



HAL
open science

Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires. Réalisation de micro et nanostructures sur GaAs

Olivier Desplats

► **To cite this version:**

Olivier Desplats. Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires. Réalisation de micro et nanostructures sur GaAs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT: . tel-00309826

HAL Id: tel-00309826

<https://theses.hal.science/tel-00309826v1>

Submitted on 7 Aug 2008

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

Présentée au **Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS**
en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Toulouse
Spécialité : Nanophysique

Par

Olivier DESPLATS

Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires – Réalisation de micro et nano structures sur GaAs

Soutenue le 27 juin 2008 devant la commission d'examen composée de

Pr BERTRU Nicolas	Professeur, INSA, Rennes, Rapporteur
Dr GENDRY Michel	Directeur de Recherche CNRS, INL, Lyon, Rapporteur
Dr BERBEZIER Isabelle	Directrice de recherche CNRS, L2MP, Marseille
Pr DJAFARI-ROUHANI Mehdi	Professeur, LAAS-CNRS, Toulouse
Pr MLAYAH Adnen	Professeur, CEMES-CNRS, Toulouse
Pr TOURNIE Eric	Professeur, IES, Montpellier
Dr FONTAINE Chantal	Directrice de recherche, LAAS-CNRS, Toulouse
	Directrice de Thèse

A la mémoire de ma mère ...

Remerciements

Ce travail de thèse, commencé en octobre 2004, a été effectué au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS), au sein du groupe Photonique. Je remercie Messieurs M. Ghallab, et R. Chatila, directeurs successifs du laboratoire, pour m'avoir accueilli et permis de réaliser cette étude.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux. En particulier Monsieur M. Djafari-Rouhani, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de le présider. Tous mes remerciements vont également à Messieurs M. Gendry, Directeur de Recherche au CNRS et N. Bertru, Professeur à l'INSA de Rennes, pour avoir jugé mes travaux en tant que rapporteurs et pour l'attention qu'ils ont portée à ce manuscrit. Et enfin Madame I. Berbezier, Directrice de Recherche au CNRS, et Messieurs A. Mlayah, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, et E. Tournié, Professeur à l'Université de Montpellier 2, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je souhaite exprimer aussi ma profonde gratitude à l'égard de Mme Chantal Fontaine, Directrice de Recherche au LAAS-CNRS et directrice de thèse, pour les compétences scientifiques qu'elle m'a communiquées, pour sa disponibilité même lorsqu'elle n'avait pas (plus ?) le temps, pour son enthousiasme scientifique communicatif, ainsi que pour son soutien et son positivisme lorsque les péripéties survenaient.

Je remercie Messieurs Luc Bideux et Guillaume Monier du LASMEA de Clermont pour avoir acceptés d'analyser nos (nombreux) échantillons, et permis l'aboutissement de notre étude. Je remercie aussi Claude Armand, du service SIMS de l'INSA Toulouse, pour les longues journées passées à analyser nos interfaces de reprise, ainsi que pour avoir toujours aimablement permis des permutations de réservations au dernier moment. Je remercie enfin Anne Ponchet, du CEMES-CNRS à Toulouse, pour les images TEM qu'elle a pu réaliser.

Je n'oublie pas le service TEAM, qui assure le fonctionnement de la Salle Blanche. Je remercie Alexandre Arnoult et Guy Lacoste qui ont permis la réalisation de ces travaux en assurant la réhabilitation du réacteur d'épitaxie que j'ai utilisé, mais aussi son développement et sa maintenance, je souhaite aussi les remercier pour m'avoir permis de participer à ces opérations. J'ai apprécié leurs compétences, leurs disponibilités et leurs sympathies. Je remercie aussi

Emmanuelle Daran, Laurent Jalabert et Pascal Dubreuil pour tout le temps qu'ils m'ont accordé et les échantillons qu'ils ont réalisés dans la bonne humeur, sans oublier Jean Baptiste D. pour ses précieux conseils et sa constante gentillesse. Et enfin tous les autres membres du service, qui au delà de leurs fonctions font que la Salle Blanche est un endroit où il fait bon travailler (vivre ?).

Je tiens aussi à remercier tous mes colocataires successifs. En premier lieu les deux autres membres résidents du favelaas, Cédric A. et Pascal G., avec lesquels j'ai passé deux années formidables, puis Rémi B., en C. 166, qui a essayé d'amener dans le bureau sa culture d'entreprise acquise chez Airbus, mais avec peu de succès, car il est maintenant au LAAS, Isaac S. en C. 173A, qui a amené une fraîcheur toute ibérique, et enfin mes derniers compagnons du C.173B Alexandre L. l'alchimiste-géographe-délégué-sprinteur et Olivier B., avec lequel j'ai partagé les affres des bancs de la fac et de la rédaction.

Je garderai en mémoire l'ambiance chaleureuse et conviviale qui régnait au « coin café », et surtout l'absence de rang social (merci aux permanents !), les discussions de tout et de rien (mais toujours constructives !), les débats plus engagés, voire sportifs (une opinion n'a de sens que si elle est ardemment défendue !), ainsi que les sacro-saints mots croisés (il faut bien perpétuer la tradition du lieu). Mes pensées vont vers, par ordre alphabétique (pas de jaloux !), Guilhem A., Véronique B., Moustapha C., Thierry C., Eric H., Corinne V., ainsi que ceux qui y étaient, qui s'en souviennent, qui buvaient du café (ou pas), et qui ont appréciés.

Je remercie aussi mes contemporains, pêle-mêle, Mathieu B., Stephan H., Pierre-Henri M, Kostas K., Christophe T pour les pauses rafraîchissantes que nous avons partagées.

Je n'oublie pas non plus les bons moments passés avec Damien R., Benoit V., Charlotte B., Olivier U., Leonard G., Patrice C., Souad M., Camille E., Kwangmin S., Lydie D.

Je souhaite remercier Messieurs M. Nègre et F. Demangeot pour m'avoir permis d'effectuer mon service de moniteur au sein de leurs modules d'enseignement.

Pour conclure, je souhaiterais remercier ma famille pour leur indéfectible soutien, à tout point de vue, au cours de ces longues années d'études débutées un autre siècle.

Et enfin je ne saurai terminer sans remercier ma petite Stéphanie pour ses encouragements, et la patience dont elle a su faire preuve.

« Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur, mais dans l'acquisition de la science », Edgar Allan Poe

« Un sot a beau demeurer des années en contact avec la science, il ne connaîtra pas plus le goût de la science que la cuiller plongée dans la sauce ne connaît le goût de la sauce », Bouddha

« Ce qui est affirmé sans preuve peut être nié sans preuve », Euclide

« L'imagination est plus importante que le savoir », Albert Einstein

« Celui qui excelle ne discute pas, il maîtrise sa science et se tait », Lao-Tseu

« La science est une chose merveilleuse... tant qu'il ne faut pas en vivre ! », Albert Einstein

« Plus les choses changent, plus elles restent les mêmes », Snake Plissken

« La science c'est ce que le père enseigne à son fils, la technologie, c'est ce que le fils enseigne à son papa », Michel Serres

Table des matières

TABLE DES MATIERES	9
INTRODUCTION GENERALE	13
1 CHAPITRE 1 : GENERALITES	17
1.1 Introduction	17
1.2 L'épitaxie et son développement	17
1.3 Principe et mécanismes de la croissance épitaxiale	18
1.3.1 Principe	18
1.3.2 Mécanismes de surface	18
1.3.3 Caractéristiques des surfaces	19
1.3.3.1 Structure cristalline et surfaces	19
1.3.3.2 La surface (001)	20
1.3.3.3 Surface vicinale	21
1.3.4 Surfaces de hauts indices de Miller	21
1.3.4.1 Les plans {111}	22
1.3.4.2 Les plans {113} et {114}	22
1.3.4.3 Angle cristallographique entre les plans (11n) et (001)	23
1.3.4.4 Reconstructions et énergies de surface	24
1.4 Modes de croissance	24
1.4.1 Modes de croissance et caractéristiques de surface	24
1.4.2 Modes de croissance en hétéroépitaxie	26
1.4.3 Modes de croissance pour l'épitaxie In(Ga)As/GaAs	27
1.5 Croissance sur surface structurée	28
1.5.1 Modélisation	28
1.5.1.1 Le modèle de diffusion	28
1.5.1.2 Modèle par minimisation du potentiel chimique	29
1.5.1.3 Modèle par éléments finis	29
1.5.2 Démonstration de la croissance localisée de boîtes quantiques	30
1.6 Techniques expérimentales	31
1.6.1 Système d'épitaxie par jets moléculaires	31
1.6.1.1 Le réacteur de croissance	32
1.6.1.2 Les éléments de contrôle	33
1.6.1.3 La cellule Hydrogène	34
1.6.2 Spectroscopie de Photoluminescence	36
1.6.2.1 Principe	36
1.6.2.2 Banc de photoluminescence	36
1.6.2.3 Microscopie à force atomique	37
1.6.2.4 Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires	38
1.6.3 Spectroscopie de photoémission par rayons X	39
1.7 Conclusion	40

2	CHAPITRE 2 : STRUCTURATION DE SURFACE	41
2.1	Introduction	41
2.2	Techniques de structuration de surface	41
2.2.1	Techniques individuelles	42
2.2.1.1	Structuration par masqueur électronique (EBL)	43
2.2.1.2	Structuration par FIB (Focused Ion Beam)	44
2.2.1.3	Structuration par STM	44
2.2.1.4	Lithographie par Microscopie à balayage de sonde (SPM – Scanning Probe Microscopy)	44
2.2.2	Techniques collectives : par auto assemblage	46
2.2.2.1	Structuration par Holographie	46
2.2.2.2	Structuration par fonctionnalisation de la surface	46
2.2.2.3	Structuration par Anodisation d'une couche d' Al_2O_3	47
2.2.3	Techniques collectives : les lithographies douces	53
2.2.3.1	Impression par microcontact (microcontact printing)	53
2.2.3.2	Structuration par Nano-impession	54
2.3	Structuration par Nano-impession au LAAS	56
2.3.1	Choix opérés	56
2.3.1.1	Structuration recherchée	56
2.3.1.2	Choix du polymère	56
2.3.1.3	Traitement hydrophobe du moule	57
2.3.1.4	Exemples de mauvais traitement du moule	58
2.3.1.5	Fond de motif	59
2.3.1.6	Résultats de nanoimpession obtenus	59
2.4	Transfert du motif dans le substrat	60
2.4.1	Voie humide	61
2.4.1.1	Transfert de Nanoimpessions par voie humide	62
2.4.2	Voie sèche	63
2.4.3	Voie ICP	64
2.4.3.1	Le principe de la gravure ICP	64
2.4.3.2	Exemples de gravures ICP obtenus	65
2.5	Conclusion	66
3	CHAPITRE 3 : PREPARATION DE SURFACE	67
3.1	Introduction	67
3.2	Nettoyage de surface ex-situ	68
3.2.1	Préparation chimique	68
3.2.1.1	Solutions chimiques oxydantes	68
3.2.1.2	Solutions chimiques passivantes	68
3.2.2	Traitement UV-ozone (UVOC'S)	69
3.2.3	Plasma O_2SF_6	70
3.2.3.1	Résultats préliminaires	71
3.2.3.2	Nettoyage de la surface par exposition à un plasma O_2SF_6	71
3.2.3.3	Influence des paramètres du plasma O_2SF_6	75
3.2.3.4	Nettoyage par plasma O_2	79
3.2.3.5	Conclusion	80
3.3	Nettoyage de surface in-situ	80
3.3.1	Techniques de désoxydation	80
3.3.1.1	Désoxydation par bombardement ionique ou électronique	80
3.3.1.2	Désorption thermique de l'oxyde	81
3.3.1.3	Décomposition de l'oxyde à l'aide d'un flux de Ga	83
3.3.2	Désoxydation sous flux d'Hydrogène atomique	84

3.3.2.1	Etat de l'art	84
3.3.2.2	Obtention de l'hydrogène atomique	86
3.3.2.3	Désoxydation par plasma d'Hydrogène	86
3.4	Conclusion	92
4	CHAPITRE 4 : EPITAXIE SUR SURFACE STRUCTUREE	93
4.1	Introduction	93
4.2	Epitaxie sur surfaces microstructurées	93
4.2.1	Etat de l'art	93
4.2.2	Echantillons étudiés	98
4.2.3	Contamination et reprise d'épitaxie	99
4.2.4	Morphologie des motifs après reprise d'épitaxie	101
4.2.5	Influence des paramètres de croissance	103
4.2.5.1	Influence de la température de croissance	103
4.2.5.2	Influence de la présence d'hydrogène	104
4.2.5.3	Influence de la présence d'un réseau d'AlAs	105
4.2.6	Evolution et optimisation de la forme des motifs	106
4.2.7	Boîtes quantiques d'InAs sur surfaces microstructurées	110
4.3	Epitaxie sur surface nanostructurée	112
4.3.1	Géométrie et élaboration des échantillons	112
4.3.2	Epitaxie de GaAs sur des motifs nanostructurés	114
4.3.3	Puits quantiques de GaInAs sur motifs nanostructurés	116
4.3.4	Localisation des boites quantiques	118
4.3.5	Discussion et perspectives	122
4.4	Reprise d'épitaxie de GaAs sur des surfaces avec masque micro structurés de SiO₂/Si₃N₄	124
4.4.1	Etat de l'art	124
4.4.2	Echantillons réalisés	125
4.5	Conclusion	127
	CONCLUSION GENERALE	128
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	132

Introduction Générale

La micro et nanostructuration de surface et la reprise d'épitaxie sont des étapes technologiques clés pour le développement de dispositifs optoélectroniques avancés et de nanocomposants. Le but est de localiser au sein des composants, de manière repérée, des zones de dimensions micrométriques ou nanométriques dont on exploitera les propriétés d'émission ou de guidage. Il peut s'agir de boîtes quantiques que l'on souhaite isoler, ou de structuration de couches enterrées dans une structure épitaxiée. La disponibilité de ces techniques de fabrication est source d'innovation pour la conception de nouveaux composants et leur maîtrise implique un ensemble d'étude dans lesquelles nous nous sommes lancés.

Ce domaine est actif depuis de nombreuses années. Des travaux ont été réalisés sur la reprise d'épitaxie dans des tranchées, sur des mésas, ou dans des trous formés en surface par gravure humide ou sèche. Les résultats sont très différents suivant l'option choisie, et l'objectif est donc déterminant. Le groupe photonique du LAAS, au sein duquel a été effectué ce travail de thèse, souhaite exploiter la présence de zones structurées au sein des dispositifs optoélectroniques pour y modifier la propagation et l'émission de lumière ainsi que l'injection de porteurs. Maîtriser l'épitaxie sur des motifs micro et nanostructurés est nécessaire pour envisager les applications visées.

