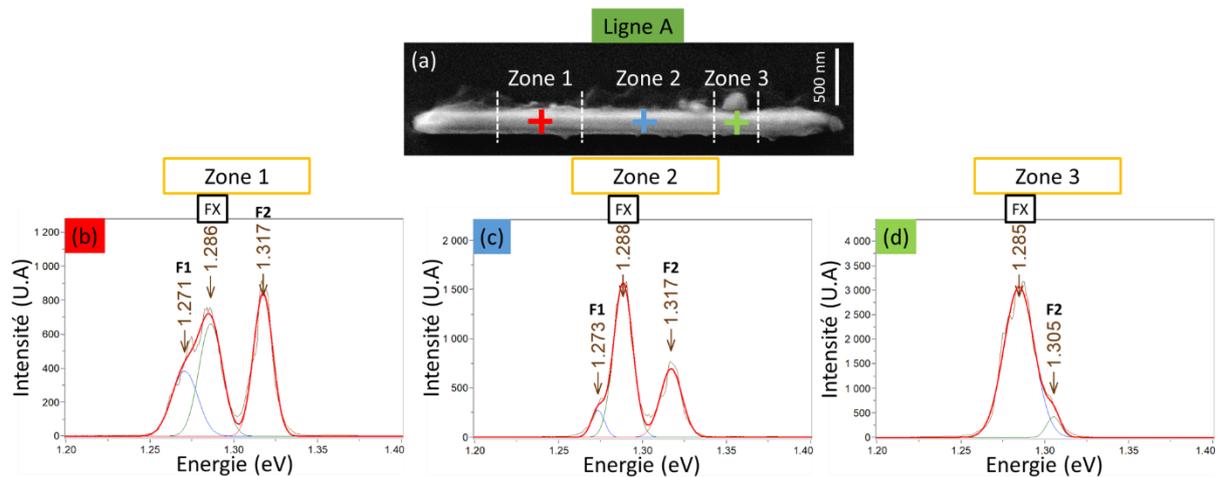
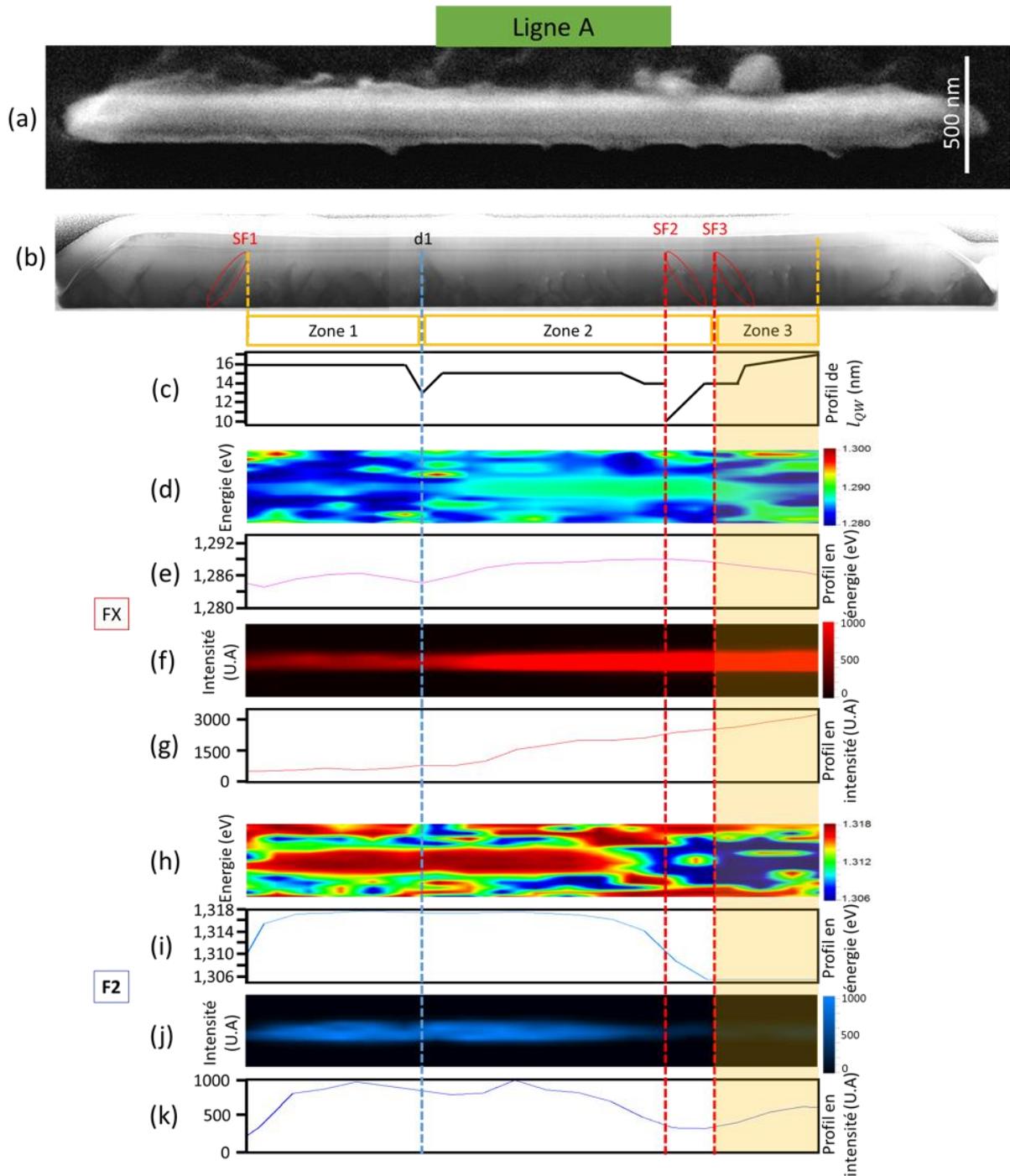


Figure 124 : (a) Image SEM annotée. Spectres CL correspondant (b) dans la Zone 1 à la croix rouge, (c) dans la Zone 2 à la croix bleue et (d) dans la Zone 3 à la croix verte.

Le pic associé au FX est situé autour de  $1,287 \pm 0,001$  eV avec un FWHM de 15 meV (Zones 1 et 2). Les deux autres pics F1 et F2 sont dus à la morphologie du puits associé à la présence de facettes. La Zone 3 ne présente pas d'émission F1 car celle-ci apparaît uniquement sous la forme d'un épaulement de FX, ceci explique la position légèrement plus basse de FX et sa FWHM plus importante. Par la suite nous n'interprèterons pas les variations de la transition F1 car elle n'est pas détectable de manière fiable le long de la ligne. De même nous n'interprèterons pas les variations de FX dans la Zone 3 car elles sont trop affectées par la proximité, en énergie, de F1.

Dans la suite, nous effectuons la corrélation spatiale CL/STEM pour le pic FX et pour le pic F2 issu d'une facette. La Figure 125 (a-k) présente l'image SEM, STEM, le profile en épaisseur du puits, les cartographies et les profiles CL en énergie et en intensité associées.



On observe deux zones optiquement différentes en intensité et en énergie de FX le long de la ligne A (Figure 125 (d-e)) entre SF1-d1 et d1-extrémité droite. Par ailleurs, on constate que l'émission F2 issue des puits facettés n'est pas affectée en intensité et énergie par la dislocation d1, contrairement aux fautes d'empilement SF1, 2, 3. Plus particulièrement SF2 et SF3 induisent une diminution en énergie et en intensité de l'émission F2. Cette modification coïncide également avec la diminution en énergie de FX et avec son élargissement (FWHM = 30 meV) dans la Zone 3 (profil FWHM non montré) probablement lié au shift de F1 vers FX. Finalement, nous pouvons donc définir 3 zones optiquement différentes délimitées par des défauts structuraux ; on notera : (i) *Zone 1* de **SF1-d1** ; (ii) *Zone 2* de **d1-SF3** ; (iii) *Zone 3* de **SF3 à la ligne jaune** (Figure 125 (b)).

Les différentes modifications morphologiques du puits et de ces propriétés optiques sont synthétisées Figure 126.

**Remarque :** La lecture des variations se fait de gauche à droite. Les flèches dans le tableau indiquent :

En épaisseur :

- ↗ - : une augmentation progressive jusqu'à une valeur donnée,
- ↘ - : une réduction progressive jusqu'à une valeur donnée.

En intensité :

- Luminesce : + un peu, ++ moyen, +++ fort.
- Extinction : - faible, - - moyenne, - - - totale.

Tout d'abord, on constate que la dislocation d1 induit localement une diminution de l'intensité de luminescence de FX et F2 ce qui est en accord avec la nature non radiative d'une dislocation. Cette dislocation délimite aussi les Zones 1 et 2 homogènes en épaisseur de puits (respectivement 16 et 15 nm) et en énergie d'émission FX (respectivement 1,286 et 1,288 eV). On constate également que, comme attendu, le puits le plus fin émet à l'énergie la plus haute. Ce constat semble montrer que ce type de croissance hors cavité est moins affecté par d'autres effets tels que des variations de déformation ou de concentration chimique.

Nom défaut Ligne A	SF1	Zone 1	d1		Zone 2	SF2		SF3		Zone 3
Epaisseur (nm)		16	↘ - 13	13 - ↗	15	↘ - 14	10 - ↗	14	14	↗ - 17
Energie FX (eV)		1,286	1,284		1,288		1,289		↘ - 1,285	
Intensité		+	--	--	++	++		++		+++
Energie F2 (eV)		1,317					1,310		1,305	
Intensité		++	--	--	++	---		---		---

Figure 126 : Représentation schématique de la morphologie du puits et de ses émissions CL en énergie et intensité.

Une seconde variation en énergie du puits intervient entre SF2 et SF3 (cf. Figure 126). Ici, la faute d'empilement SF2 génère une modification abrupte de l'épaisseur du puits qui passe de 14 nm à 10 nm. Après SF2, l'épaisseur, tout d'abord réduite, augmente progressivement jusqu'à SF3 laquelle ne modifie pas l'épaisseur en traversant le puits. SF2 et SF3 impactent fortement l'énergie et l'intensité de l'émissions optique du puits orienté (001) mais aussi celles des puits facettés. En effet, après SF3 on observe que l'émission F2 change nettement d'énergie (Figure 125 (i)). Les variations de FX quant à elles sont difficilement interprétables dans cette zone à cause de la présence de transitions supplémentaires (de type F1 vraisemblablement) très proche en énergie qui impactent la position et la FWHM du fit de FX. On en déduit que SF2/SF3 en traversant le puits ont probablement modifiées la structure, générant une Zone 3 optiquement différentes des Zones 1 et 2 notamment au niveau des émissions F1 et F2 liées aux facettes.

**Pour conclure, nous observons que la dislocation traversante génère des variations locales optiques et morphologiques du puits (001). De plus, l'énergie de l'émission des domaines délimités par cette dislocation suit les variations d'épaisseur du puits (001). Nous constatons également que les fautes d'empilement modifient l'énergie des émissions des différentes parties du puits attribuables aux facettes. Nous supposons donc que les puits issus du facettage subissent une plus forte modification par ces fautes d'empilement.**

b) Ligne B.

Les émissions CL de la ligne B pour trois domaines par modifications morphologiques sont présentées Figure 127 (b-d).

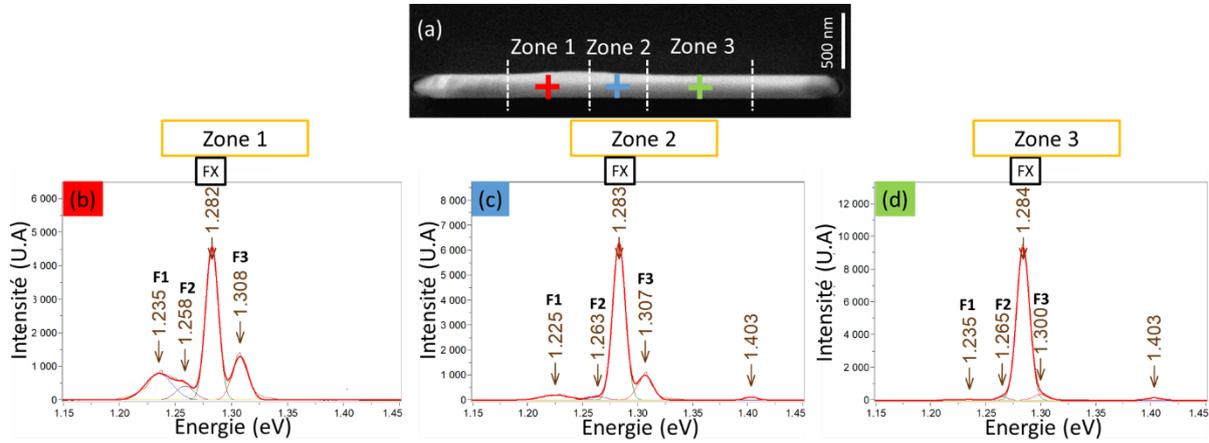


Figure 127 : (a) Image SEM annotée de la ligne B. Spectres CL correspondant (b) dans la Zone 1 à la croix rouge, (c) dans la Zone 2 à la croix bleue et (d) dans la Zone 3 à la croix verte.

Le pic associé au FX est situé autour de  $1,283 \pm 0,001$  eV avec un FWHM de 15 meV. Les autres pics sont dus à la morphologie du puits liés à la présence de facettes. Les Zones 1 et 2 présentent trois émissions distinctes (F1, F2 et F3) en plus du FX. La morphologie du puits dans la largeur de la ligne est probablement plus complexe que celle de la ligne A.

Nous effectuons donc la corrélation spatiale CL/STEM pour le pic FX et pour le pic F3 issu d'une facette. La Figure 128 (a-k) présente l'image SEM, STEM, le profil en épaisseur du puits, les cartographies et les profils CL en énergie et en intensité associées. On présente uniquement les émissions FX et F3.

**Remarques :**

- Les lignes vertes délimitent la zone où se situe le débordement latéral de la ligne III-V à l'extérieur de la cavité.
- La ligne noire indique une variation subite en épaisseur du puits sans présence visible d'un défaut.
- Les sections du puits repérés en STEM qui semblent présenter une inhomogénéité en épaisseur ou dont les contours ne sont pas nets sont repérables par une vague rouge sur la Figure 128 (c).