Aussi, dans le cadre de ce travail, avons-nous eu pour objectifs de développer une méthode de préparation de surfaces structurées de GaAs utilisables pour la reprise d'épitaxie. Les motifs que nous avons réalisés étaient des rubans suivant les directions $\langle 011 \rangle$ de la surface (001). Compte-tenu des propriétés physico-chimiques de la surface (001), l'épitaxie est anisotrope dans ces deux directions et la comparaison de motifs orientés selon ces directions est donc riche d'enseignement. Nous avons centré nos travaux sur l'étude de l'épitaxie III-V sur des surfaces structurées, afin de comprendre le développement du front de croissance du GaAs sur des rubans de section micro et nanométrique. Les dimensions de rubans (largeur et **écarts**) que nous avons réalisées ont couvert les gammes $1,5\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ et 100 - 400nm . Sur ces surfaces, nous avons également recherché à mettre en évidence la localisation de boîtes quantiques. Pour cet objectif, nous avons appliqué une solution qui consiste à intercaler une couche de ternaire contraint avant la croissance des boîtes pour imposer leurs sites de nucléation. Ce manuscrit détaille l'étude que nous avons menée sur ce sujet.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les concepts de base de l'épitaxie ainsi que les mécanismes de croissance mis en jeu lors d'une épitaxie par jets moléculaires (EJM). Nous poserons les caractéristiques générales des surfaces, préciserons l'arrangement atomique des surfaces que nous rencontrerons dans cette étude, et leur relation avec les conditions d'épitaxie. Nous discuterons les différents modes de croissance observés en épitaxie qui dépendent du désaccord paramétrique entre la couche en croissance et son substrat, et illustrerons cet aspect en nous appuyant sur le cas qui nous concerne, les semiconducteurs GaAs, GaInAs et InAs. Nous présenterons les modèles théoriques qui mettent en lumière les mécanismes prépondérants attendus quand une épitaxie de matériaux contraints met en compétition des sites d'incorporation différents (terrasses, arêtes, facettes, vallées), et les mettrons en rapport avec les résultats obtenus par le groupe de P. Petroff (Univ. Cal.), dont les résultats publiés ont été obtenus sur des surfaces structurées du même type que celles que nous visons, mais où les mésas sont des nano-plots. Nous détaillerons ensuite le système

ultra-vide d'épitaxie par jets moléculaires (Riber 32) que nous avons utilisé, en particulier la cellule d'hydrogène qui a été installée pendant ma thèse et que j'ai utilisée. Puis nous décrirons les moyens de caractérisation qui ont été exploités pour mener à bien cette étude : spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS), spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), spectroscopie de photoluminescence (PL), et microscopie à force atomique (AFM).

Le second chapitre présentera les techniques de lithographie qui permettent d'obtenir une structuration de la surface à l'échelle submicrométrique/nanométrique que nous visons. Ensuite nous détaillerons les méthodes de lithographie que nous avons utilisées au cours de ces travaux : la nanoimpression, la lithographie électronique et enfin l'anodisation d'aluminium. Le point commun de ces techniques réside dans l'obtention d'un motif dans une couche déposée sur la surface de GaAs. En effet la réalisation de dispositifs optoélectroniques nécessite une cristallinité optimale, nous avons donc écarté les méthodes de lithographie consistant en une écriture directe d'un motif dans le substrat. Elles peuvent générer des défauts structuraux qui seraient néfastes aux propriétés du matériau. Pour conclure ce chapitre, nous présenterons les conditions d'attaque chimique que nous avons utilisées pour transférer les motifs de la couche intermédiaire au GaAs. Nous avons en effet toujours utilisé dans ces travaux un transfert par attaque humide pour garantir une qualité structurale des flancs et fonds des motifs comparable à celle des terrasses (001) non gravées.

Le troisième chapitre sera centré sur les préparations de surface nécessaires à la réalisation d'une reprise d'épitaxie et applicables pour des surfaces ayant subi des étapes technologiques.

Après avoir fait un bref état de l'art des préparations de surface, nous détaillerons la méthode originale que nous avons contribué à développer, basée sur un traitement *ex-situ* par un plasma micro-onde de $O_2:SF_6$ et une désoxydation *in-situ* par une exposition à un plasma d'Hydrogène. L'efficacité de ces traitements sera validée par SIMS, la Spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS) précisera la composition et l'épaisseur de la couche formée par le traitement par plasma $O_2:SF_6$.

Enfin le dernier chapitre est consacré à reprise d'épitaxie sur des surfaces structurées de GaAs. Nous discuterons dans un premier temps comment s'opère l'homoépitaxie sur des surfaces micro-structurées en rubans dans les deux directions anisotropes d'une surface de GaAs, [110] et [-110], en précisant l'influence de leur orientation sur les mécanismes de croissance.

Nous présenterons les résultats obtenus sur la croissance de boîtes quantiques d'InAs sur des surfaces micro et nanostructurées et proposerons une explication sur l'organisation des boîtes que nous avons observée.

Parmi les perspectives de notre travail, nous montrerons l'intérêt de la méthode de préparation à base de plasma, un plasma O_2SF_6 *ex-situ* puis un plasma H *in-situ*, pour la reprise d'épitaxie de GaAs sur surfaces structurées de nitrure de silicium sur GaAs.

Avant de développer les travaux que j'ai menés, je tenais à évoquer les travaux menés sur ce sujet aux niveaux français et européen dont nous avons connaissance. En France, quatre laboratoires s'intéressent à ce sujet avec des techniques d'épitaxie et des objectifs différents: le LPN (croissance localisée sur nanomotifs SiO_2/InP par MOVPE), le LASMEA (croissance localisée sur micromotifs $Si_3N_4/GaAs$ par VPE-hydrures), l'Ecole centrale de Lyon (croissance dirigée de boîtes uniques (BQ) d'InAs/InP par EJM), et le laboratoire de

Matériaux et Microélectronique de Provence (L2MP) (croissance localisée de BQ GeSi sur SiO₂/Si et croissance dirigée sur Si microstructuré). Au niveau européen, l'EPFL à Lausanne (Croissance de BQ InAs dans des tranchées {111} sur surfaces GaAs (001), croissance dirigée de BQ InAs sur surfaces structurés (111)B par MOCVD), le Centre COBRA à Eindhoven (croissance de boîtes InAs sur surfaces GaAs {113} structurées par instabilités de croissance par EJM), le Max Planck Institut de Stuttgart (croissance de BQ uniques sur surface nanotrouées : QD InAs uniques sur GaAs (001) et SiGe sur Si(001) par EJM), l'imperial College (croissance de BQ InAs localisées sur des surfaces GaAs et SiO₂/GaAs (001) à micromesas orientés <001> par EJM), le Cavendish laboratory de Cambridge (croissance dirigée d'InAs sur surfaces (001) avec motifs orientés selon <110> par EJM), et l'université de Sheffield (croissance localisée de GaAs sur micromotifs SiO₂/GaAs (001) par EJM). Cette liste n'est pas exhaustive, et correspond aux laboratoires développant une activité les 5 dernières années que nous avons repérée.

1 Chapitre 1 : Généralités

1.1 Introduction

Ce chapitre présente les outils théoriques et expérimentaux utilisés dans ce manuscrit. Les principes de l'épitaxie, les caractéristiques des différentes surfaces de GaAs et les mécanismes physiques qui gouvernent la croissance épitaxiale sont tout d'abord discutés. Les modes de croissance seront ensuite décrits et précisés dans le cas de l'épitaxie d'In(Ga)As. L'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation que nous avons utilisées seront enfin présentés.

1.2 L'épitaxie et son développement

L'épitaxie est le dépôt d'une couche ordonnée sur un substrat monocristallin. Elle est à la base du développement de la microélectronique et de l'optoélectronique des semiconducteurs composés. En effet, contrairement au silicium qui peut être dopé par implantation ionique dans une technologie planaire, le dopage d'un matériau semiconducteur III-V doit se faire pendant leur croissance, de manière à imposer les sites d'incorporation de l'élément dopant et garantir les propriétés électroniques du matériau réalisé.

Un composant III-V sera formé en empilant des couches de matériaux de propriétés électroniques et optiques différentes. La nature, dopage et épaisseur des différentes couches sont fixés par la géométrie visée pour le composant.

Les techniques d'épitaxie, qui permettent la réalisation de composants de qualité électronique, ont évolué en même temps que la connaissance des mécanismes physiques qui gouvernent ce procédé technologique sophistiqué.

Depuis les années 1975, la possibilité de réaliser des composants à base de puits quantiques a été largement exploitée et conduit au développement de nouvelles associations de semiconducteurs et de nouvelles connaissances. Ainsi, l'introduction d'indium dans les puits de GaAs a simultanément permis de pousser les longueurs d'onde accessibles au composant de la filière opto-GaAs vers le micron et permis d'accéder à une compréhension fine des matériaux contraints et de l'influence des contraintes sur leurs propriétés. Ces études ont abouti à la réalisation de boîtes quantiques In(Ga)As/GaAs, objets nanométriques 3D, dont les propriétés électroniques remarquables sont à la base d'une nouvelle génération de composants. Aujourd'hui, pour les matériaux qui nous concernent, -InAs/GaAs-, la croissance de boîtes contrôlées est optimisée. La limitation du contrôle de leur localisation constitue un frein au développement des composants les contenant, problématique sur laquelle porte cette thèse.

1.3 Principe et mécanismes de la croissance épitaxiale

1.3.1 Principe

Aujourd'hui deux grandes techniques d'épitaxie sont majoritairement utilisées par les expérimentateurs, des physiciens aux industriels : l'épitaxie en phase vapeur, en particulier la technique EPV par organométalliques d'éléments III, et l'épitaxie par jets moléculaires que nous avons utilisée. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) de semi-conducteurs III-V est basée sur la méthode des trois températures proposée par Gunther en 1958. Elle consiste à faire interagir sous ultra-vide les éléments III et V évaporés aux températures T_{III} et T_V avec un substrat porté à une température T_S vérifiant l'inégalité $T_{III} > T_S > T_V$. Les éléments III se condensent sur le substrat et leur réévaporation est quasiment nulle, les éléments V n'étant incorporés que pour assurer la stœchiométrie de la couche en croissance. Cela implique que les éléments V sont en excès. La condition de Gunther n'est pas suffisante. En effet, l'épitaxie nécessitera également que l'ordre du dépôt soit réalisé, donc que les espèces s'incorporent dans les sites qui leurs reviennent dans le cristal. Les mécanismes de surface sont donc déterminants.

1.3.2 Mécanismes de surface

Quand un atome incident entre en interaction avec la surface, il est tout d'abord physisorbé et établit des liaisons de type Van der Waals. L'adotome diffuse sur la surface avant son incorporation. Son temps de résidence sur la surface dépend de la température par

l'expression:
$$\tau_s = \frac{1}{\nu_o} \times \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

A sa diffusion surfacique est également associé un coefficient de diffusion tel

que
$$D_s = D_o \times \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$$

La longueur de diffusion correspond au rayon que peut explorer l'atome à partir de son point d'adsorption sur la surface et son expression fait intervenir les deux grandeurs que nous

venons de définir :
$$\lambda_s = \sqrt{2 \cdot \tau_s \cdot D_s} = a \cdot \exp\left(\frac{E_a - E_d}{2kT}\right)$$

Plus la longueur de diffusion sera grande, plus le nombre de sites possibles d'incorporation visités le sera permettant à l'atome de trouver le site d'incorporation le plus favorable. La température est donc un paramètre important, ainsi que la vitesse de croissance et, en épitaxie par jets moléculaires des matériaux III-V, le rapport des espèces V et III qui a un rôle sur cette grandeur. L'incorporation de l'adotome interviendra quand il établira des liaisons de type « chimique » avec des atomes de surface. L'atome sera alors absorbé. L'incorporation sera plus favorable pour les sites de surface pour lesquels il pourra établir le plus grand nombre de liaisons avec les atomes du cristal (marches, crans, ...). Les surfaces ne seront pas équivalentes, la longueur de diffusion et la vitesse d'incorporation dépendront de leur arrangement atomique. De fait, il est difficile de dissocier les deux mécanismes que sont la migration surfacique et l'incorporation. [Shitara 1992] (Figure 1).

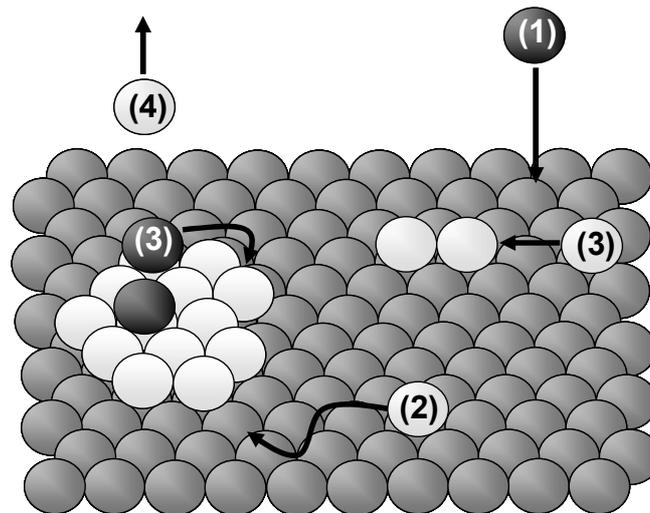


Figure 1 : Mécanismes de surface, (1) atome incident, (2) diffusion des adatoms à la surface, (3) incorporation de l'atome dans le réseau cristallin, (4) désorption des atomes non incorporés

1.3.3 Caractéristiques des surfaces

1.3.3.1 Structure cristalline et surfaces

L'arséniure de gallium cristallise dans la structure cristalline Zinc-blende (Figure 2), il s'agit de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ l'un par rapport à l'autre.

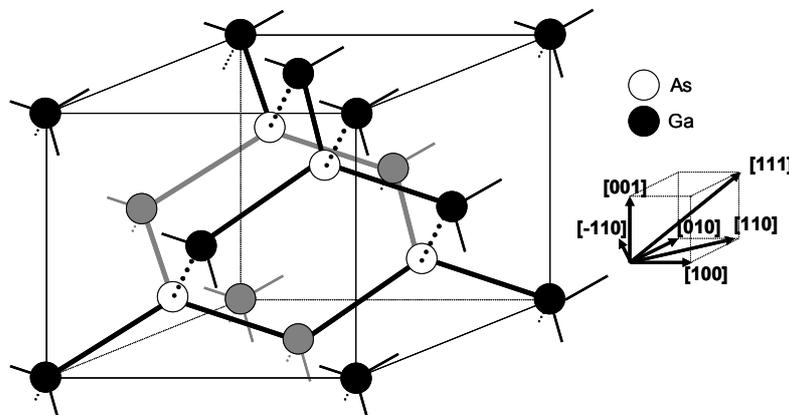


Figure 2 : Réseau cristallin du GaAs, structure Zinc-Blende

Les surfaces caractéristiques d'un monocristal correspondent à des plans cristallins de grandes densités atomiques, ces plans sont repérés par de faibles indices (hkl) de Miller. Trois plans de hautes densités atomiques sont représentés sur la Figure 3.

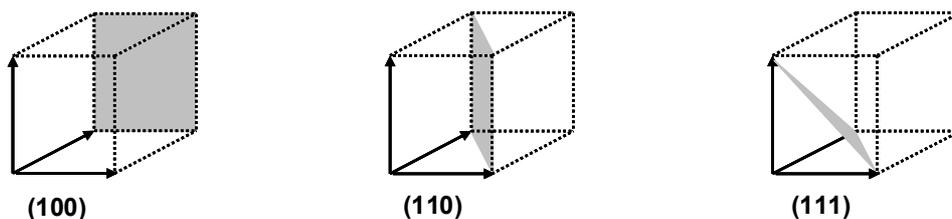


Figure 3 : Trois plans réticulaires et leurs indices de Miller dans un réseau de Bravais cubique simple.

1.3.3.2 La surface (001)

1.3.3.2.1 Le plan (001)

Une coupe du cristal dans ce plan est constituée d'un type d'atomes (Figure 1). Toutefois, l'arrangement atomique en surface sera plus complexe. Un type d'atomes sera prépondérant en surface, qui pourra être le Ga ou l'As suivant les conditions expérimentales. Dans les conditions utilisées pour l'épitaxie, ce sera l'arsenic qui est toujours en excès. Les atomes à la surface d'un plan de GaAs (001) présentent deux liaisons insaturées qui sont soit dirigées selon $[-110]$ si l'atome est de type As, soit selon $[110]$ s'il est de type Ga. Ces orbitales vont s'apparier, produisant un déplacement des atomes afin de minimiser l'énergie libre de surface [Duke 1996]. L'arrangement atomique de surface ne correspond donc plus à celui du volume, le réseau atomique de surface ($a \times b$) présente une symétrie plus grande que le réseau de volume (1×1). Pour les surfaces GaAs (001) de nombreuses reconstructions de surface sont possibles selon la température et les flux incidents. Dans nos conditions expérimentales (As en excès), les deux reconstructions de surface que nous avons rencontrées lors de ces travaux sont la $\beta 2(2 \times 4)$ [LaBella 1999] et la $c(4 \times 4)\beta$ [Ohtake 2004] (voir Figure 4). Il existe d'autres reconstructions de la surface (001) parmi lesquelles les reconstructions riche-gallium (4×6) et (6×6) [Seino 2006], ainsi que la (4×2). Nous observons la (4×2) (riche-Ga) lorsque nous calibrons le flux d'arsenic par l'observation, à 550°C , de la transition (2×4) (riche-As) – (4×2) (riche Ga). [Newstead 1987]

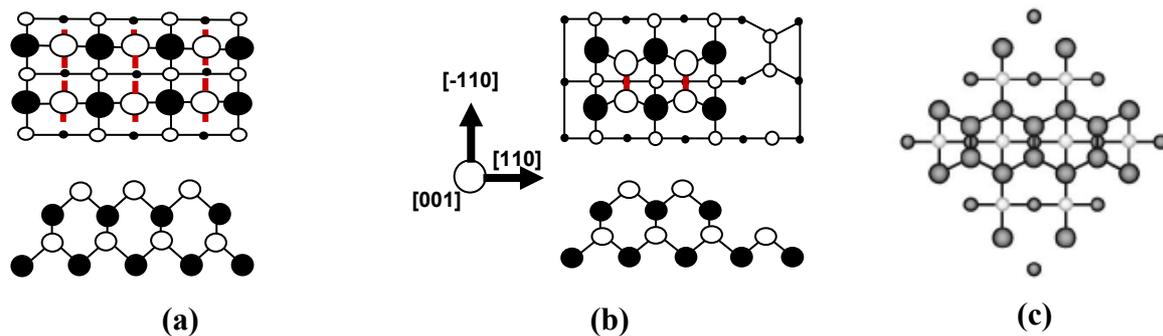


Figure 4 : Maille cristalline de la surface (001) en volume (non reconstruite) (a), reconstruction $\beta 2(2 \times 4)$ de la surface (001) (b) [LaBella 1999], et $c(4 \times 4)\beta$ (c) [Ohtake 2004]

1.3.3.2.2 Marches surfaciques

Une surface réelle n'est jamais plane atomiquement. Elle comprend toujours une certaine densité de marches. Ces marches sont orientées dans des directions particulières, qui correspondent aux directions des liaisons insaturées. L'anisotropie de la surface (001) du GaAs, induite par l'orientation des liaisons pendantes de la surface, se traduit par l'existence de deux types de marches sur cette surface, nommées A pour les marches dont le bord est parallèle à la direction $[-110]$ et B pour les marches dont le bord est parallèle à la direction $[110]$ (Figure 5).

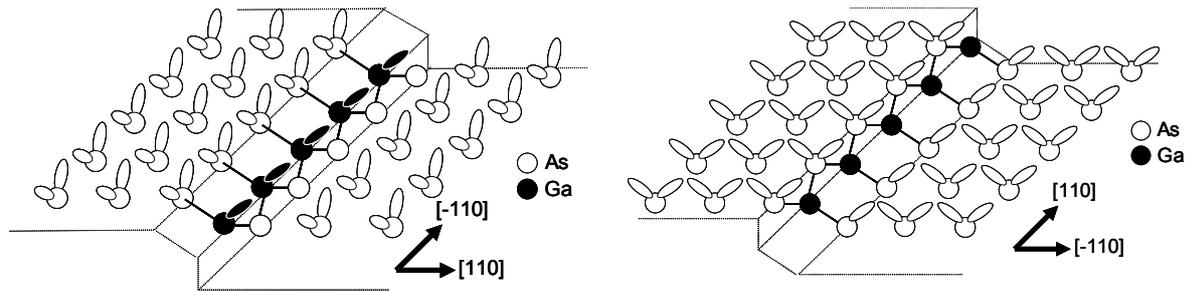


Figure 5 : Marche parfaite de type A (marche Ga) (a) et marche parfaite de type B (marche As) (b) [Deparis 1988]

Les observations montrent que les marches de type A sont moins perturbées que les marches de type B. [Deparis 1989] Les résultats de Shitara et al montrent que le détachement des atomes adsorbés sur les marches A se produit facilement. La vitesse d'incorporation y est moins élevée que pour les marches de type B. [Shitara 1992]

1.3.3.3 Surface vicinale

Une surface dite « vicinale » est obtenue en désorientant d'un angle θ un plan cristallographique de bas indices (hkl) (par exemple (001)). Cette dénomination est généralement utilisée tant que l'angle de désorientation reste inférieur à 10° . Une surface vicinale idéale est constituée de terrasses d'orientation (hkl), de largeur L, bordées par des marches atomiques équidistantes, de hauteur h (pour (001), $h = a/2 = 0,283\text{nm}$), la direction Δ des arêtes étant l'axe de désorientation (voir Figure 6). La direction de désorientation (arête) est généralement la direction projetée sur le plan de surfaces des liaisons insaturées des atomes superficiels. Pour la surface (001), cette direction sera de type $\langle 110 \rangle$.

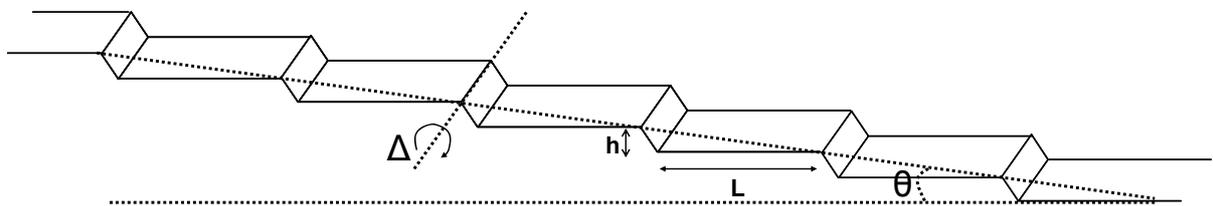


Figure 6 : Schéma d'une surface vicinale parfaite, h hauteur de la marche, L longueur de la terrasse, θ angle de désorientation de la surface.

1.3.4 Surfaces de hauts indices de Miller

Sous cette dénomination, on nomme généralement les surfaces de type $\{111\}$, $\{113\}$ et $\{114\}$ qui sont souvent utilisées, bien que plus rarement que les surfaces (001), pour effectuer des épitaxies. Leur utilisation s'est développée dans les années 1990 quand il est apparu intéressant de tirer parti des propriétés piézoélectriques du GaAs pour développer de nouveaux dispositifs. [Smith 1997] Il est alors apparu que les surfaces $\{113\}$ et $\{114\}$ donnaient des puits quantiques extrêmement plans et d'excellentes propriétés de luminescence. [Saeki 1997] Par ailleurs, les propriétés de dopage des couches de cette orientation sont particulières. Il est possible de doper P et N une structure avec le seul dopage silicium (dopant n pour l'orientation (001)) en jouant sur les conditions de croissance [Takahashi 1997]. De plus, le dopant béryllium diffuse beaucoup moins que pour l'orientation (001). [Mochizuchi 1991] Depuis, ces surfaces ont été retrouvées comme facettes des ilots de

croissance et très étudiées, pour les (113)B, pour leur instabilité de croissance [Gong 2002] et leur capacité à réaliser de grandes densités de boîtes, comme nous allons le voir dans un paragraphe suivant. Les orientations {111} sont les directions du cristal GaAs qui présentent le caractère piézoélectrique le plus marqué. Elles sont principalement sollicitées aujourd'hui pour la croissance de nanofils [Yazawa 1992]. Les îlots présentent également ce type de facettes. Nous avons rencontré ces surfaces lors de nos études expérimentales et présentons leurs principales reconstructions.

1.3.4.1 Les plans {111}

Dans les directions $\langle 111 \rangle$, le cristal se présente comme une succession de plans atomiques alternés d'éléments III et V. Les directions [111] et [-111] ne sont pas équivalentes : dans la direction [111], les atomes Ga possèdent trois liaisons avec les atomes d'arsenic de la couche sous-jacente et une liaison avec les atomes d'arsenic de la couche supérieure, et inversement dans la direction [-1-1-1]. Les surfaces (111) et (-1-1-1) sont respectivement notées (111)A et (111)B.

La surface (111)B présente plusieurs reconstructions dont les domaines de stabilité dépendent des conditions de croissance et sont bien établies [Woolf 1990]. Il s'agit des reconstructions riches-Ga $(1 \times 1)_{HT}$ et $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$, et de reconstructions riches As (2×2) et $(1 \times 1)_{BT}$. Il a été montré que la reconstruction $(1 \times 1)_{BT}$ était composée de zones $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ et (2×2) . Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, la reconstruction d'une surface (111)B est $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ (riche Ga).

Une seule reconstruction a été observé par RHEED pour la surface (111)A : la reconstruction de type (2×2) . Toutefois, deux configurations atomiques ont été recensées qui correspondent à des surfaces riches A (basses températures) et riche Ga [Thornton 1995]. Le coefficient de collage de l'arsenic est très faible sur ces surfaces, décroît rapidement avec la température. La température est généralement maintenue inférieure à 560°C pendant l'épitaxie [Fahy 1994].

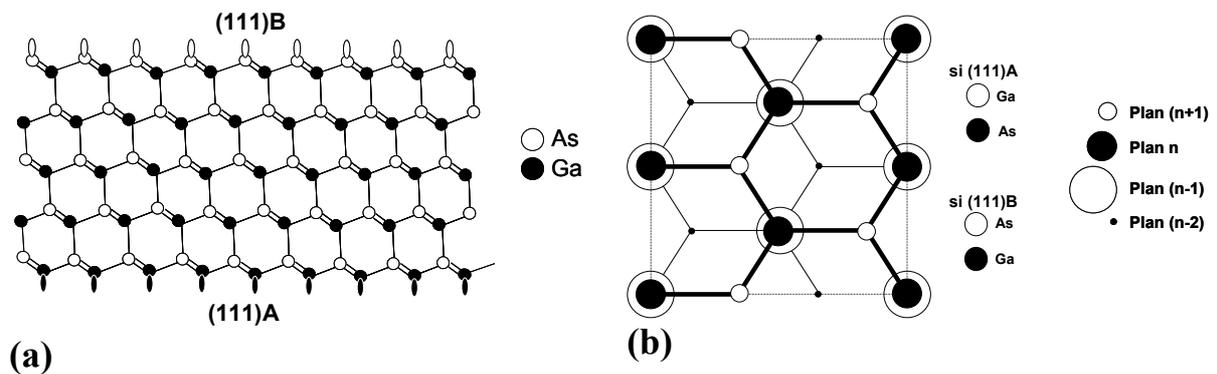


Figure 7: Plans (111)A et (111)B (a), plan {111} non reconstruit en vue de dessus (b)

Les deux types de surface {111} possèdent une symétrie d'ordre 3. Les longueurs de diffusion des espèces adsorbées y sont isotropes et beaucoup plus grandes que sur la surface (001) [Tagushi 1999] [Nomura 1994]. Ces derniers auteurs ont montré que la longueur de diffusion des espèces Ga adsorbées est très sensible au flux d'arsenic pour la surface (111)B.

1.3.4.2 Les plans {113} et {114}

Les plans {113} et {114} sont généralement associés car des résultats équivalents sont obtenus en épitaxie sur ces surfaces. Les surfaces de type A ont été exploitées pour réaliser

des structures à puits quantiques, car elles sont extra-planes et produisent des puits quantiques aux propriétés de luminescence remarquables. [Saeki 1997] Ces surfaces peuvent être considérées comme des surfaces (100) vicinales. [Ponchet 1995] Toutefois, on a trouvé récemment pour les surfaces {114}A des reconstructions particulières reliées un arrangement plus complexe. Une modélisation vient de montrer que la reconstruction riche-As est composé d'un mélange de cellules unitaires $\beta(2\times 1)$ et $\beta(2\times 2)$. Il existe également une reconstruction stable riche-Ga du type $\alpha 2(2\times 1)$. Ces deux surfaces reconstruites présentent une énergie de surface faible, respectivement 46 et 53 meV/A², ce qui explique leur stabilité. [Marquez 2008]

Les plans {113}B présentent dans une large gamme de conditions de croissance une reconstruction (8×1). Ces surfaces ainsi reconstruites possèdent une grande densité de marches selon la direction perpendiculaire [33-2]. [Nötzel 1992] La surface {113} est composée de facettes (-133} et (-3-31} selon [33-2] correspondant à des marches ascendantes ou descendantes de 1 nm de haut et à des terrasses {311} de 0.4nm de large. D'après Wang et al, la formation de ces marches nécessite une mobilité limitée des adatoms selon [-110]. [Wang 2002A]

Nous avons utilisé deux températures d'étude : 520° et 580°, et des rapports de flux V/III de l'ordre de 2. Pour ces conditions expérimentales, les surfaces (113)B doivent présenter la reconstruction (8×1) les surfaces (113)A, reconstruites Ga. L'épitaxie sur ces surfaces, riche-As, réclame en effet un rapport de flux V/III très élevé.

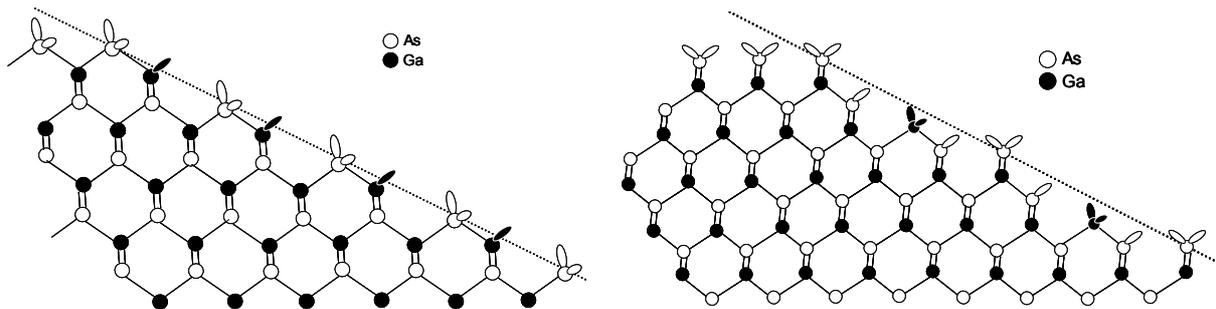


Figure 8: Plan (113)A (a) et plan (113)B (b) non reconstruits

1.3.4.3 Angle cristallographique entre les plans (11n) et (001)

Nous allons structurer des surfaces (001) suivant les directions <110> et étudier les morphologies de surface qui vont se développer pendant la croissance. Nous rappelons donc ici les angles formés entre cette surface et les autres surfaces de bas indices de Miller dont nous discuterons dans le manuscrit.

{001}/{11n}	θ
{001}/{111}	54.74°
{001}/{112}	35.26°
{001}/{113}	25.24°
{001}/{114}	19.47°
{001}/{115}	15.79°

Figure 9 : Angles entre les plans {001} et {11n}, (avec n=1, ...,5)

1.3.4.4 Reconstructions et énergies de surface

Nous avons récapitulé dans le tableau suivant (Figure 10) les quelques données que nous avons tirées de la littérature sur les énergies de surface des différents plans. Nous n'avons pas trouvé les énergies de surface de tous les plans et n'avons gardé que les énergies de surface pour lesquelles était indiquée la reconstruction de la surface. Nous avons également listé sur ce tableau les différentes reconstructions observées par les auteurs.