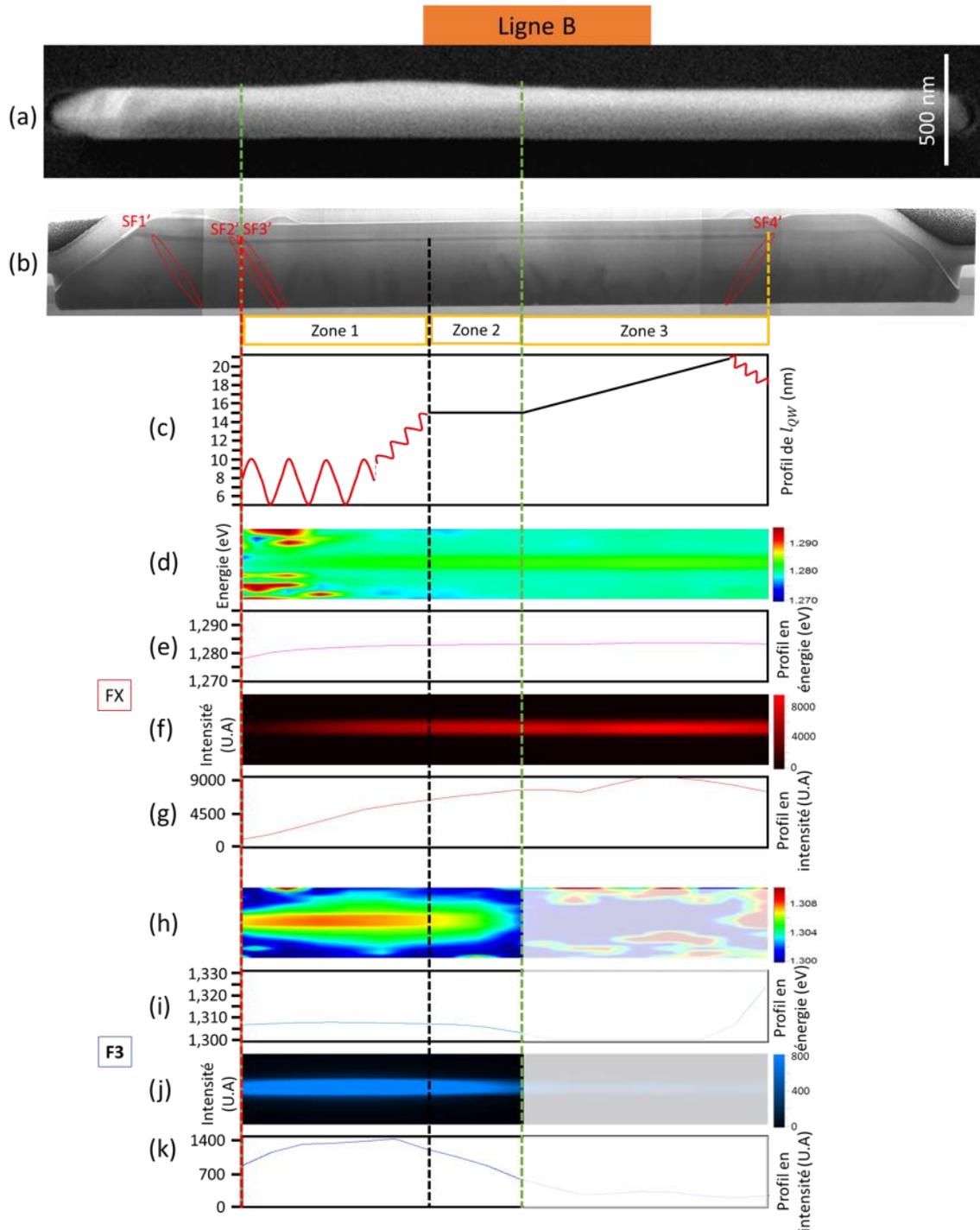


Figure 128 : (a) Image SEM de la ligne B et (b) l'image STEM correspondante. (c) Profil en épaisseur du puits quantique d'InGaAs. Cartographies et profils CL : pour un ajustement par une gaussienne à 1,283 eV en énergie (d) et (e), et en intensité (f) et (g) ; pour un ajustement par une gaussienne à 1,308 eV avec en énergie (h) et (i) avec (h) en échelle saturée normalement le maximum vaut 1,330 eV, et en intensité (j) et (k).

On observe sur la Figure 128 le long de la ligne B trois zones pour lesquelles la morphologie du puits est très différente. Dans la Zone 1, à gauche du pointillé noir, l'épaisseur du puits varie localement de façon importante de 5 à 10 nm, et le contour du puits n'est pas net. A droite de cette limite et jusqu'au pointillé vert délimitant la fin de la zone de débordement latéral de la ligne, la deuxième zone (Zone 2)

montre un contour du puits net et une épaisseur homogène de 15 nm. La troisième zone (Zone 3) se situe à droite du pointillé vert, elle présente un puits au bord net mais dont l'épaisseur augmente régulièrement de 15 à 21 nm.

Optiquement on n'observe que deux régions distinctes ; la zone de débordement latérale (Zones 1 et 2) et la zone sans débordement latéral (Zone 3) de part et d'autre de la ligne verte. Les Zones 1 et 2 précédemment décrites présentent des émissions additionnelles mais avec une composante FX stable en énergie ( $1,282 \pm 0,001$  eV) alors que le puits dans la direction [001] montre en STEM des caractéristiques morphologiques locales très changeantes (cf. Figure 128 (a) avec des épaisseurs variables entre 5 et 15 nm, bord flous). Les Zones 1 et 2 représentent la partie de la ligne en expansion vers l'extérieur. Cette modification morphologique impacte probablement la structure facettée du puits. On peut en effet observer sur les Figure 128 j et k, que F3 s'éteint complètement en dehors du débordement latéral. Le puits dans les Zones 1 et 2 est donc probablement composé de plusieurs composantes présentant des directions et des épaisseurs différentes (non visible en STEM) ce qui peut expliquer la présence de trois émissions additionnelles alors que la composante FX est stable en énergie (cf. Figure 127 ). Par conséquent, l'étude en coupe 2D longitudinalement à la ligne ne permet pas d'avoir une représentation complète de la morphologie de la ligne pour une corrélation CL/STEM.

Dans la Zone 3, en dehors du débordement latéral, l'épaisseur du puits augmente graduellement de 15 à 21 nm alors que l'émission FX reste quasiment stable en énergie. De telles variations d'épaisseur devraient donner lieu à un « red shift » d'une dizaine de meV qui n'est pas observé (cf. Figure 129). Une compensation de cette diminution d'énergie pourrait être obtenue soit par une variation de 1% d'indium (cf. Annexe 2) ou par une augmentation de 0,2% de la déformation. Cependant, il peut sembler surprenant qu'une variation en indium ou une déformation puisse corriger simultanément la réduction de l'énergie d'émission engendrée par l'augmentation graduelle de l'épaisseur.

Les différentes modifications morphologiques du puits et de ses propriétés optiques sont synthétisées Figure 129.

Nom défaut Ligne B	SF3	Zone 1	Zone 2	Zone 3	SF4
Epaisseur (nm)		5 - 10 - ↗	15	↗ - 21 - ↘	18
Energie FX (eV)		1,282	1,283	1,284	- ↘
Intensité		-	+	+++	
Energie F3 (eV)		1,308	1,307		
Intensité		+++	++	+++	

Figure 129 : Représentation schématique de la morphologie du puits et de ses émissions CL en énergie et intensité.

La présence du débordement latérale affecte les puits issus du facettage. Nous avons également observé dans cette zone des modifications morphologiques importantes du puits [001] passant

brutalement d'une structure très rugueuse à une structure 2D homogène à (cf. Figure 123). Bien que nous ne l'ayons pas observé, ce changement de morphologie laisse penser qu'il y a bien présence d'un défaut qui pourrait être également la cause du débordement. On peut remarquer que l'énergie de l'émission du FX ne change pas significativement. Ce comportement n'a pas été observé dans les structures épitaxiées en cavité.

**Dans le cas de cette ligne, notre méthode de caractérisations STEM/CL spatialement corrélées montre que les variations de l'énergie de l'émission optique ne peuvent pas être simplement expliquées par les variations de l'épaisseur du puits [001]. La quasi-absence d'évolution en énergie du FX alors que l'épaisseur du puits varie significativement pourrait être compensé par l'effet d'autres paramètres. Une compensation aussi parfaite semble improbable. La taille de cette ligne étant plus faible que la ligne précédente (Ligne A), le puits présente des facettes plus importantes et la précision de localisation du prélèvement est plus délicate, rendant la corrélation spatiale impossible.**

#### **IV.2.2.4. Conclusion.**

L'étude de ces deux échantillons épitaxiés hors cavité montre clairement la présence d'excitons attribuable au puits d'orientation [001] et stables en énergie aussi bien dans une même structure qu'entre différentes structures. Certaines émissions optiques mesurées sont attribuables aux puits orientés [111] présents sur les facettes latérales issues de la croissance en dehors des murs d'oxyde. Ces échantillons présentent dans l'ensemble peu de dislocations émergentes et donc principalement des fautes d'empilement (SFs).

Concernant le puits [001], la dislocation observée délimite des zones présentant des émissions optiques différentes. Nous avons observé dans la première ligne, indemne de difficultés de prélèvement, que les variations d'énergie suivent les variations d'épaisseur.