Surface	Reconstructions	Energie	Référence
(113)B	(8×1) (2×1)	47meV/A ²	[Platen 1999]
(113)A	(8×1) (4×1)	53meV/A ²	
(114)A	$\beta 2(2 \times 1)$ $\alpha 2(2 \times 1)$	46meV/A ² 53meV/A ²	[Marquez 2008]
(111)A	(2×2)		[Woolf 1993]
(111)B	(2×2)		[Woolf 1993]
	(1×1) _{LT}		[Woolf 1993]
	($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)		[Woolf 1993]
	(1×1) _{HT}		[Woolf 1993]
(100)	$\beta 2(2 \times 4)$		[LaBella 1999]
	c(4×4)		[Ohtake 2002]
	(4×6)		[Seino 2006]
	(6×6)		[Seino 2006]
(110)		46meV/A ²	[Platen 1999]

Figure 10: Energies de surface et principales reconstructions rapportées dans la littérature pour les surfaces {100}, {113}, {114} et {111}.

1.4 Modes de croissance

1.4.1 Modes de croissance et caractéristiques de surface

Lors de la mise en œuvre de l'épitaxie, des atomes adsorbés sont en migration sur la surface jusqu'à leur incorporation sur un site favorable de nucléation. Deux types de paramètres vont donc intervenir, qui concernent la géométrie de la surface, par l'intermédiaire de la longueur des terrasses L qu'elle contient, et la longueur de diffusion des adatoms λ_s , grandeur qui définit leur mobilité surfacique. La croissance va dépendre de la balance entre ces deux paramètres :

- Si $\lambda_s > L$ on obtient une croissance par avancée de marches ou écoulement de marches
- Si $\lambda_s < L$ on obtient une croissance par nucléation 2D sur les terrasses.

Lorsque l'on se trouve dans le cas d'une croissance par écoulement de marches, le train de marches avance dans la direction des marches descendantes [Ben-Hadj-Hamouda 2007]. Cependant il peut y avoir une variation de la vitesse d'écoulement des différentes marches et la vitesse peut fluctuer le long d'une même marche. Ces deux déformations de la surface vicinale conduisent à deux régimes d'instabilité (Figure 11) :

- Une déformation perpendiculaire au bord des marches (différence d'écoulement des marches) conduit à la mise en paquets des marches (« step bunching » en anglais). Le

nombre de marches dans les paquets évolue avec le temps, et tend vers une valeur d'équilibre dépendant des paramètres de croissance.

- Une déformation parallèle au bord de la marche (variation de vitesse du front d'une même marche) conduit à un méandrage, c'est-à-dire une ondulation du bord des marches.

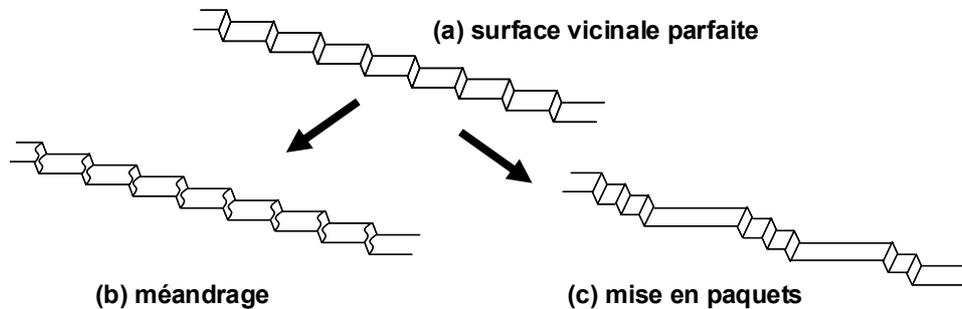


Figure 11: Schéma des différentes instabilités des marches pour une surface vicinale [Ben-Hadj-Hamouda 2007]

Si les adatoms possèdent des longueurs de diffusion supérieures à la largeur des terrasses, ceux-ci vont pouvoir atteindre les bords de marches. S'ils atteignent le haut d'une marche, ils peuvent s'incorporer en restant sur la terrasse, ou descendre la marche atomique pour s'incorporer. Cependant, une barrière énergétique, appelée barrière d'Erlich-Schwoebel (ES), peut limiter la descente des adatoms en les réfléchissant en bord de marche. De la même manière, un atome arrivant en pied de marche peut s'y trouver bloqué ; la barrière énergétique se nommera alors barrière d'Erlich Schwobel inverse (ESi). Ce concept est important en épitaxie car il traduit le fait que les adatoms pourront ne pas avoir une diffusion isotrope sur la surface. Cette dernière pourra dépendre de la présence de marches qui y seront présentes.

La mise en paquets de marches s'explique par ce type de barrière alors que l'on attribue le phénomène de méandrage à la présence de barrière d'ES directe. En effet dans ce cas les adatoms incorporés en bord de marche proviennent majoritairement de la terrasse basse, et ceux-ci vont s'incorporer aux sites les plus proches d'eux, donc dans les proéminences du bord de marches, accentuant le méandrage du bord de la ligne [Tejedor 1998] [Tejedor 1999].

Les surfaces de GaAs qui nous concernent sont structurées. La surface est composée de plusieurs types de plans adjacents. La longueur de diffusion des espèces adsorbées sera différente pour les différents plans de la surface. Aussi, si sa valeur est grande, supérieure à la dimension globale du motif -,terrasse, flancs et vallées,- l'atome adsorbé pourra migrer sur les différents plans et sera incorporé dans le site de nucléation le plus favorable, sur la partie du motif où le taux d'incorporation sera le plus grand. L'épitaxie sera fortement dirigée. Si la longueur de diffusion est plus faible sur une partie du motif, la situation sera plus complexe et il faudra analyser au cas par cas la balance des mécanismes. Dans le cas de motifs micrométriques, nous verrons que la situation réelle peut correspondre au deux cas que nous venons d'évoquer, suivant l'orientation des motifs que nous considérerons. En revanche, dans le cas des motifs nanométriques, la longueur de diffusion sera beaucoup plus grande que la taille des motifs et les atomes adsorbés devraient avoir une diffusion sur une zone de surface supérieure à l'extension d'un motif avant leur incorporation. Toutefois, ces règles ne prennent pas en compte la présence éventuelle de barrières de ES et ESi qui pourront bloquer le mouvement des atomes et influencer sur leur incorporation.

1.4.2 Modes de croissance en hétéroépitaxie

En hétéroépitaxie, qui associe des matériaux différents, deux modes de croissance peuvent être observés :

- Une croissance non pseudomorphique : la couche épitaxiée adopte dès le départ son propre paramètre de maille.
- Une croissance pseudomorphique : au départ de sa croissance, la couche épitaxiée adapte sa maille cristalline à celle du substrat, et le matériau sera « contraint ».

Quand les matériaux ont des propriétés chimiques et cristallines proches, comme l'association entre semiconducteurs (même structure cristalline, avec désaccord paramétrique faible, par exemple le cas qui nous concerne In(Ga)As/GaAs), le premier type de croissance n'est jamais observé. La croissance se produit sous forme pseudomorphique.

Si le désaccord paramétrique entre matériaux est très faible, le mode de croissance de la couche peut être étudié à partir de la variation de son énergie pendant sa croissance. Son calcul fait intervenir les énergies de surface du substrat (γ_s) et de la couche (γ_d), l'énergie d'interface γ_i et $\Delta\Gamma$ le travail pour passer de la phase vapeur à la phase solide.

Equation de Young Dupré:

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_d \cdot \cos\theta \text{ (à l'équilibre)}$$



En utilisant l'équation d'Young Dupré qui relie les différentes énergies de surface mise en jeu, on peut écrire l'expression de la variation de l'énergie de la couche si la croissance est 2D (2D induit $\theta = 0^\circ$, et $\cos(0^\circ) = 1$) :

$$\Delta E_{2D} = A_d \cdot \gamma_d - A_s \cdot \gamma_s + A_i \cdot \gamma_i - n \cdot \Delta\Gamma$$

Avec $A_i = A_d$ si on néglige les bords, et $A_d = A_s$ car le mouillage est total.

La variation de l'énergie de la couche si la croissance est 3D s'écrit :

$$\Delta E_{3D} = A_d \cdot \gamma_d - A_i \cdot \gamma_s + A_i \cdot \gamma_i - n \cdot \Delta\Gamma$$

Et A_s et $A_i = A_d$ car le mouillage est partiel.

Le mode de croissance de la couche, 2D ou 3D, peut être estimé à partir du bilan énergétique:

$$\Delta E_{2D} - \Delta E_{3D} = (A_s - A_d)(2\gamma_d - \beta)$$

avec $\beta = \gamma_s + \gamma_d - \gamma_i$ l'énergie d'adhésion et $(2\gamma_d - \beta)$ le critère de Bauer [Bauer 1958]. On considère que l'on a $(A_s - A_d)$ toujours positif.

La variation du critère de Bauer permet de prévoir le mode de croissance de la couche :

- $2\gamma_d - \beta > 0$ alors $\Delta E_{2D} > \Delta E_{3D}$: Le mode de croissance est purement 3D, de type Volmer Weber.
- $2\gamma_d - \beta < 0$ alors $\Delta E_{2D} < \Delta E_{3D}$: Le mode de croissance est 2D, de type Frank Van der Merwe.

Si les paramètres de maille sont très différents, ce bilan énergétique doit être modifié pour prendre en compte la variation d'énergie élastique entre les deux modes 2D et 3D :

$$\Delta E_{2D} - \Delta E_{3D} = (A_s - A_d)(2\gamma_d - \beta) + (\Delta_{\text{élas}} E_{2D} - \Delta_{\text{élas}} E_{3D})$$

Ce dernier terme est positif.

Dans le cas du mode de croissance 3D, le premier terme est aussi positif et ce mode de croissance pourra donc se mettre en œuvre.

En revanche, les critères pour la croissance 2D doivent être revus. En effet, les deux termes de l'équation ont des signes différents, et la mode de croissance 2D nécessite une balance énergétique négative.

Si la valeur absolue de $\Delta_{\text{élas}}E_{2D} - \Delta_{\text{élas}}E_{3D}$ est supérieure à celle de $(A_s - A_d)(2\gamma_d - \beta)$, le mode de croissance 2D ne sera plus favorable. Il sera moins coûteux énergétiquement pour le système d'augmenter les surfaces libres que d'emmagasiner de l'énergie élastique. Aussi, la surface se déformera, jusqu'à la formation d'îlots 3D.

Ce mode de croissance est le mode Stranski-Krastanov, nommé par son acronyme SK dans les publications.

Le terme $\Delta_{\text{élas}}E_{2D} - \Delta_{\text{élas}}E_{3D}$ augmente avec le désaccord entre les matériaux associés, et dépend de leurs propriétés élastiques. La transition ne pourra intervenir que dans les premiers stades de la croissance, lors du dépôt des premières monocouches atomiques, car son gain énergétique sera alors important. Les paramètres déterminants pour que ce mode de croissance se mette en œuvre sont le désaccord de maille entre les matériaux, la température, et aussi les propriétés élastiques des matériaux, qui sont sensibles à l'orientation de la surface. Nous allons discuter leur influence dans le cas qui nous concerne et où il intervient, l'épitaxie de GaInAs sur substrat GaAs.

1.4.3 Modes de croissance pour l'épitaxie In(Ga)As/GaAs

Les binaires InAs et GaAs possèdent respectivement un paramètre de maille égal à 0,605nm et 0,565nm. Leur désaccord de maille est de l'ordre d'environ 7,1%. L'utilisation de couches ternaires de GaInAs permet de faire varier le désaccord paramétrique en ajustant la fraction d'In dans le ternaire.

Selon, la gamme de concentration en indium, on observera une nucléation de type différent :

- $x_{\text{In}} < 20$ à 23% : la croissance est bidimensionnelle et la couche est uniforme. L'énergie de contrainte emmagasinée dans la couche augmentera avec son épaisseur. A partir d'une épaisseur « critique », la relaxation des contraintes interviendra plastiquement (par création de défauts irréversibles). Ces couches après couverture par une barrière de GaAs seront utilisées comme puits quantiques donnant une émission maximale de 1 μm .
- $x_{\text{In}} > 23\%$ A partir de cette gamme de concentration, se forme une ondulation en surface des couches ternaires, qui s'affirme et intervient pour des épaisseurs de plus en plus faibles quand la fraction molaire d'indium augmente ($x_{\text{In}}=50\%-5\text{MC}$, $x_{\text{In}}=100\%-1,8\text{MC}$). Cette ondulation de surface réalise une relaxation élastique de la contrainte. On peut toutefois inhiber cet effet en diminuant la température de croissance. Des couches métastables de GaInAs uniformes seront alors obtenues. Recouvertes de GaAs, ces puits présentent des longueurs d'onde d'émission intenses et importantes (jusqu'à 1,25 μm environ dans les conditions de croissance usuelles)
- $x_{\text{In}} = 1$ Dans ce cas particulier, l'indium se dépose en mode 2D pendant environ 1,8MC. La transition 2D-3D du mode SK se produit alors, les boîtes quantiques se forment spontanément. Cette épaisseur dépend de la température. La distribution spatiale des boîtes quantiques est régie par des mécanismes de migration et germination. La densité des boîtes augmente rapidement puis se stabilise lentement. On peut jouer sur la densité finale en modifiant la longueur de diffusion des espèces à

travers la température, [Shiramine 2002] et la vitesse de croissance. Ces caractères sont communs quelles que soient les surfaces.

Sanguinetti et al [Sanguinetti 2000] observent que la transition 2D-3D est retardée dans le cas de surfaces de type $\{113\}B$ et $\{115\}B$, mais nous n'avons trouvé dans la littérature aucune remarque de ce type pour les surfaces de type A, alors que l'épaisseur critique de relaxation plastique avait été trouvée plus grande pour ces surfaces que pour (001)[Nii 1999]. La densité de boîtes varie fortement suivant l'orientation. Elle est la plus importante sur les surfaces $\{113\}B$ [Caroff 2005]. Sur les surfaces $\{113\}A$ en revanche, les boîtes seront beaucoup moins denses et plus grosses. [Lobo 1998] La déformation du substrat qui se produit sous et entre les boîtes joue également un rôle [Ponchet 1998] et devrait se faire plus facilement pour certaines orientations [Croset 2006]. Pour les orientations $\{110\}$ et $\{111\}$ on observe facilement des boîtes avec dislocations [Lobo 1998]. Les propriétés structurales et élastiques des matériaux dans les différentes orientations conduiront au développement de boîtes présentant des formes différentes (étalement, hauteur, facettes).

Enfin, la minimisation de la contrainte passe également par une relaxation chimique. On observe en effet une variation de composition en indium au sein de boîtes, par mécanismes d'échanges entre les atomes d'indium et de gallium de la barrière supérieure, qui contribue à la relaxation de la contrainte globale de la boîte [Yang 2008]. Les boîtes en indium s'enrichiront en gallium si un arrêt de croissance ou un recuit est effectué [Le Ru 2003]. On pourra aussi affaiblir cet effet en recouvrant la boîte du ternaire GaInAs [Nishi 1999]. Dans les deux cas, leur émission sera modifiée (respectivement blue-shift et red-shift). Enfin, la croissance de boîtes sur des couches de GaInAs produira une densité de boîtes plus grande que sur GaAs, la contrainte dans le puits ternaire contribuant à la contrainte finale du système (puits + boîtes). Le même effet, amplifié, sera obtenu en enrichissant la surface avec le surfactant Sb [Shimizu 2006].

1.5 Croissance sur surface structurée

Le but de ce travail était de maîtriser les concepts et de mettre en œuvre la croissance sur surface structurée. Tout au long de notre étude, nous avons été sensible aux arguments avancés par les théoriciens qui, par leur description des mécanismes et de leur influence sur la croissance, aident à la compréhension des résultats expérimentaux, en particulier dans le cas de la croissance des matériaux contraints : couches GaInAs et boîtes InAs. Nous allons présenter rapidement les différents types de modèles. Ensuite, nous discuterons le résultat expérimental le plus frappant qui était sorti avant le début de ma thèse.

1.5.1 Modélisation

1.5.1.1 Le modèle de diffusion

Des travaux ont décrit la croissance en résolvant l'équation de diffusion, il s'agit d'observer l'évolution de la croissance d'une homoépitaxie sur une surface structurée. Ainsi ce type de calcul a permis de déterminer l'évolution de la croissance sur des structures en fonction des différents paramètres de croissance. Ils ont aussi permis de confirmer les effets de la diffusion de surface des espèces sur l'évolution de la croissance lorsque plusieurs plans d'indices différents sont en compétition. Sato et al ont décrit la réalisation de fils quantiques sur des surfaces microstructurées en utilisant l'équation de diffusion [Sato 2005] :

$$\frac{dn(x, t_g)}{dt_g} = G \cdot \cos \theta - \frac{n(x, t_g)}{\tau(\theta)} - \frac{dJ(x, t_g)}{dx}, \text{ et avec } J(x, t_g) = -D \frac{n(x, t_g)}{k_B T} \text{grad}(U)$$

Où $n(x, t_g)$ est la densité des adatoms, G est le flux moléculaire incident, J est le flux de diffusion surfacique des adatoms, θ est l'angle de la surface en croissance avec la surface plane au point x , $\tau(\theta)$ est la durée de vie des adatoms jusqu'à leur incorporation dans le cristal. Et enfin D et U sont respectivement le coefficient de diffusion de la surface et le potentiel chimique des adatoms sur une facette.

Cependant, la contrainte n'est pas prise en compte dans ce type de calcul, ce qui restreint son utilisation à la description d'homoépitaxies (ou d'hétéroépitaxies sans contrainte).

1.5.1.2 Modèle par minimisation du potentiel chimique

La description de la nucléation est faite ici en recherchant les sites d'incorporation préférentiels qui minimisent le potentiel chimique de la surface défini par Srolovitz [Srolovitz 1989] et exploité par Borgström [Borgström 2003] :

$$\mu = \mu_0 + \Omega \gamma \kappa(x, y) + \Omega E_{el}(x, y)$$

Où μ_0 est le potentiel chimique d'une surface plane sans contrainte, le terme $\Omega \gamma \kappa(x, y)$ décrit la variation de l'énergie de surface γ avec la courbure de la surface $\kappa(x, y)$ et le dernier terme $\Omega E_{el}(x, y)$ décrit la variation locale de la contrainte à la surface. Ainsi il apparaît que la contribution de la courbure favorise une nucléation dans les parties concaves de la surface, telles que les trous et les marches, alors que la contribution de la contrainte favorise une nucléation sur les surfaces convexes, telles que les bords de mésas et de lignes [Borgström 2003].

Karmous et al [Karmous 2007] ont montré expérimentalement, dans un système de boîtes quantiques de Ge sur surface de Si structurée de motifs très denses de nanotrous, formés par FIB, qu'en fonction de la température d'épitaxie du plan de Germanium, on pouvait soit obtenir une nucléation des îlots en haut des trous pour une haute température, soit une localisation des îlots dans les trous pour une basse température. Il est donc possible en jouant sur les mécanismes de croissance de rendre plus favorable l'un ou l'autre mécanisme.

Ce modèle explicite les mécanismes qui pourront intervenir quand des espèces adsorbées s'incorporeront en condition de contrainte sur une surface non plane. Les travaux menés par les expérimentateurs indiquent que les mécanismes mis en oeuvre dépendront des conditions expérimentales pendant la croissance.

1.5.1.3 Modèle par éléments finis

Ces calculs ont été menés pour la croissance localisée de boîtes quantiques d'InAs sur le haut de mésas dans le cas d'un substrat InP par C. Priester. [Turala 2007] Les simulations ont consisté en des calculs d'élasticité linéaire des milieux continus par la méthode des éléments finis en utilisant un maillage parallélépipédique permettant d'obtenir les champs de contrainte et de déformation en fonction de différents paramètres : géométrie de la structure (épaisseurs des couches, taille du méso), et propriétés élastiques et structurales des matériaux.

Les mésas étaient composées d'une couche contrainte de GaInAs, recouverte d'une couche d'InP (Figure 12), sur lesquelles sont localisées les boîtes. En fonction de la concentration du matériau ternaire, la contrainte de l'InP de surface est extensive (ternaire en

compression, $x_{In} > 0.53$) ou compressive (ternaire en tension, $x_{In} < 0.53$). Sa contrainte sera en partie relaxée élastiquement grâce à la mise en œuvre d'une relaxation en bord de méso. De ce fait, la couche superficielle d'InP, dont la contrainte est pratiquement nulle sur une surface plane (le paramètre de maille dans le plan de surface reste celui du substrat InP, même pour le ternaire en déformation pseudomorphique), se trouve maintenant en état de contrainte inverse de celui du ternaire sous-jacent. De même, les caractéristiques des boîtes seront sensibles à la géométrie de la structure. Pour les calculs, le flanc des mésas a été considéré comme vertical.

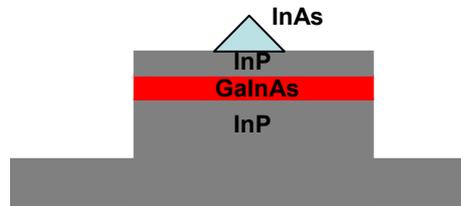


Figure 12 : Schéma représentant la méso ayant servi au calcul de la localisation des BQ d'InAs sur InP.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en exergue une taille minimale de méso en deçà de laquelle la transition 2D/3D est inhibée. Une anticipation de la transition 2D/3D sur une méso avec le ternaire de GaInAs par rapport à une surface plane ne peut être obtenue que si ce dernier est en tension. En compression, la transition sera retardée. Enfin les calculs ont montré une localisation préférentielle de l'îlot en centre de méso pour le GaInAs en tension, et aux quatre coins de la méso lorsque le GaInAs est en compression. La formation d'îlots d'InAs sur GaAs par l'intermédiaire d'un ternaire GaInAs (en compression) ne serait donc pas favorable d'après ces calculs.

1.5.2 Démonstration de la croissance localisée de boîtes quantiques

Au départ de ma thèse, parmi tous les travaux réalisés sur l'épitaxie sur nanomesas, notre attention s'est portée sur les résultats obtenus par le groupe de P. Petroff (Université de Californie, Santa Barbara). Avec le recul, ils nous paraissent toujours contenir les aspects importants de l'étude dans laquelle nous nous étions engagés et que nous avons développée. En 2000, H. Lee et al [H. Lee 2001] publie des résultats sur l'organisation de boîtes sur des nanomesas (pas de 50nm, hauteur de 5nm). Les plots sont de tailles nanométriques et obtenus par attaque chimique. Les auteurs montrent que les boîtes se positionnent en bas des mesas si elles sont déposées sur du GaAs, et sur le haut des mesas si elles le sont sur une bi-couche de GaAs(10nm)/In_{0.2}Ga_{0.8}As(20nm). Les boîtes sont alignées selon la direction [-110] quelle que soit l'orientation du mesa, [H. Lee 2001] et pour les longueurs de mesa considérées sont regroupées par 3 à 4 en moyenne (Figure 19). Remarquons tout d'abord que le résultat n'invalide pas les conclusions tirées du modèle de C. Priester qui démontraient l'inhibition de la transition 2D-3D pour des nanomesas de faible taille. En effet, la longueur des plots (200nm) est suffisante pour permettre la mise en œuvre de la transition 2D-3D.

L'organisation de ces objets est spectaculaire. Le GaInAs est présenté comme une couche « contraignante » qui permet de mettre sous tension le GaAs superficiel et de proposer aux atomes d'indium des sites de croissance préférentiels où leur contrainte sera moins forte. Mais, a priori, l'InAs doit pouvoir rechercher les meilleurs sites d'incorporation sans qu'une couche prérelaxée soit réalisée. On pressent, et les calculs le montrent comme nous venons d'en discuter que, de toute façon, le haut des mesas, de taille nanométrique, sera favorable. Pourtant, les boîtes sur GaAs nucléent en bas des mesas, ce qui signifie que le mécanisme de nucléation (les marches comme sites d'incorporation les plus favorables) l'emporte sur le

mécanisme de relaxation des contraintes, ce que concluent les auteurs [Gerardot 2002] et qu'avait indiqué le modèle de Srolovitz [Srolovitz 1989].

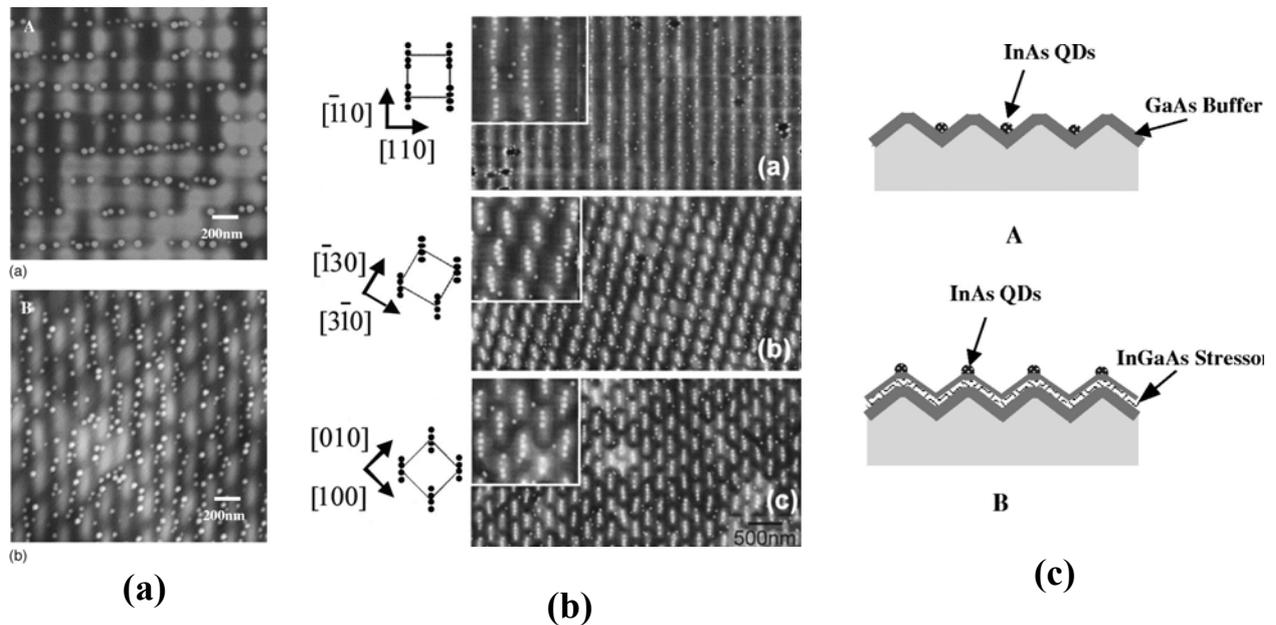


Figure 11 : Epitaxie de boîtes quantiques sur nanomesas : a) sur GaAs [H. Lee 2000], b) sur $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (20nm) [H. Lee 2001], c) schéma explicatif.

On peut observer en plus que les boîtes sur GaAs ne nucléent pas dans les mêmes sites suivant la forme du réseau de nanomesas. Pourtant, la longueur de diffusion des atomes est bien plus grande que le pas du réseau, les atomes doivent donc pouvoir se mouvoir sur les différents plans des mesas (terrasse et flancs) avant de choisir leur site d'incorporation. Autant de points qui peuvent être compris si les mécanismes de croissance sur mésas sont bien établis. Cette réflexion a constitué un des objectifs de ma thèse.

1.6 Techniques expérimentales

Après avoir présenté les notions générales nécessaires à la lecture de ce manuscrit, nous allons maintenant présenter les différentes techniques qui ont permis de fabriquer nos échantillons et de les caractériser. En revanche, les techniques de lithographie que nous avons utilisées pour structurer la surface des substrats seront détaillées dans le Chapitre II.

1.6.1 Système d'épitaxie par jets moléculaires

La technique de croissance que nous avons utilisée pour cette étude est la technique d'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Dans ce paragraphe nous présenterons tout d'abord le réacteur de croissance que nous avons utilisé, ainsi que la cellule d'hydrogène qui a été installée pendant ma thèse.

1.6.1.1 Le réacteur de croissance

Nous utilisons un bâti composé de deux chambres de croissance : l'une réservée à l'épithaxie de composants semi-conducteurs III-V ; l'autre est utilisée pour les études matériaux et dispose de la cellule d'hydrogène (cf. Figure 13).

Cinq modules composent ce bâti :

- le sas d'introduction : On y place les substrats, après leur préparation, sous flux d'azote à pression atmosphérique. Une pompe turbomoléculaire permet d'y obtenir un vide primaire (environ 2.10^{-5} Torr).
- la chambre d'introduction : lorsqu'elle est isolée du sas d'introduction, un vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} Torr y est maintenu. Elle est aussi équipée d'un four (1) qui permet le dégazage préalable des substrats (aux alentours de 200°C).
- la chambre de transfert et d'analyse : Cette chambre est située entre la chambre d'introduction et la chambre de croissance. Son vide est plus poussé (10^{-10} Torr). On y stocke les substrats sur leur porte-substrats avant croissance. On y effectue l'analyse chimique des surfaces grâce à la présence d'un spectromètre d'électrons Auger (2).
- les deux chambres d'épithaxie : la qualité du vide y est primordiale, elle est maintenue sous ultra-vide (10^{-10} Torr) par l'action conjuguée d'une pompe ionique, d'un sublimateur de titane et du refroidissement à l'azote liquide des panneaux cryogéniques que constituent les doubles parois des bâtis. Ce refroidissement permet en outre de réduire le couplage thermique entre les cellules. Les deux bâtis sont équipés d'un spectromètre de masse et d'un appareillage de diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) (cf paragraphe suivant).
- la chambre d'épithaxie « composants » : y sont réalisés les composants-laser et les structures-test. Elle est équipée de cellules d'éléments III – gallium, aluminium (2) et indium-, d'éléments V – As (cellule type craqueur, Riber) et N (cellule plasma RF Oxford) et d'éléments dopants : Silicium (dopant N) et béryllium (dopant P).
- la chambre d'épithaxie « matériaux » : elle est équipée de cellules d'éléments III – gallium, aluminium et indium-, et de deux cellules d'effusion pour l'arsenic. C'est dans cette chambre qu'a été installée la cellule plasma RF d'hydrogène.

Pour mener nos études, nous avons épithaxié nos échantillons dans le bâti « matériaux ».

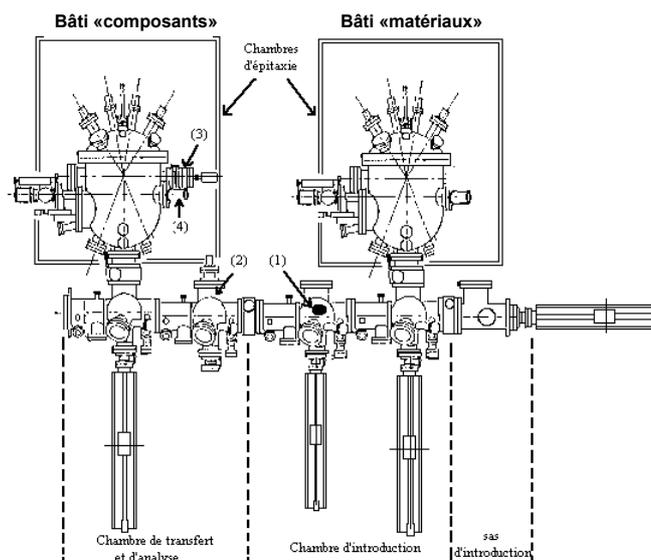


Figure 13: Schéma de principe de l'équipement d'épithaxie par jets moléculaires dont dispose le LAAS-CNRS

L'échantillon épitaxié est collé à l'indium sur une plaquette de silicium, elle-même montée sur un porte substrat en molybdène. Le chauffage provient d'un filament qui serpente derrière lui. Sa température est régulée grâce à un thermocouple placé derrière le filament chauffant.