Concernant le puits [111], on constate que les fautes d'empilement engendrent de fortes variations d'énergies probablement induites par les faibles changements morphologiques. Nous avons également étudié une croissance avec débordement probablement due à la présence d'un défaut. Ce débordement engendre également un changement significatif de morphologie des puits [111].

Notre méthode de mesures corrélées montre que dans le cas de croissances hors cavité, les variations locales de déformation du puits sont moins marquées que dans le cas de croissances en cavité. En effet, on observe de très faibles variations d'épaisseur du puits (~ 1 nm) qui peut expliquer à lui seul les faibles variations d'énergie observées. L'atténuation des variations de déformation du puits est probablement liée au fait que les dislocations sont principalement piégées dans le buffer de GaAs et s'arrêtent en haut de la tranchée à une centaine de nanomètres de celui-ci.

## Conclusion & perspectives

L'intégration de matériaux III-V sur silicium tels que l'(In)GaAs pour la réalisation d'émetteur optique ou de composants radiofréquences reste un défi d'envergure. L'incompatibilité de leurs propriétés physiques génère des défauts cristallins. Le matériau III-V épitaxié sur silicium contient alors une importante densité de défauts structuraux qui induisent de nombreuses variations locales de ses propriétés chimiques, morphologiques et/ou électroniques. La faible distance entre ces défauts ( $< 1 \mu\text{m}$ ) rend alors peu représentatif l'étude de ces couches III-V par des méthodes macroscopiques courantes (PL, effets hall,...). Ainsi pour observer des variations locales des propriétés optiques et électroniques entre les défauts et au niveau de défauts, nous avons développé une méthode d'étude corrélative à l'échelle nanométrique utilisant l'étude CL et l'imagerie (S)TEM. Elle permet d'analyser indépendamment chaque structure pour comprendre l'impact d'un défaut structural sur les propriétés optiques. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de puits quantiques d'InGaAs entre des barrières d'AlAs sur buffer de GaAs.

Nous avons d'abord étudié une croissance 2D utilisant plus de 400 nm de buffer de GaAs sans parois d'antiphase qui présente une forte densité de dislocations mais peu de fautes d'empilement. Le puits d'InGaAs étant très fin, une importante densité de défauts traversants génère d'importantes inhomogénéités dans l'émission optique. L'analyse corrélative montre en effet des variations chimiques localisées en indium et en carbone étroitement lié à des variations locales de déformation. Nous avons donc pu établir un lien de causalité entre des variations locales de déformation et l'inhomogénéité d'énergie d'émission du puits.

Par la suite nous avons étudié des structures III-V épitaxiées par croissance sélective en cavité. Elles ont une hauteur totale de 200 nm et le puits est réalisé à plus faible température afin de favoriser l'incorporation de l'indium. Cet échantillon présente de nombreuses dislocations et fautes d'empilement non confinées par les murs d'oxyde. L'étude par corrélation CL/(S)TEM/N-PED a mis en évidence qu'en traversant le puits, les dislocations délimitent des zones de déformation et de propriété optique différentes. Quant aux fautes d'empilement, elles modifient très peu la morphologie du puits en le traversant et n'affectent pas significativement l'émission optique ni la déformation. Nous avons également déterminé que les variations d'intensité de luminescence sont en partie dues à la présence de deux états dans le puits quantique d'InGaAs : une couche ordonnée chimiquement et une couche désordonnée chimiquement d'épaisseur variable.

Enfin nous avons étudié des structures III-V épitaxiées par croissance sélective hors cavité. Elles sont épitaxiées sélectivement à  $620^\circ\text{C}$  et prolongées hors cavité. Cette température provoque des vitesses de croissance différentes selon les directions et induit un facettage. Ainsi, le puits présente des facettes, orientées suivant les directions [001] et [111]. De plus comme la croissance n'est plus limitée latéralement par des murs, des débordements latéraux sont désormais possibles. Ici, le buffer est plus épais avec une épaisseur de 270 nm. L'échantillon présente essentiellement des fautes d'empilement mais peu de dislocations traversantes. L'étude corrélative CL/(S)TEM montre que les dislocations

traversantes délimitent également des zones optiquement différentes dans le puits [001]. De plus, les variations d'énergie sont directement corrélées aux variations d'épaisseur de puits [001]. Cette observation a pu être menée uniquement pour la ligne de 200 nm qui est plus large et moins facettée qu'une ligne de 150 nm également caractérisée. Par ailleurs, on a observé que les fautes d'empilement délimitent des zones optiquement différentes mais uniquement des zones facettées du puits [111]. En effet, leurs orientations les rendent beaucoup plus sensibles aux faibles modifications morphologies que les puits [001].

La méthode de corrélation CL/(S)TEM a su montrer son efficacité pour corréler spatialement à l'échelle nanométrique les informations morphologiques et l'émission optique. Elle a permis d'identifier différents paramètres influençant l'émission optique d'un puits quantique tels que sont la concentration d'indium, la déformation, la morphologie du puits quantique dans le cas d'une structure planaire. Cette méthode d'analyse est particulièrement adaptée à l'échelle d'une dizaine de nanomètres, pour des problèmes d'intégration de matériaux III-V sur silicium par épitaxie directe. Certaines étapes comme le marquage sont adaptables suivant les structures à étudier. Cependant, elle reste une méthode d'analyse complexe, chronophage et présente un risque d'échec possible pour chaque préparation. De ce fait, cette technique ne peut pas être facilement réitérée pour chaque échantillon réalisé dans le cadre d'un développement de procédé. Cette méthode d'analyse présente une contradiction puisqu'elle s'avère surtout efficace pour des matériaux à forte densité de défauts, et en même temps inadapté pour le développement de filière technologique non mature. Cette méthode d'analyse nécessite une évolution.

L'objectif de la méthode mise en œuvre est de corréler les variations physico-chimiques aux propriétés d'émission optique. Bien que nous ayons mis en évidence des paramètres tels que l'ordre chimique, une morphologie interne au puits, la concentration de carbone, etc, l'identification de l'impact de paramètres tels que déformation/épaisseur/concentration d'In reste difficile à établir. La difficulté vient de plusieurs raisons : 1- les décalages en énergie de l'émission optique liés à ces paramètres peuvent être équivalents, 2- les mesures de déformation sur lames minces ne donnent que trois composantes sur les six, et 3- la réalisation d'une lame mince est risqué d'effets de relaxation.

Un axe possible d'amélioration est de compléter cette méthode par l'acquisition directe d'informations structurales en vue de dessus sur l'échantillon massif par une méthode non destructive n'interdisant pas la réalisation ultérieure d'une lame mince. Une telle imagerie structurale peut être réalisée par électrons rétrodiffusés en bénéficiant d'effet de canalisation d'électrons (méthode ECCI). Cette méthode doit permettre d'obtenir des informations complémentaires sur la position des défauts structuraux, voire des déformations entre les défauts, en procédant à de très faibles inclinaisons de l'échantillon que l'on pourra également corréler à la caractérisation par CL.

Une telle méthode d'imagerie laisse envisager également l'étude de traitement thermique post-épitaxie en suivant l'évolution de la position des défauts et des déformations locales. Puisque l'imagerie par canalisation offre une information structurale en surface, on peut également envisager, à l'instar des analyses en volume de type « slice and view » en vue transverse, de réaliser des analyses en volume de

la densité de défauts et déformation en gravant progressivement la surface supérieure de l'échantillon et en imageant successivement par électrons canalisés.

On peut par ailleurs envisager de pousser encore plus loin la corrélation spatiale, en envisageant par exemple des analyses plus détaillées comme la tomographie 3D pour remonter à la distribution des modifications morphologiques dans le volume en 3 dimensions.

Pour terminer, nous nous devons de mentionner d'autres techniques corrélées qui existent déjà comme la STEM-CL [49],[111] dans un même équipement. Cette technique toutefois nécessite la préparation d'une lame mince. Cette préparation d'échantillon pouvant fortement modifier les matériaux, cette technique est pour l'heure restreinte à quelques matériaux tels que le GaN ou les nanofils pour lesquels la préparation est plus simple. Ainsi, notre technique de corrélation CL/(S)TEM bien que complexe et longue, ouvre des possibilités d'étude localisée à l'échelle nanométrique pour de nombreuses structures semi-conductrices. Les résultats montrent la complexité des phénomènes en jeu malgré l'apparente simplicité des structures étudiées. L'approche de caractérisations corrélées semble être un bon moyen de comprendre finement les différents mécanismes mis en jeu lors de la croissance de ces nanostructures.

## Annexes

Annexe 1 : Tableau de l'énergie d'émission d'un puits quantique d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  entre des barrières d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  pour différentes concentration d'Indium (x) et différentes épaisseur de puits  $l_{\text{QW}}$ .

$l_{\text{QW}}$ (nm) \ In (x)	0,26	0,27	0,28	0,29	0,3	0,31	0,32	0,33	0,34
8	1,282	1,272	1,262	1,252	1,242	1,232	1,222	1,212	1,202
9	1,270	1,260	1,250	1,240	1,230	1,220	1,210	1,20	1,190
10	1,262	1,252	1,242	1,232	1,222	1,212	1,202	1,192	1,182
11	1,254	1,244	1,233	1,223	1,213	1,203	1,193	1,183	1,173
12	1,248	1,238	1,227	1,217	1,207	1,197	1,187	1,177	1,167
13	1,243	1,233	1,223	1,213	1,202	1,192	1,182	1,172	1,162

Annexe 2 : Tableau de l'énergie d'émission d'un puits quantique d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  entre des barrières d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  pour différentes concentration d'Indium (x) et différentes épaisseur de puits  $l_{\text{QW}}$ .

$l_{\text{QW}}$ (nm) \ In (x)	0,17	0,18	0,19	0,2	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25
10	1,351	1,34	1,329	1,319	1,308	1,295	1,287	1,274	1,261
11	1,345	1,334	1,323	1,313	1,302	1,289	1,281	1,268	1,255
12	1,34	1,33	1,319	1,308	1,298	1,285	1,276	1,263	1,25
13	1,336	1,326	1,315	1,304	1,294	1,281	1,272	1,259	1,246
14	1,333	1,323	1,312	1,301	1,29	1,277	1,269	1,256	1,243
15	1,331	1,32	1,309	1,298	1,288	1,277	1,266	1,256	1,245
16	1,329	1,318	1,307	1,296	1,285	1,274	1,263	1,253	1,243
17	1,327	1,316	1,305	1,294	1,283	1,272	1,261	1,251	1,241
18	1,325	1,314	1,303	1,292	1,282	1,271	1,26	1,25	1,239
19	1,324	1,313	1,302	1,291	1,281	1,27	1,259	1,249	1,238
20	1,322	1,311	1,3	1,289	1,279	1,268	1,257	1,247	1,236
21	1,321	1,31	1,299	1,288	1,278	1,267	1,256	1,246	1,235
22	1,32	1,309	1,298	1,287	1,276	1,265	1,255	1,244	1,234
23	1,319	1,308	1,297	1,286	1,275	1,264	2,657	1,243	1,233
24	1,318	1,307	1,296	1,285	1,274	1,263	1,253	1,242	1,232

## Bibliographie

- [1] K. H. Li, Y. F. Cheung, W. Y. Fu, K. K.-Y. Wong, et H. W. Choi, « Monolithic Integration of GaN-on-Sapphire Light-Emitting Diodes, Photodetectors, and Waveguides », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 24, n° 6, p. 1-6, nov. 2018.
- [2] J. Lu, L. Zhu, G. Liu, et H. K. Bai, « Device and System-level Transient Analysis in A Modular Designed Sub-MW EV Fast Charging Station Using Hybrid GaN HEMTs+Si MOSFETs », *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, p. 1-1, 2018.
- [3] J. Yan, B. K. Thangarasu, et K. S. Yeo, « RF mixer design techniques using GaAs process », in *ASIC (ASICON), 2017 IEEE 12th International Conference on*, 2017, p. 1013–1016.
- [4] L. Hou, S. Tang, B. Hou, S. Liang, et J. H. Marsh, « 1.55- $\mu\text{m}$  AlGaInAs/InP Sampled Grating Laser Diodes for Mode Locking at Terahertz Frequencies », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 24, n° 6, p. 1-8, nov. 2018.
- [5] M. Marciniak *et al.*, « The Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser as a Sensing Device », *J. Light. Technol.*, vol. 36, n° 16, p. 3185-3192, août 2018.
- [6] Dargys A. et J. Kundrotas, « Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP », in *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP*, Science and Encyclopedia Publishers., 1994.
- [7] Goldberg Yu.A., M. Levinstein, S. Rumyantsev, et M. Shur, « Handbook Series on Semiconductor Parameters », in *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, World Scientific., London, 1999, p. 1-36.
- [8] Levinstein M.E. et S.L. Rumyantsev, « Handbook Series on Semiconductor Parameters », in *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, World Scientific., vol. vol.1, London, 1996, p. 77-103.
- [9] M.P. Mikhailova, M. Levinstein, S. Rumyantsev, et M. Shur, « Handbook Series on Semiconductor Parameters », in *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, World Scientific., vol. vol.1, London, 1996, p. 147-168.
- [10] S. C. Jain, M. Willander, et H. Maes, « Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 5, p. 641, 1996.
- [11] Richard T. Weidner et Robert L. Sells, *Elementary Modern Physics*, Second Edition. Boston: Allyn and Bacon, 1976.
- [12] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots*, 3rd éd. Wiley, 2010.
- [13] O. Zitouni, K. Boujdaria, et H. Bouchriha, « Band parameters for GaAs and Si in the 24-k spot p model », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 9, p. 908-911, sept. 2005.
- [14] P. A. Khomyakov, M. Luisier, et A. Schenk, « Compositional bowing of band energies and their deformation potentials in strained InGaAs ternary alloys: A first-principles study », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 6, p. 062104, 2015.
- [15] S. C. Jain, M. Willander, et H. Maes, « Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 5, p. 641, 1996.
- [16] I. Pelant et J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, 2012.
- [17] O. Holtz, *Impurities confined in quantum structures*. Springer, 2013.
- [18] J. K. Kübler, « The exciton binding energy of III–V semiconductor compounds », *Phys. Status Solidi B*, vol. 35, n° 1, p. 189–195, 1969.
- [19] O. Madelung, U. Rössler, et M. Schulz, *Impurities and Defects in Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b: Group IV-IV and III-V Compounds.*, Springer., vol. 41. Berlin, Heidelberg.
- [20] P. Harrison, *Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics*. Chichester: Wiley, 2008.
- [21] W. A. Jesser, J. H. van der Merwe, et P. M. Stoop, « Misfit accommodation by compliant substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 4, p. 2129-2139, févr. 1999.