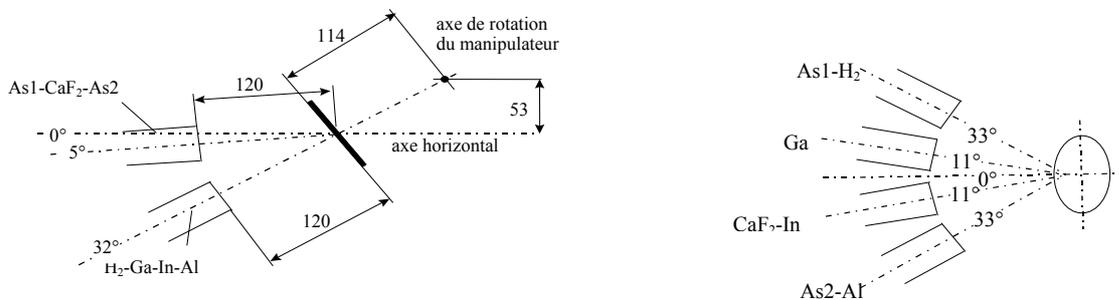


Figure 14: Position des cellules par rapport au substrat. Les distances sont exprimées en mm. La répartition des éléments dans les cellules est indiquée. Le molybloc est présenté dans la position « nominale » d'épitaxie.

La géométrie cellules/substrat que nous avons utilisée pour les croissances est dite "nominale", c'est-à-dire que la surface du substrat est positionnée de telle sorte que les cellules pointent toutes vers le centre de l'échantillon (Figure 14). Dans cette configuration, on obtient une plage de 6mm au niveau du substrat pour laquelle la variation spatiale des flux des cellules basses est de l'ordre du pourcent. Elle est donc bien adaptée à nos petits échantillons.

1.6.1.2 Les éléments de contrôle

1.6.1.2.1 Le spectromètre de masse

Un spectromètre de masse permet de contrôler la nature des gaz présents dans la chambre (ceux utilisés pour l'épitaxie et les gaz résiduels, indésirables, parmi lesquels la vapeur d'eau, CO₂ et CO). Les deux chambres de croissance possèdent également une jauge de pression pour contrôler la pression résiduelle.

1.6.1.2.2 La diffraction d'électrons de haute énergie par réflexion (RHEED)

Le RHEED permet l'analyse directe de l'état de surface et le contrôle des conditions de croissance.

Les électrons du RHEED proviennent d'un canon à électrons émettant un faisceau d'électrons monocinétiques, accélérés sous une tension de quelques kilovolts (20kV dans le bâti que nous avons utilisé). Ce faisceau est dirigé sous incidence rasante (angle < 3°) sur la surface à analyser, puis diffracté par interaction élastique avec la matière et recueilli sur un écran fluorescent.

Sur l'écran, on observe la surface, identifiée par son ombre (cf. Figure 15).

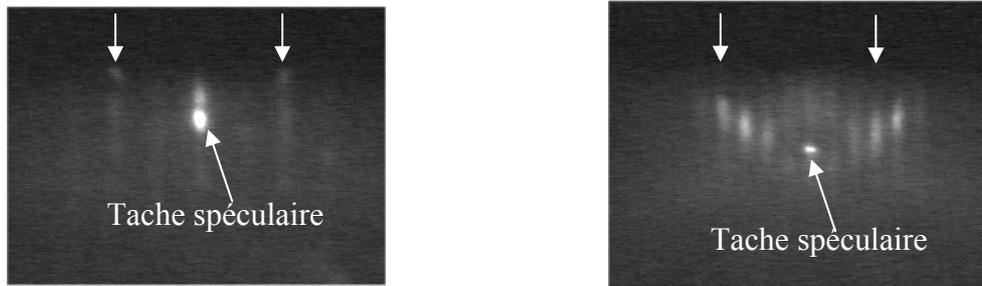


Figure 15: Exemple d'un diagramme RHEED d'une surface (001) reconstruite (2x4) suivant les deux azimuts <110>

La tache spéculaire est la trace des électrons ayant été réfléchis sur la surface sans interaction avec le matériau. La variation de son intensité au départ de la croissance sur une surface nominale permet d'en estimer la vitesse. En effet, elle présente des oscillations dont la période correspond au dépôt d'une monocouche atomique.

Enfin, le diagramme de diffraction se présente sous la forme d'un ensemble de lignes perpendiculaires à la surface étudiée (flèches blanches), leur espacement R est directement relié à la distance interréticulaire des plans diffractants d_{hkl} par la relation :

$$d_{hkl} \times R = L \times \lambda_0$$

L représente la distance séparant l'échantillon de l'écran fluorescent, et λ_0 la longueur d'onde des électrons incidents.

Le diagramme de diffraction d'un polycristal contiendra des taches de diffraction supplémentaires du fait de la présence de régions différemment orientées. Le diagramme d'un matériau amorphe (exemple : oxyde de surface) sera réduit à un fond diffus. Une surface reconstruite sera repérée par l'apparition de taches de position fractionnaire (cf image, lignes non repérées par flèches), dont l'espacement sera relié à la symétrie de la surface dans l'azimut d'observation.

Cette technique est in-situ et peut être utilisée pendant toutes les étapes d'une épitaxie. Nous l'avons utilisée pour caractériser la désoxydation de la surface avant épitaxie, la transition 2D-3D lors de la formation d'îlots 3D, vérifier les conditions expérimentales (reconstructions de surface, rapport des flux V/III) et calibrer les vitesses de croissance.

1.6.1.3 La cellule Hydrogène

La cellule hydrogène que nous avons installée sur le bâti d'épitaxie est une cellule plasma RF commerciale Oxford Applied Research (OAR) HD25R. Elle dispose d'un système de déflexion d'ions à sa sortie.

1.6.1.3.1 Fonctionnement de la cellule plasma RF

Le gaz d'hydrogène est dissocié dans la cavité de la cellule par une décharge électrique créée par le couplage inductif d'une bobine d'excitation RF, à une fréquence d'excitation de 13.56MHz. La puissance, typiquement 200W en fonctionnement, doit être dissipée dans des composants résistifs. La cavité résonnante doit donc être accordée en faisant varier les réactances d'accord jusqu'à ce que la charge apparaisse comme purement résistive. L'accord d'impédance est réalisé lorsqu'on a minimisé la valeur de la puissance réfléchie, c'est-à-dire lorsqu'on obtient une puissance réfléchie mesurée à 0W. Un système de circulation d'eau permet de prévenir tout échauffement de la cellule lors de son fonctionnement.

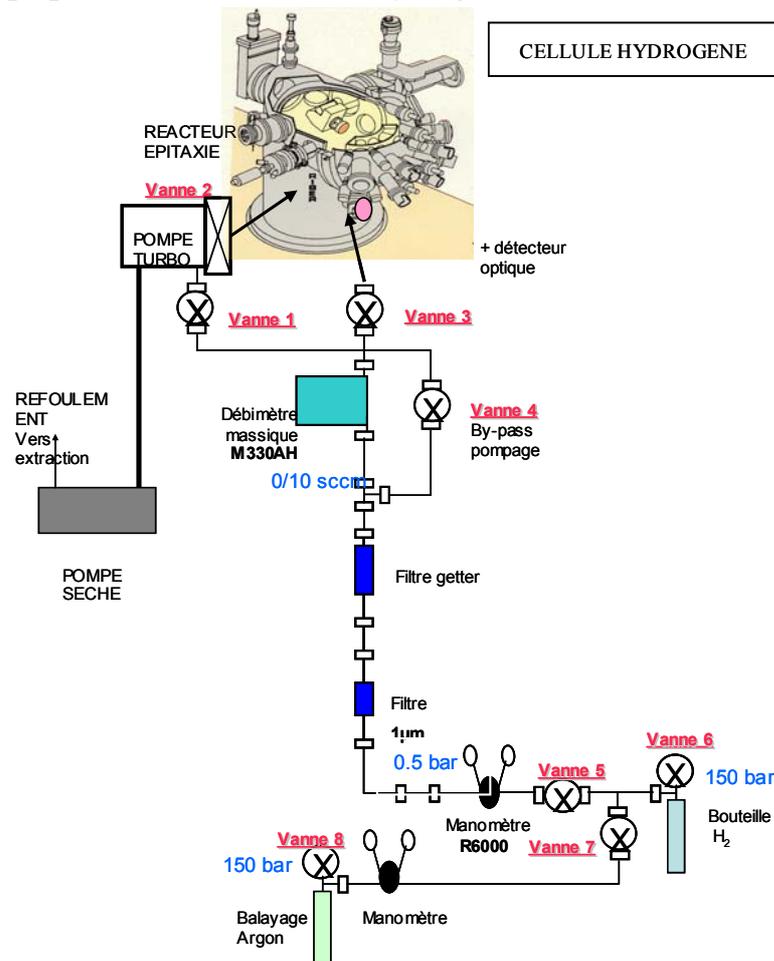
Enfin, une photodiode placée derrière un hublot directement sur la cellule permet de mesurer en permanence l'intensité lumineuse émise par le plasma et ainsi de suivre sa stabilité.

1.6.1.3.2 Description des éléments du dispositif

Le choix des éléments du montage (filtres, débitmètres, pompes...) et la mise en place de la cellule ont été faits par G. Lacoste et A. Arnoult.

L'hydrogène utilisé provient d'une bouteille ultra-pure (5N). Le manomètre R6000 permet de contrôler la pression de gaz que recevra le débitmètre massique, et surtout de ne pas l'endommager par une pression trop importante. L'hydrogène passe par un premier filtre (1 μ m) pour retenir les impuretés résiduelles, il est ensuite à nouveau filtré dans le filtre « getter » chauffant qui permet d'éliminer les contaminants gazeux tels que : O₂, CO₂, H₂O.... Le débitmètre massique permet de moduler le débit de gaz que l'on souhaite utiliser pour faire fonctionner le plasma. Une pompe turbo-moléculaire a été ajoutée sur le réacteur afin de soutenir la pompe ionique lors des manipulations avec hydrogène : on travaille en effet à une pression de 6.10⁻⁶ Torr lors d'un nettoyage à l'hydrogène, et la pompe ionique ne pourrait assurer le pompage seule, car son débit n'est pas suffisant. Cette pompe turbo-moléculaire est aussi connectée à la canalisation d'hydrogène afin de la purger après utilisation et d'éviter toute accumulation de gaz.

1.6.1.3.3 Synoptique de la canalisation d'Hydrogène



1.6.2 Spectroscopie de Photoluminescence

1.6.2.1 Principe

La photoluminescence (PL) caractérise la radiation émise par un matériau dans un état hors équilibre après absorption d'énergie sous forme de photons. Pour obtenir de la photoluminescence, il est nécessaire que l'énergie des photons incident soit supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau excité afin qu'il y ait création de paires électron trou. Le mécanisme de photoluminescence se décompose en trois étapes :

- Excitation d'une paire électron-trou par absorption d'un photon,
- Relaxation des porteurs vers les extrema des bandes de conduction et de valence,
- Recombinaison de la paire électron-trou et émission de lumière.

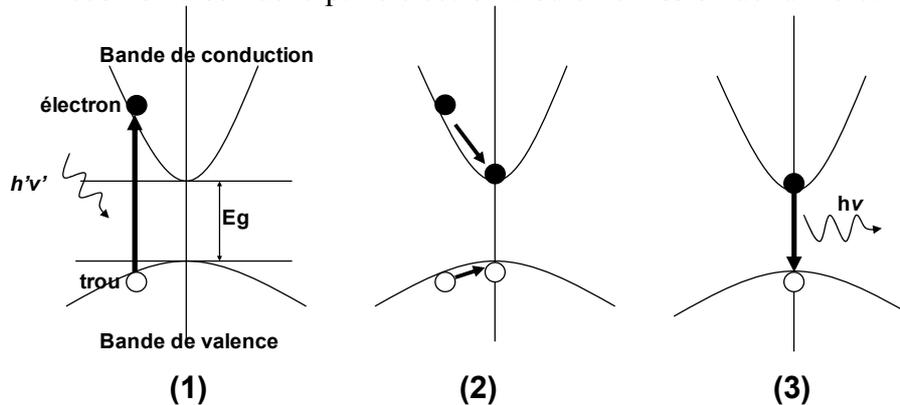


Figure 16 : Mécanisme de photoluminescence, (1) excitation d'une paire électron-trou, (2) relaxation des porteurs vers les extrema des bandes de conduction et de valence, (3) recombinaison de la paire électron-trou et émission de lumière

La probabilité de recombinaison est élevée lorsque le gap du semiconducteur est direct. Dans le cas de puits quantique GaInAs/GaAs, le spectre de PL se caractérise par un pic principal d'émission $h\nu$ dû à la recombinaison radiative entre les niveaux e_1 (électrons) et hh_1 (trous lourds) du puits :

$$h\nu = E_g + E_{e1} + E_{hh1} - E_{bhl}$$

Où E_g est l'énergie de bande interdite du matériau, E_{e1} est l'énergie de confinement du premier niveau électronique du puits quantique, E_{hh1} est l'énergie de confinement du premier niveau de trou lourd dans le PQ, et E_{bhl} est l'énergie de liaison de l'exciton. Lorsque le gap est indirect, la probabilité de recombinaison varie de manière sensible avec la température, puisque celle-ci ne peut avoir lieu que par le biais de phonons.

1.6.2.2 Banc de photoluminescence

Le banc de photoluminescence est représenté sur la Figure 17. La source d'excitation de l'échantillon est un laser source solide pompé, avec une raie à 532nm (2.33eV) supérieure à l'énergie de bande interdite du GaAs (1.42eV) et des alliages In(Ga)As étudiés.

La luminescence est diffusée dans toutes les directions, une lentille permet d'en récupérer une partie, ensuite elle est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur, puis elle est recueillie par le détecteur. La résolution du système dépend de l'ouverture de la fente d'entrée. Pour avoir accès à plusieurs gammes de la lumière on utilise différents détecteurs. Une photodiode GaInAs est utilisé pour les longueurs d'ondes comprises entre 1050nm et 1400nm, et une photodiode Si est utilisé pour la gamme 400nm – 1050nm. Une détection

synchrone permet d'améliorer le rapport signal/bruit via le positionnement d'un hacheur à une fréquence de 313Hz à la sortie du laser.

Les nanostructures que nous avons réalisées lors de ces travaux l'ont été sur des surfaces de $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ (parfois moins). Pour observer la photoluminescence de ces zones, le montage a été modifié (par A. Arnault) afin de pouvoir se positionner sur les nanostructures. Un objectif (x80) a été ajouté devant l'échantillon pour augmenter l'angle solide avec lequel on récupère le signal de luminescence émis de l'échantillon analysé. L'insertion d'une lame de verre permet via une légère défocalisation du spot d'observer une image de la surface sur un écran, et ainsi de connaître précisément l'endroit observé.