- [22] S. Birner, « Modeling of semiconductor nanostructures and semiconductor-electrolyte interfaces », Verein zur Förderung des Walter-Schottky-Inst. der Techn. Univ. München, Garching, 2011.
- [23] M. V. Fischetti et S. E. Laux, « Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 80, n° 4, p. 2234-2252, août 1996.
- [24] S. C. Jain, M. Willander, et H. Maes, « Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 5, p. 641, 1996.
- [25] S. F. Fang *et al.*, « Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 7, p. R31-R58, oct. 1990.
- [26] T. Dupont, « Réalisation de sources laser III-V sur silicium », PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2011.
- [27] M. Belloeil, « Croissance par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation optique d'hétérostructures de nanofils GaN/AlGaN émettant dans l'ultraviolet », PhD Thesis, Grenoble Alpes, 2017.
- [28] E. Gil, Y. André, M. R. Ramdani, C. Fontaine, A. Trassoudaine, et D. Castelluci, « Record high-aspect-ratio GaAs nano-grating lines grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) », *J. Cryst. Growth*, vol. 380, p. 93-98, oct. 2013.
- [29] N. Kobayashi et T. Makimoto, « Reduced Carbon Contamination in MOVPE Grown GaAs and AlGaAs », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, n° 10, p. L824-L826, oct. 1985.
- [30] S. Hirose, A. Yoshida, M. Yamaura, N. Kano, et H. Munekata, « Control of carbon incorporation in AlAs grown by atomic layer epitaxy using variously orientated substrates », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 11, n° 1, p. 7-10, 2000.
- [31] R. Alcotte *et al.*, « Epitaxial growth of antiphase boundary free GaAs layer on 300 mm Si(001) substrate by metalorganic chemical vapour deposition with high mobility », *APL Mater.*, vol. 4, n° 4, p. 046101, avr. 2016.
- [32] R. Cipro, « Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de semi-conducteur III-As sur substrat silicium dans une plateforme microélectronique », PhD Thesis, Grenoble Alpes, 2016.
- [33] S. David *et al.*, « Spatially correlated structural and optical characterization of a single InGaAs quantum well fin selectively grown on Si by microscopy and cathodoluminescence techniques », *APL Mater.*, vol. 4, n° 5, p. 056102, mai 2016.
- [34] J. Oswald, R. Gracie, R. Khare, et T. Belytschko, « An extended finite element method for dislocations in complex geometries: Thin films and nanotubes », *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 198, n° 21-26, p. 1872-1886, 2009.
- [35] N. Hayafuji, *et al.*, « Effect of Employing Positions of Thermal Cyclic Annealing and Strained-Layer Superlattice on Defect Reduction in GaAs-on-Si », *Jpn J Appl Phys*, vol. 29, n° 11, p. 2371-2375, 1990.
- [36] Mingchu Tang et Siming Chen, « 1.3- $\mu\text{m}$  InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates using InAlAs/GaAs dislocation filter layersMingchu Tang », *Opt. EXPRESS*, vol. 22, n° 10, mai 2014.
- [37] I. George, F. Becagli, H. Y. Liu, J. Wu, M. Tang, et R. Beanland, « Dislocation filters in GaAs on Si », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 11, p. 114004, nov. 2015.
- [38] S. Chen *et al.*, « Electrically pumped continuous-wave 13  $\mu\text{m}$  InAs/GaAs quantum dot lasers monolithically grown on on-axis Si (001) substrates », *Opt. Express*, vol. 25, n° 5, p. 4632, mars 2017.
- [39] S. Zhu, B. Shi, Q. Li, et K. M. Lau, « Room-temperature electrically-pumped 15  $\mu\text{m}$  InGaAs/InAlGaAs laser monolithically grown on on-axis (001) Si », *Opt. Express*, vol. 26, n° 11, p. 14514, mai 2018.
- [40] E. A. Fitzgerald, P. D. Kirchner, R. Proano, G. D. Pettit, J. M. Woodall, et D. G. Ast, « Elimination of interface defects in mismatched epilayers by a reduction in growth area », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, n° 18, p. 1496-1498, mai 1988.
- [41] E. A. Fitzgerald et N. Chand, « Epitaxial necking in GaAs grown on pre-pattered Si substrates », *J. Electron. Mater.*, vol. 20, n° 7, p. 839-853, 1991.

- [42] R. Cipro *et al.*, « Low defect InGaAs quantum well selectively grown by metal organic chemical vapor deposition on Si(100) 300 mm wafers for next generation non planar devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 26, p. 262103, juin 2014.
- [43] J. Z. Li *et al.*, « Defect reduction of GaAs epitaxy on Si (001) using selective aspect ratio trapping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 2, p. 021114, juill. 2007.
- [44] T. Orzali *et al.*, « GaAs on Si epitaxy by aspect ratio trapping: Analysis and reduction of defects propagating along the trench direction », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 10, p. 105307, sept. 2015.
- [45] W. Guo *et al.*, « Selective metal-organic chemical vapor deposition growth of high quality GaAs on Si(001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 6, p. 062101, août 2014.
- [46] B. Kunert *et al.*, « III/V nano ridge structures for optical applications on patterned 300 mm silicon substrate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 9, p. 091101, août 2016.
- [47] Y. Shi *et al.*, « Optical pumped InGaAs/GaAs nano-ridge laser epitaxially grown on a standard 300-mm Si wafer », *Optica*, vol. 4, n° 12, p. 1468, déc. 2017.
- [48] W. Guo *et al.*, « Anisotropic relaxation behavior of InGaAs/GaAs selectively grown in narrow trenches on (001) Si substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 122, n° 2, p. 025303, juill. 2017.
- [49] N. Yamamoto, « Development of cathodoluminescence (CL) for semiconductor research, part I: TEM-CL study of microstructures and defects in semiconductor epilayers », in *Nanoscale Spectroscopy and Its Applications to Semiconductor Research*, Springer, 2002, p. 37–51.
- [50] B. SIEBER, *Cathodoluminescence - Principes physiques et systèmes de détection*, vol. p3792. Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [51] D. H. Rich, K. Rammohan, H. T. Lin, Y. Tang, M. Meshkinpour, et M. S. Goorsky, « Effect of interface defect formation on carrier diffusion and luminescence in In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum wells », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 14, n° 4, p. 2922–2935, 1996.
- [52] D. Araújo, G. Oelgart, J.-D. Ganière, et F. K. Reinhart, « Cathodoluminescence and photoluminescence studies of dislocations in GaAs/AlGaAs quantum wells », *J. Appl. Phys.*, vol. 74, n° 3, p. 1997, 1993.
- [53] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, et C. Gauthier, « A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging », *Micron*, vol. 38, n° 4, p. 390-401, juin 2007.
- [54] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission electron microscopy a textbook for materials science*. New York: Springer, 2009.
- [55] Miroslav KARLÍK et Bernard JOUFFREY, *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images*. Technique de l'ingénieur, 2008.
- [56] K. Usuda, T. Numata, T. Irisawa, N. Hirashita, et S. Takagi, « Strain characterization in SOI and strained-Si on SGOI MOSFET channel using nano-beam electron diffraction (NBD) », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 124-125, p. 143-147, déc. 2005.
- [57] A. Béché, L. Clément, et J.-L. Rouvière, « Improved accuracy in nano beam electron diffraction », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 209, p. 012063, févr. 2010.
- [58] J.-L. Rouvière, A. Béché, Y. Martin, T. Denneulin, et D. Cooper, « Improved strain precision with high spatial resolution using nanobeam precession electron diffraction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 24, p. 241913, déc. 2013.
- [59] M. P. Vigouroux *et al.*, « Strain mapping at the nanoscale using precession electron diffraction in transmission electron microscope with off axis camera », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 19, p. 191906, nov. 2014.
- [60] D. Cooper *et al.*, « High-precision deformation mapping in finFET transistors with two nanometre spatial resolution by precession electron diffraction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 22, p. 223109, mai 2017.
- [61] Y. Gonzalez, A. Mazuelas, M. Recio, L. Gonzalez, G. Armelles, et F. Briones, « Determination of in-depth thermal strain distribution in Molecular Beam Epitaxy GaAs on Si », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 53, n° 3, p. 260–264, 1991.
- [62] R. Pantel, L. Clement, J. L. Rouvière, et L. T. Kwakman, « Strain Measurements at a NiSi/Si Interface Using STEM-CBED: A Quantification Method for Stress Relaxation During TEM Lamella Preparation », *Microsc. Microanal.*, vol. 9, n° S02, p. 866–867, 2003.