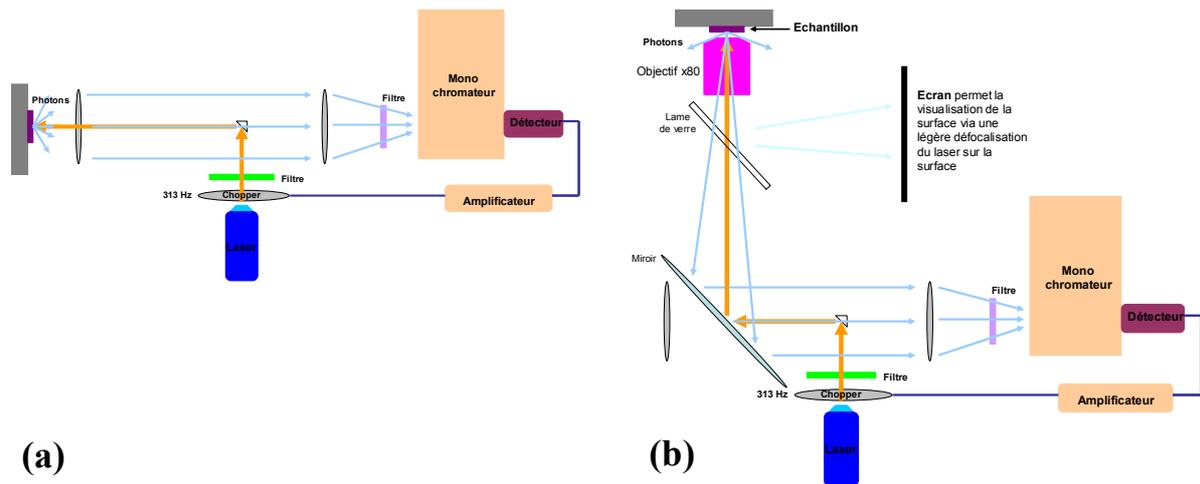


Figure 17 : Banc de photoluminescence pour une observation non localisée (a), montage de micro-PL pour une observation de la photoluminescence des nanostructures.

1.6.2.3 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique a été proposé en 1986 par Binnig et al [Binnig 1986]. Une pointe est fixée à l'extrémité d'un levier (cantilever), et est amenée au-dessus d'un échantillon placé sur une platine de déplacement (balayage XYZ). Une cartographie de la grandeur mesurée est obtenue en balayant la pointe sur l'échantillon. La déflexion du cantilever sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du cantilever et collecté sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans) (voir Figure 18). La pointe AFM peut être utilisée en mode statique ou mise en mode oscillant. Dans ce dernier cas, on fait vibrer le cantilever grâce à une pastille piézo-électrique en contact avec son support. La force d'interaction peut être due aux forces répulsives entre les atomes de la pointe AFM et ceux de la surface, à des forces de Van der Waals à courte portée, à des forces capillaires, au frottement, à des processus magnétiques ou électrostatiques si la pointe est conductrice ou recouverte de matériau magnétique, à des processus catalytiques, etc.

Dans le cadre de nos travaux nous nous limiterons à une utilisation de l'AFM en mode oscillant (pour préserver la surface de nos échantillons) pour obtenir des images du relief des surfaces des échantillons.

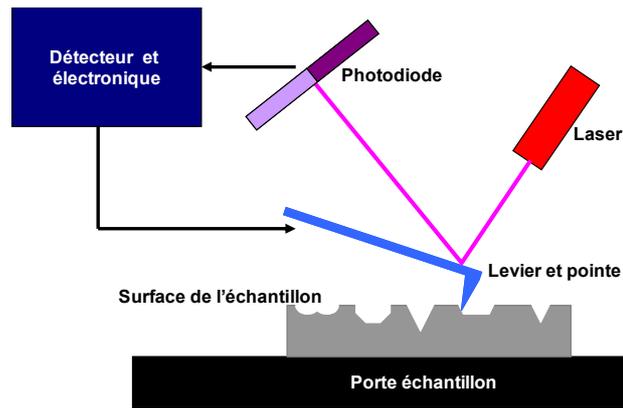


Figure 18 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Il convient de prendre en compte de l'effet de pointe lors de l'observation de la surface d'un échantillon par AFM [Turala 2007]. En effet la forme pyramidale d'une pointe AFM induit une déformation du relief mesuré par le microscope. La mesure des zones hautes de la surface est relativement fidèle à la réalité, cependant la largeur de la pointe peut l'empêcher de mesurer exactement la typographie des zones basses de la surface. Par exemple dans le cadre d'un champ de trous dont le diamètre est inférieur à 100nm et la profondeur supérieure à 20nm, il est difficile d'observer le relief du fond des trous, l'utilisation de pointes « nano » spécifiques peut limiter cet effet cependant elles ne sont pas une solution universelle. Une déconvolution de l'image obtenue, par la forme de la pointe, peut elle aussi permettre d'améliorer la fidélité de l'image.

L'utilisation d'un microscope AFM interdit l'observation de flancs d'un motif dont l'angle avec la surface plane est supérieur à l'angle de la pointe pyramidale.

1.6.2.4 Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires

Les analyses SIMS ont été réalisées à l'INSA Toulouse par Claude Armand. Il utilise un système Cameca IMS 6F. L'analyse SIMS consiste à pulvériser par un faisceau d'ions primaires l'échantillon à analyser. Les ions secondaires réémis, formés à partir des éléments du matériau étudié, sont ensuite analysés par un spectromètre de masse. La source d'ions est portée à 10kV et l'échantillon à analyser est à une haute tension inférieure à celle de la source afin de permettre une accélération suffisante des ions du faisceau primaire. La tension appliquée à l'échantillon, dans notre cas, était de 4.5kV pour une analyse en ions secondaires positifs, elle peut être de -4.5kV pour une analyse en ions secondaires négatifs. L'équipement de l'INSA Toulouse dispose de deux sources d'ions primaires, une source de césium (ions Cs^+ que nous avons utilisé) et une seconde d'oxygène (ions O_2^+).

La résolution en profondeur de l'analyse dépend des conditions expérimentales (ions primaires, accélération...), mais aussi de la rugosité de la surface. Lors du suivi de plusieurs masses, on peut améliorer la résolution en utilisant la fonction « beam blanking » qui consiste à arrêter l'érosion de l'échantillon lorsque le système de détection se déplace d'une masse à une autre.

La résolution en masse consiste à discerner deux masses proches. Des interférences entre ions de masses voisines peuvent survenir et fausser les résultats. Cependant l'augmentation de la résolution en masse s'accompagne d'une diminution de l'intensité du signal détecté. Il convient donc d'ajuster ce paramètre en fonction des éléments étudiés afin de conserver un signal significatif. Lors de nos études sur la contamination des interfaces de reprise d'épitaxie, nous avons dû utiliser une haute résolution massique pour séparer les ions

secondaires S^- et O_2^- . L'effet de matrice est un autre paramètre à prendre en compte lors d'une étude SIMS. L'effet de matrice est un terme général qui désigne les différences de sensibilité du SIMS pour un même élément dans deux échantillons de compositions différentes. Ces variations peuvent être dues à un taux d'ionisation ou un rendement d'érosion différent. Une analyse en ions Cs^+ et en ions secondaires positifs permet de minimiser les effets de matrice de part la faible énergie des ions incidents qui limite la profondeur d'érosion et perturbe peu l'émission des ions secondaires.

Enfin, les concentrations des éléments étudiés sont normalisées par rapport à la concentration de ces éléments dans des échantillons références dont la concentration est connue. Cependant les valeurs quantitatives des analyses SIMS sont données avec une incertitude relative de 10 à 20%.

1.6.3 Spectroscopie de photoémission par rayons X

La spectroscopie de photoémission de rayon X permet d'étudier les énergies de liaison des niveaux de cœur des solides.

Les premières expériences qui révélèrent l'interaction de la lumière avec de la matière ont été réalisées par H. Hertz [Hertz 1887] et W. Hallwachs [Hallwachs 1887] en 1887, qui est aujourd'hui connue sous le nom d'effet photoélectrique [Einstein 1905]. Ces chercheurs ont montré qu'une charge négative pouvait être retirée d'un solide lorsque celui-ci était irradié par une lumière ultraviolette, alors qu'aucune décharge n'était observée pour les charges positives.

Les expériences de photoémission exploitent toujours cet effet. Les rayons X sont dirigés sur l'échantillon, libérant des photoélectrons par effet photoélectrique qui sont analysés en fonction de leur angle d'émission et leur énergie cinétique par un analyseur électrostatique (Figure 19).

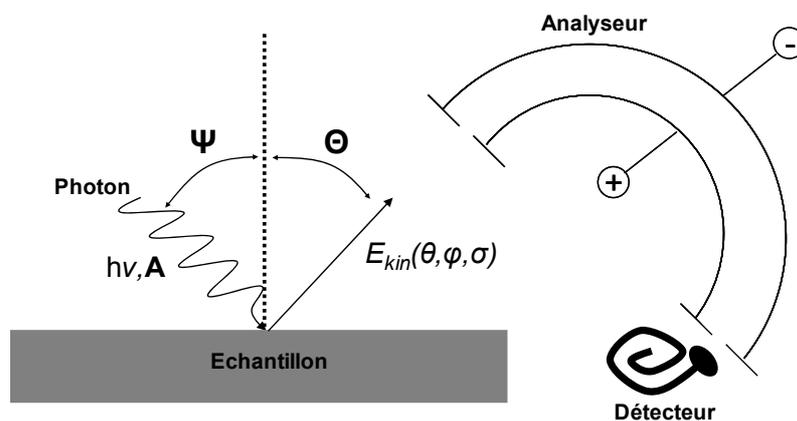


Figure 19 : Principe de la spectroscopie de photoémission. Un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ et de polarisation A est produit par une source de lumière (une anode de rayons X $Al-K_\alpha$ pour l'XPS) et vient frapper la surface avec un angle Ψ par rapport à la normale de la surface. L'énergie cinétique E_{kin} des photoélectrons peut être analysée par des analyseurs électrostatiques en fonction des paramètres expérimentaux (angle d'émission (θ, φ) , σ représente la section efficace de photoémission c'est-à-dire la probabilité qu'à un atome de créer un photoélectron).

Les énergies de liaisons des niveaux de cœur et l'angle solide de photoémission sont répertoriés pour tous les éléments atomiques. [Moulder 1992] Avec ces données il est possible d'analyser un spectre d'XPS quantitativement et de déterminer la composition en élément

d'un échantillon avec une exactitude de quelques pourcent. De plus, l'énergie des liaisons électroniques d'un niveau de cœur dépend de leur environnement chimique et de l'état de valence de l'atome émettant, appelé décalage chimique (chemical-shift). A partir de l'énergie des électrons émis, il sera donc possible d'en déduire l'environnement atomique de leurs atomes d'origine. Ces deux aspects ont été observés et étudiés par Siegbahn et al [Siegbahn 1967] qui ont montré que l'XPS était un outil idéal pour l'analyse chimique des surfaces et des films minces, ce qui apparaît dans l'acronyme donné par Siegbahn à ce type d'analyse : ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Les analyses XPS de nos échantillons ont été réalisées au LASMEA par Guillaume Monier et Luc Bideux. Le système qu'ils utilisent a été fabriqué par leurs soins, et il consiste en une chambre ultra-vide, équipée d'un système XPS (source de rayon X Al-Mg à anode duale et analyseur d'énergie électronique hémisphérique OMICRON E125). Les mesures XPS sont réalisées avec une source $MgK\alpha$ (1253.6eV) à un angle de 50° (la détection est normale à la surface, l'énergie de passage de l'analyseur vaut 20eV). L'analyse d'un échantillon est réalisée par cycles répétitifs composés d'une analyse XPS des éléments d'intérêt suivie d'une gravure de la surface par un faisceau d'ions Ar^+ qui dure quelques secondes. La gravure est très douce et attaque quelques monocouches par cycle.

Pour l'analyse des surfaces de GaAs oxydées et éventuellement contaminées, Guillaume Monier et Luc Bideux se sont intéressés aux niveaux cœur des atomes de gallium, d'arsenic, de fluor, de carbone et de soufre qui sont les niveaux Ga_{3d} , As_{3d} , O_{1s} , F_{1s} , C_{1s} et S_{2p} .

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les mécanismes de surface qui interviennent lors de l'épitaxie par jets moléculaires. Nous avons ensuite présenté les caractéristiques des différentes surfaces que nous rencontrerons dans notre étude, (001), {113}, {114}, {111}, en précisant leur arrangement atomique et leur énergie de surface (si connue). Nous avons discuté les modes de croissance en épitaxie hors et avec contrainte que nous avons illustrés pour le cas qui nous intéresse, Ga(In)As. Nous avons en particulier rappelé les tendances observées lors d'îlots sur les différentes surfaces. Nous avons alors décrit le résultat obtenu sur surface nano-structurée, que nous avons choisi pour illustrer les problèmes soulevés par l'épitaxie sur nanoplots, et avons évoqué les différentes familles de modèles existants. Nous avons alors présenté les différentes techniques que nous avons mises à contribution dans notre étude. Nous avons d'abord décrit notre système d'épitaxie par jets moléculaires, et avons en particulier présenté la cellule d'hydrogène que nous avons utilisée (chapitre 3). Nous avons enfin rappelé le principe des techniques de caractérisation, photoluminescence, de photoémission, microscopie à force atomique et spectroscopie d'ions de masse secondaire avec lesquels nos échantillons ont été étudiés.

2 Chapitre 2 : Structuration de surface

2.1 Introduction

La définition de zones particulières en surface des semiconducteurs nécessaire à la mise en œuvre de l'isolation, la prise de contact, l'implantation ionique, ..., est une étape-clé de la fabrication des composants semiconducteurs. Cette définition est réalisée en obtenant par lithographie des motifs en résine sur la surface, sous lesquels le matériau sera protégé lors de traitements subis a posteriori par le substrat.

Cette étape était depuis longtemps disponible et maîtrisée à l'échelle micrométrique, en exploitant les techniques de lithographie optiques. Progressivement, en vue de diminuer la taille des composants aux échelles nanométriques, d'autres techniques de lithographie ont été développées.

Dans ce chapitre, nous allons les présenter, en précisant leur principe, leurs avantages et inconvénients, et en insistant sur celles que nous avons utilisées.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'étape de transfert des motifs, et présenterons les résultats que nous avons obtenus en utilisant des gravures sèches et humides.

2.2 Techniques de structuration de surface

Nous différencierons les techniques basées sur l'utilisation d'un faisceau qui écrit point par point les motifs, des techniques de lithographie qui permettent une réalisation massivement parallèle des motifs.

Dans le premier cas, le faisceau peut être un faisceau d'électrons et on parle alors de lithographie électronique (EBL) ou un faisceau d'ions et il s'agit de lithographie par faisceau d'ions focalisés (FIB). Les inconvénients de ces techniques résident dans leur principe d'écriture séquentiel des motifs. Il limite le nombre de motifs réalisable sous peine de durées de fabrication prohibitives.

Dans le second cas, les techniques sont basées sur un traitement massivement parallèle, donc devraient permettre la réalisation simultanée d'un grand nombre de motifs. Certaines sont basées sur la technique de lithographie optique, d'autres exploitent les techniques de moulage, ou les propriétés de réticulation de polymères. La plupart de ces techniques alternatives sont encore en phase de développement.

Les caractéristiques générales des différentes techniques sont données sur la Figure 21, qui représente la résolution ultime qu'elles permettent d'obtenir en fonction de leur vitesse d'écriture.