- [63] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, et R. Kilaas, « Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs », *Ultramicroscopy*, vol. 74, n° 3, p. 131–146, 1998.
- [64] J. L. Rouvière et E. Sarigiannidou, « Theoretical discussions on the geometrical phase analysis », *Ultramicroscopy*, vol. 106, n° 1, p. 1-17, déc. 2005.
- [65] J. L. Rouvière, « The use of the geometrical phase analysis to measure strain in nearly periodic images », *Microsc. Semicond. Mater. 2007*, p. 199–202, 2008.
- [66] J. L. Rouvière, A. Mouti, et P. Stadelmann, « Measuring strain on HR-STEM images: application to threading dislocations in Al<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 326, p. 012022, nov. 2011.
- [67] H. J. Kim, S. H. Choi, H.-B. Bae, et T. W. Lee, « Transmission Electron Microscopy (TEM) Sample Preparation of Si (1-x) Ge<sub>x</sub> in c-Plane Sapphire Substrate », 2012.
- [68] T. Denneulin, « Holographie électronique en champ sombre : une technique fiable pour mesurer des déformations dans les dispositifs de la microélectronique ».
- [69] A. Barna, B. Pécz, et M. Menyhard, « Amorphisation and surface morphology development at low-energy ion milling », *Ultramicroscopy*, vol. 70, n° 3, p. 161-171, 1998.
- [70] David J. Barber, « Radiation damage in ion-milled specimens: characteristics, effects and methods of damage limitation », *Ultramicroscopy*, n° 52, p. 101-125, 1993.
- [71] L. A. Giannuzzi et F. A. Stevie, « A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation », *Micron*, vol. 30, n° 3, p. 197–204, 1999.
- [72] F. FORTUNA, E. OLIVIERO, et M.-O. RUAULT, « Faisceaux d'ions: Théorie et mise en oeuvre », *Tech. Ing. Matér. Métalliques*, n° M4395, 2009.
- [73] F. FORTUNA, E. OLIVIERO, et M.-O. RUAULT, *Faisceaux d'ions - Applications*, Techniques de l'ingénieur., vol. m4396. 2010.
- [74] R. M. Langford et A. K. Petford-Long, « Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 19, n° 5, p. 2186, 2001.
- [75] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, et J. Michael, « TEM sample preparation and FIB-induced damage », *MRS Bull.*, vol. 32, n° 5, p. 400–407, 2007.
- [76] N. Mante, « Hétéroépitaxie de GaN sur Si: De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission », PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [77] J. A. Grimshaw et P. C. Banbury, « The displacement energy in GaAs », *Proc. Phys. Soc.*, vol. 84, n° 1, p. 151, 1964.
- [78] S. Keun Choi, M. Mihara, et T. Ninomiya, « Dislocation velocities in InAs and GaSb », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 17, n° 2, p. 329-333, 1977.
- [79] M. Jiang, H. Y. Xiao, S. M. Peng, G. X. Yang, Z. J. Liu, et X. T. Zu, « A comparative study of low energy radiation response of AlAs, GaAs and GaAs/AlAs superlattice and the damage effects on their electronic structures », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, déc. 2018.
- [80] N. Tanaka et T. Ishikawa, « Energy dependence and depth distribution of electron beam-induced damage in GaAs/AlGaAs heterostructures », *J. Electron. Mater.*, vol. 23, n° 3, p. 341–346, 1994.
- [81] R. R. Bradley *et al.*, « Control of defects in the heteroepitaxial growth of GaAs on silicon », *Vacuum*, vol. 40, n° 4, p. 339–346, 1990.
- [82] V. K. Yang *et al.*, « Comparison of luminescent efficiency of InGaAs quantum well structures grown on Si, GaAs, Ge, and SiGe virtual substrate », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 9, p. 5095-5102, mai 2003.
- [83] Y. Wang *et al.*, « Photoluminescence Study of the Interface Fluctuation Effect for InGaAs/InAlAs/InP Single Quantum Well with Different Thickness », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, n° 1, déc. 2017.
- [84] S. Sekiguchi et T. Miyamoto, « Auto-doping of Carbon to AlAs Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition using Trimethylaluminum and Tertiarybutylarsine », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, p. 2638-2639, mai 1997.
- [85] K. Sumino, *Defect control in Semiconductors*, Elsevier Science Publishers., vol. 2. North-Holland, 1989.
- [86] J. P. Loehr, Y. C. Chen, D. Biswas, P. Bhattacharya, et J. Singh, « Effect of coherent strain on hydrogenic acceptor levels in In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum well structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 2, p. 180–182, 1990.

- [87] G. Bastard, « Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model », *Phys. Rev. B*, vol. 24, n° 8, p. 4714, 1981.
- [88] W. T. Masselink, Y.-C. Chang, et H. Morkoc, « Acceptor spectra of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs quantum wells in external fields: Electric, magnetic, and uniaxial stress », *Phys. Rev. B*, vol. 32, n° 8, p. 5190, 1985.
- [89] N. Watanabe, T. Nittono, et H. Ito, « Precise control of lattice strain in carbon-doped GaAs by indium co-doping for reliable AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors », *J. Cryst. Growth*, vol. 145, n° 1-4, p. 929–934, 1994.
- [90] P. M. Petroff, R. C. Miller, A. C. Gossard, et W. Wiegmann, « Impurity trapping, interface structure, and luminescence of GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, n° 2, p. 217-219, janv. 1984.
- [91] D. H. Zhang et C. Y. Li, « Carbon incorporation in GaAs/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As triple quantum wells and its effect on laser performance », *Superlattices Microstruct.*, vol. 24, n° 2, p. 119–125, 1998.
- [92] J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, et S. N. G. Chu, « Annealing behavior of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$  grown by metalorganic molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 11, p. 1397-1399, mars 1995.
- [93] K. Rammohan, D. H. Rich, R. S. Goldman, J. Chen, H. H. Wieder, et K. L. Kavanagh, « Study of  $\mu\text{m}$ -scale spatial variations in strain of a compositionally step-graded  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$  heterostructure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 7, p. 869-871, févr. 1995.
- [94] P. Roura *et al.*, « Atomic diffusion induced by stress relaxation in InGaAs/GaAs epitaxial layers », *J. Appl. Phys.*, vol. 82, n° 3, p. 1147–1152, 1997.
- [95] K. Mukherjee, D. A. Beaton, A. Mascarenhas, M. T. Bulsara, et E. A. Fitzgerald, « Effects of dislocation strain on the epitaxy of lattice-mismatched AlGaInP layers », *J. Cryst. Growth*, vol. 392, p. 74-80, avr. 2014.
- [96] R. Cipro, « Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de semi-conducteur III-As sur substrat silicium dans une plateforme microélectronique », PhD Thesis, Grenoble Alpes, 2016.
- [97] B. Haas, « Development of quantitative diffraction and imaging based techniques for scanning transmission electron microscopy ».
- [98] A. Mascarenhas, Éd., *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys*. Boston, MA: Springer US, 2002.
- [99] M. Wu, E. Luna, J. Puustinen, M. Guina, et A. Trampert, « Observation of atomic ordering of triple-period-A and -B type in GaAsBi », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 4, p. 041602, juill. 2014.
- [100] B. A. Philips *et al.*, « Mechanism for CuPt-type ordering in mixed III–V epitaxial layers », *J. Cryst. Growth*, vol. 140, n° 3-4, p. 249–263, 1994.
- [101] G. P. Srivastava, J. L. Martins, et A. Zunger, « Atomic structure and ordering in semiconductor alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 31, n° 4, p. 2561, 1985.
- [102] A. A. Mbaye, L. G. Ferreira, et A. Zunger, « First-principles calculation of semiconductor-alloy phase diagrams », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n° 1, p. 49, 1987.
- [103] R. M. France, W. E. McMahon, J. Kang, M. A. Steiner, et J. F. Geisz, « *In situ* measurement of CuPt alloy ordering using strain anisotropy », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 5, p. 053502, févr. 2014.
- [104] P. Kiesel *et al.*, « Valence band structure of ordered GaInP determined by polarization-dependent electroabsorption measurements », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 2, n° 1-4, p. 599–602, 1998.
- [105] D. Teng, J. Shen, K. E. Newman, et B.-L. Gu, « Effects of ordering on the band structure of III–V semiconductors », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, n° 9, p. 1109–1128, 1991.
- [106] S. -H. Wei et A. Zunger, « Band-gap narrowing in ordered and disordered semiconductor alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n° 7, p. 662-664, févr. 1990.
- [107] T. Mattila, « Electronic Structure of “Sequence Mutations” in Ordered GaInP<sub>2</sub> Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, n° 10, p. 2010-2013, 1999.
- [108] M. Kondow, H. Kakibayashi, T. Tanaka, et S. Minagawa, « Ordered structure in Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>P alloy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, n° 8, p. 884, 1989.
- [109] X. Tang *et al.*, « Effect of rapid thermal annealing on the ordering of AlInP grown by metal-organic vapor-phase epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 181906, oct. 2005.

- [110] X. Tang *et al.*, « Effect of rapid thermal annealing on the ordering of AlInP grown by metal-organic vapor-phase epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 181906, oct. 2005.
- [111] M. Kociak et L.F. Zagonel, « Cathodoluminescence in the scanning transmission electron microscope », *Ultramicroscopy*, vol. 174, p. 50, mars 2017.

## Publications

- [1] J. Roque, G. Beainy, N. Rochat, N. Bernier, S. David, J. Moeyaert, M. Martin, T. Baron, and J.L. Rouvière, « Comprehension of peculiar local emission behavior of InGaAs quantum well by colocalized nanocharacterization combining cathodoluminescence and electron microscopy techniques », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 36, n° 4, p. 042901, juill. 2018
- [2] J. Roque, B. Haas, S. David, N. Rochat, N. Bernier, J. L. Rouvière, B. Salem, P. Gergaud, J. Moeyaert, M. Martin, F. Bertin, and T. Baron, « Understanding and improving the low optical emission of InGaAs quantum wells grown on oxidized patterned (001) silicon substrate », *Applied Physics Letters*, vol. 112, n° 20, p. 202104, mai 2018.
- [3] S. David, J. Roque, N. Rochat, N. Bernier, L. Piot, R. Alcotte, T. Cerba, M. Martin, J. Moeyaert, Y. Bogumilowicz, S. Arnaud, F. Bertin, F. Bassani, and T. Baron, « Spatially correlated structural and optical characterization of a single InGaAs quantum well fin selectively grown on Si by microscopy and cathodoluminescence techniques », *APL Materials*, vol. 4, no 5, p. 056102, mai 2016.

## Communications à des conférences

- [1] J. Roque, B. Haas, S. David, N. Rochat, N. Bernier, J.L Rouvière, B. Salem, F. Bertin, J. Moeyaert, M. Martin and T. Baron, « Effect of triple period ordered on InGaAs quantum well luminescence by aspect ratio trapping epitaxied on Si substrate », Conférence EMRS Spring 2018 (oral)
- [2] J. Roque, N. Rochat, F. Bertin, N. Bernier, S. David and G. Beany, « Nanocharacterization collocated of defects and luminescence in InGaAs quantum well », Conférence DRIP 17 (oral)
- [3] J. Roque, S. David, N. Rochat, N. Bernier and F. Bertin, « Nanocharacterization collocated of defects and luminescence in InGaAs quantum well », Conférence BIAMS 2016 (oral)

## **Titre : Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si patternés pour applications FinFETs.**

### **Résumé**

Les semi-conducteurs III-V présentent des propriétés remarquables de mobilité électronique et d'émission optique. La croissance de ces matériaux par MOCVD sur substrat silicium (001) en 300 mm offre l'opportunité de réaliser les composants bas coût, et d'apporter de nouvelles fonctionnalités à la microélectronique silicium par l'intégration de composants électroniques et optiques. De ce fait, la croissance de semi-conducteurs III-V sur silicium a connu un engouement important au cours de ces dernières années. De telles intégrations monolithiques impliquent de développer des couches III-V de très bonne qualité épitaxiées sur silicium. Actuellement, le principal enjeu réside dans la réduction des densités de défauts cristallins tels que les fautes d'empilement, parois d'antiphase et dislocations. L'impact de ces défauts structuraux sur ces propriétés reste encore aujourd'hui principalement étudié à l'échelle micrométrique (effet Hall, photoluminescence,...) ne présentant pas de résolution spatiale suffisante permettant pas de dissocier les différents paramètres physico-chimiques. Ces développements nécessitent en conséquence des moyens adaptés de caractérisation pour contrôler et connaître les propriétés physico-chimique de ces couches III-V épitaxiée sur Si.

Le travail de cette thèse porte sur le développement d'une méthode destinée à corrélérer spatialement à l'échelle nanométrique les propriétés optiques et les caractéristiques morphologiques de couches III-As crues par MOCVD sur Si (001) en 300mm. Elle a permis d'étudier des puits quantiques d'InGaAs épitaxiés sur buffer GaAs et sur substrat Si avec pour méthode de réduction des défauts émergents l'utilisation de couches tampons à base de GaAs et la croissance localisée entre murs d'oxydes (aspect ratio trapping (ART)). L'étude s'est appuyée sur deux techniques de caractérisation: La cathodoluminescence (CL) permettant d'observer spatialement sur l'échantillon bulk l'énergie d'émission et l'intensité correspondantes d'un puits quantique d'InGaAs, et la microscopie électronique en transmission (STEM/TEM) en lame mince donnant des informations quantitatives sur la morphologie de la structure (épaisseurs des couches, position des défauts, stoechiométrie...). Nous avons développé une méthode qui permet de corrélérer spatialement les résultats de ces deux techniques de caractérisation. La méthode consiste en plusieurs marquages spécifiques réalisés par faisceau d'électron pour repérer et extraire précisément les zones d'intérêt observés en cathodoluminescence. Des mesures de déformation (N-PED) sur lame mince ont également été réalisées.

Cette méthode de caractérisation corrélée a permis de mettre en évidence des modifications des propriétés physico-chimique de puits quantiques d'InGaAs à l'échelle nanométrique directement liées aux conditions de croissance, et à la présence de défauts émergents.

**Mots clés :** Puits quantique, InGaAs, Silicium, MOCVD, Caractérisation, Cathodoluminescence, Microscopie électronique, Déformation.

**Title : Correlation between luminescence/defects in InGaAs quantum wells selectively epitaxied on patterned Si substrates for FinFETs applications.**

### **Abstract**

III-V semiconductors have remarkable properties of electronic mobility and optical emission. Their growth by MOCVD on 300 mm (001) silicon substrate offers the opportunity of manufacturing at low cost and to get new functionalities in microelectronic devices for electronic components and optical emitters. Thereby III-V growth on silicon has been a huge success in recent years. Monolithic integrations imply to develop very good quality of III-V layers epitaxied on silicon. That is why currently, the major issue is to reduce crystalline defect density such as stacking faults, antiphase boundaries and dislocations. Structural defects which impact these properties are still mainly studied at micrometric scale (Hall effect, photoluminescence,...) but they not have sufficient spatial resolution to dissociate the different physicochemical parameters. Consequently, these developments require adapted characterizations to control and to obtain physicochemical properties of III-V epitaxied layers on Si.

The aim of this thesis is to develop a method to spatially correlate at nanoscale optical properties and morphological characteristics of III-As layers grown by MOCVD on 300 mm (001) Si. In the frame of this thesis, this method allowed to study InGaAs quantum wells (QW) epitaxied on GaAs buffer and on Si substrate with defect density reduction method the use of GaAs buffer layers and patterned growth (aspect ratio trapping (ART)). The study is based on two characterization techniques : cathodoluminescence (CL) which allows to spatially observe on bulk sample InGaAs QW energy emission and intensity, and transmission electronic microscopy (STEM/TEM) of thin lamella which give quantitative information on the morphology (layer thicknesses, defect positions, stoichiometry,...). The method developed allows to spatially correlate results of these two techniques. It is to realize several specific marks made by electron beam to localize and precisely extract interesting areas observed by CL. Strain measurements (N-PED) on TEM lamella is realized too.

This correlated characterization method has highlighted physicochemical property modifications of InGaAs QW at nanoscale directly related to growth conditions and to threading dislocations presence.

**Keywords** : Quantum wells, InGaAs, Silicon, MOCVD, Characterization, Cathodoluminescence, Electronic microscopy, Strain.