Technique de lithographie	optique	Electronique (écriture directe)	Faisceau d'ions focalisés (FIB)	Optique, UV extrêmes
Résolution (nm)	100	20	30	30
Alignement (nm)	30	10	10	10
Vitesse d'écriture (motifs/s)	10^{10}	10^4	$1-10^2$	10^{11}
Coût de l'équipement	10^7	10^6	10^6	5.10^7

Figure 20 : Tableau comparant les différentes techniques de nano-lithographie [DiVentra 2004]

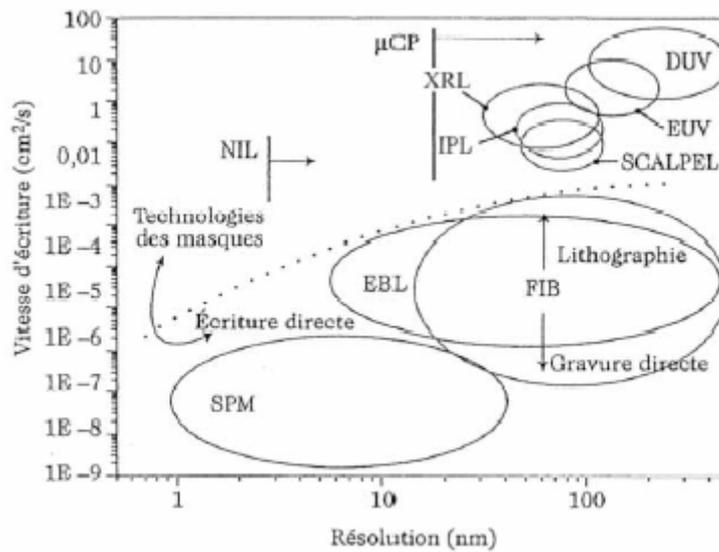


Figure 21: Comparaison entre les différentes méthodes de lithographie, vitesse d'écriture en fonction de la résolution. Glossaire : NIL : lithographie par nano-impression, μCP : impression par micro contact, XRL : lithographie par rayon X, IPL : lithographie par projection d'ions, DUV, EUV: lithographies optiques respectivement à ultra violet profond et ultraviolet extrême, SCALPEL, EBL : lithographie par faisceau d'électrons, FIB : lithographie par faisceau d'ions focalisés, SPM : lithographie par sonde (AFM et STM)

Nous allons présenter ces différentes techniques de structuration de surfaces, en détaillant plus particulièrement les techniques que nous avons mis à contribution dans nos travaux : la lithographie électronique, la nano-impression et l'anodisation d'alumine.

2.2.1 Techniques individuelles

Le terme « Techniques individuelles » désigne le groupe des méthodes de structuration dans lequel le motif est écrit point après point, on les désigne également par la terminologie de « techniques sérielles ». Le défaut majeur de ces techniques est de conduire à un temps d'écriture du motif relativement long. Elles ne permettront donc pas de réaliser une grande densité de motifs sur la totalité de la surface d'une plaquette. Toutefois, elles sont maintenant bien contrôlées, et constituent souvent l'unique alternative.

2.2.1.1 Structuration par masqueur électronique (EBL)

La structuration par masqueur électronique consiste en l'inscription d'un motif par un faisceau d'électrons dans une résine sensible aux électrons [Beasley 1975]. Les électrons brisent les chaînes de polymères de la résine, et diminuent la longueur de ces chaînes. Immerger l'échantillon dans une solution révélatrice élimine de l'échantillon les chaînes de polymères de plus petite longueur, révélant ainsi les motifs écrits dans la résine. La résine restante peut ensuite servir de masque de gravure ou de masque de lift-off.

Les électrons dessinant un motif interagissent avec le solide sous-jacent (dans notre cas le GaAs) et diffusent. Sous l'impact du faisceau électronique, des électrons secondaires sont générés. La partie de ces électrons, rétrodiffusés par le substrat semiconducteur vers la résine, est responsable de l'élargissement du motif, en insolant la résine autour du motif [Sewell 1978]. Ce mécanisme est dénommé « effet de proximité ». Ce même problème est rencontré, avec une plus grande ampleur, lors de l'irradiation d'un réseau de motifs nanométriques de grande densité. Ici, cet effet d'irradiation par électrons rétrodiffusés peut conduire à une irradiation non désirée des motifs voisins, conduisant à l'élargissement du motif réalisé, voire à une destruction du motif par une trop grande irradiation. En utilisant l'effet de proximité Liu et al [Liu 2002] ont toutefois réussi à fabriquer des électrodes espacées de moins de 4nm.

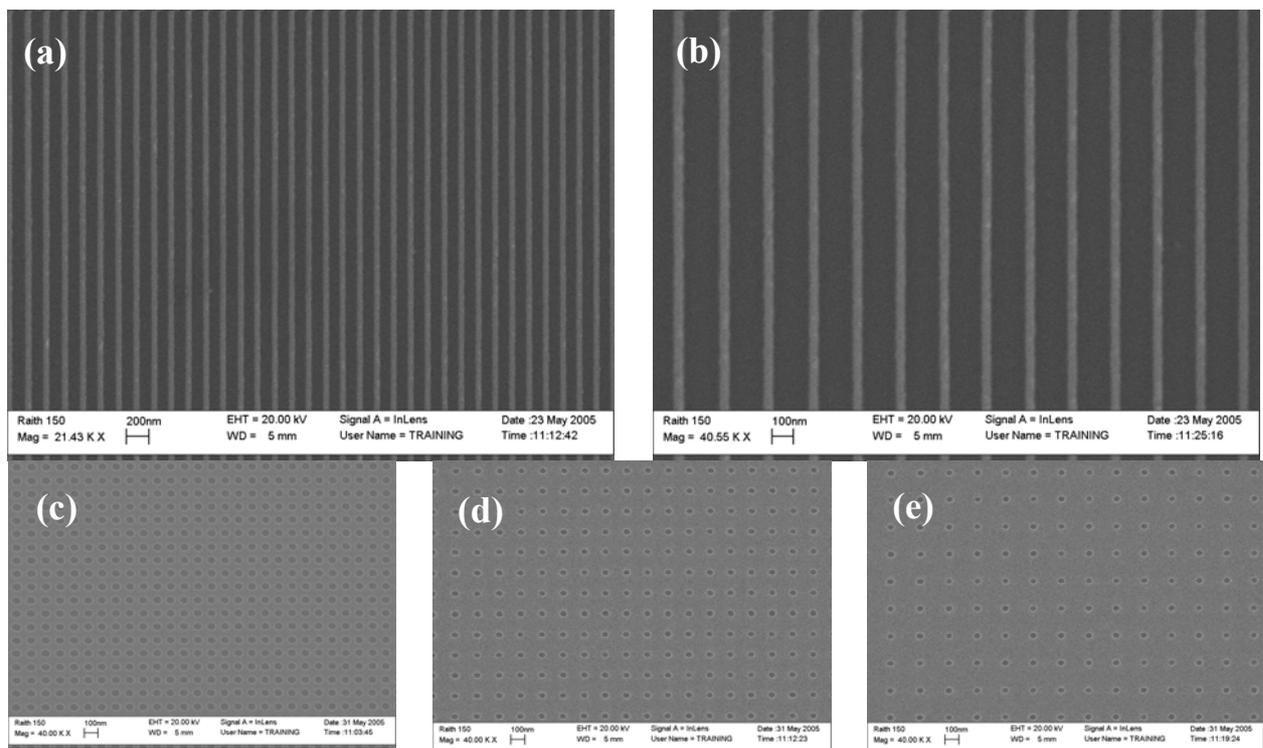


Figure 22: Exemples de motifs réalisés pour la nanoimpression par irradiation électronique à l'aide du masqueur électronique RAITH, (a) lignes 47nm à un pas de 150nm, (b) lignes 46nm à un pas de 200nm, (c) trous de 62nm à un pas de 100nm, (d) trous de 48nm à un pas de 150nm, (e) trous de 50nm à un pas de 200nm.

Le LAAS dispose d'un masqueur électronique. Il s'agit d'un équipement RAITH 150.

Dans le cadre de ce travail, la lithographie électronique a été utilisée avec deux objectifs. Tout d'abord, nous avons fabriqué les moules de nano-impression dans des substrats de silicium. Des motifs comprenant des lignes de largeur de 80nm à une période de 150nm jusqu'à des dimensions de 200nm au pas de 400nm ont été réalisés.

Dans un second temps, nous avons utilisé le masqueur électronique pour structurer directement le GaAs via une insolation du PMMA. Des motifs de 200 à 400nm de pas ont été

réalisés avec des largeurs insolées qui permettent l'obtention de rubans et mesas de taille donnée par voie chimique.

Dans les deux cas, la réalisation de motifs de tailles et de pas donnés ont nécessité des expérimentations préalables visant à déterminer les doses permettant d'obtenir les motifs visés.

2.2.1.2 Structuration par FIB (Focused Ion Beam)

La structuration par FIB consiste en l'écriture de motifs sur une surface à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés. [Melngailis 1993] La structuration de l'échantillon s'opère directement lors du bombardement des ions, qui, par collisions, arrachent les atomes de la surface du matériau bombardé, formant ainsi un relief [Kapsa 2004]. Le temps de traitement d'une grande surface par cette technique est long, car il s'agit d'une écriture point par point du motif. L'obtention du relief se fait uniquement par voie physique, ce qui peut entraîner une dégradation du cristal sous le champ structuré du fait d'une implantation des ions de la source à proximité de la surface. [Laruelle 1990] Ce problème se pose dans le cas des semiconducteurs, particulièrement pour le silicium et l'InP, qui seront contaminés par les ions Ga ainsi implantés. Dans le cas du GaAs, ce procédé modifiera localement la stoechiométrie du matériau. Aussi, pour éviter ce problème, la solution consiste à protéger la surface semiconductrice d'une mince couche d'oxyde de silicium. Les motifs seront alors obtenus dans ce matériau avant d'être transférés dans le semiconducteur sous-jacent. [Xie 2006] Le grand avantage de cette technique réside dans la faible dimension des motifs qu'elle permet aujourd'hui d'obtenir, compte tenu de la résolution nanométrique des équipements récents. [Gierak 2007]

2.2.1.3 Structuration par STM

La microscopie à effet tunnel (STM) peut être utilisée comme une technique de lithographie électronique. C'est cette technique qui a ouvert le champ de la nanolithographie. En effet la faible énergie des électrons d'un microscope à effet tunnel permet d'insoler la résine dans de très petites dimensions (motifs < 10nm) et de réduire voire d'annihiler les problèmes d'effets de proximité. Des résultats expérimentaux ont montré que des électrons de 12eV permettaient d'insoler des résines sur 50nm d'épaisseur confirmant la potentialité de cette technique [Marrian 1992]. Cependant le temps d'écriture est extrêmement long, ce qui limite son champ d'application. Une solution consisterait à augmenter cette vitesse en écrivant simultanément avec une multitude de pointes (~1000). [Marrian 1992]

2.2.1.4 Lithographie par Microscopie à balayage de sonde (SPM – Scanning Probe Microscopy)

La lithographie par SPM consiste en l'écriture du motif à l'aide la pointe d'un microscope AFM ou STM, en oxydant localement l'échantillon en créant un champ électrique entre la pointe et l'échantillon. Les premières oxydations induites par des pointes de microscope ont été reportées par Dagata et al [Dagata 1990], ces résultats ont été obtenus sur Si (111) passivé Hydrogène. L'utilisation d'un AFM [Luo 2006] présente des avantages par rapport à celle d'un STM. Tout d'abord, l'utilisation d'un STM nécessite des matériaux conducteurs, alors que l'AFM est également applicable pour des substrats semi-conducteurs. Par ailleurs, le champ électrique qui gouverne le mécanisme d'oxydation peut être appliqué indépendamment dans le cas de l'AFM, alors que c'est la tension appliquée qui contrôle à la fois le courant tunnel et le mécanisme d'oxydation dans le cas du STM. Enfin, la topographie

réelle du motif d'oxyde est donnée directement en AFM alors que l'on a besoin d'une conversion pour l'obtenir avec un STM, l'image directe donnant la densité d'état électronique locale de la surface.

La lithographie par anodisation par AFM consiste en une modification locale de l'oxyde de surface du semi-conducteur par une réaction électrochimique entre la pointe de l'AFM et le substrat en atmosphère humide. On peut opérer avec différents modes de fonctionnement, contact [Day 1993], tapping [Irmer 1997], non-contact [Garcia 1998]. Ce dernier mode permet de préserver la surface des dommages que pourrait produire la pointe lors du contact, et permet aussi d'allonger la durée de vie de la pointe. Le schéma de principe de la formation locale de l'oxyde est présenté sur la Figure 23.

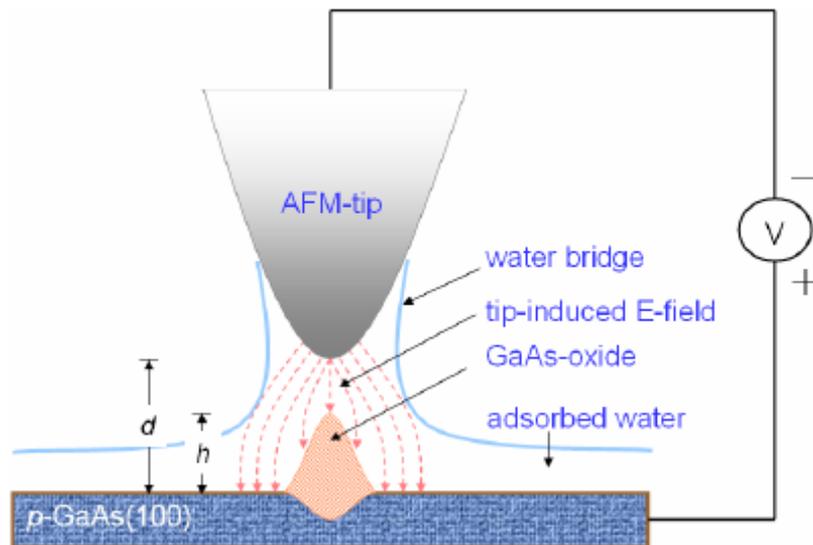
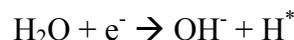


Figure 23: Schéma de principe de la lithographie par anodisation par AFM [Jian 2005]

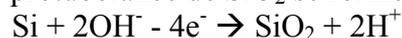
La formation de la protubérance d'oxyde de semi-conducteur est le résultat de plusieurs réactions.

Tout d'abord, quand un électron réagit avec les molécules d'eau présentes en surface du semiconducteur, la molécule H_2O se décompose en un ion OH^- et un radical H^* suivant la réaction suivante :



L'ion OH^- pénètre alors la couche d'oxyde présente à la surface du semiconducteur grâce au fort champ électrique appliqué

Pour le silicium [Park 2005], la protubérance de SiO_2 se forme par la réaction suivante :



Pour le GaAs [Jian 2005] :



Les radicaux H^* et H^+ ($+e^-$) se recombinent spontanément pour former la molécule H_2 .

La formation d'une protubérance d'oxyde ainsi que sa forme, son volume et sa hauteur dépendent de la tension d'anodisation et du niveau d'humidité lors de la réaction. Typiquement pour une tension de 10V et une durée d'oxydation de 5s, on obtient une protubérance de 5nm de haut pour un diamètre à la base de 100nm. L'obtention d'un diamètre inférieur à 50nm peut être obtenu avec une durée d'oxydation inférieure à 0.1s.

2.2.2 Techniques collectives : par auto assemblage

L'intérêt de ce type d'approche est de pouvoir réaliser une structuration ou une fonctionnalisation de surface collectivement en une seule étape et de pouvoir recouvrir entièrement la surface, le système s'organisant lui-même en fonction des conditions dans lesquelles il est placé.

2.2.2.1 Structuration par Holographie

Il s'agit de la première technique de structuration collective utilisée. La lithographie holographique consiste en l'obtention de motifs dans une résine par interférences. Un montage optique adéquat permet, à partir d'une source laser, d'obtenir le motif d'interférences que l'on souhaite réaliser. La résine est sélectionnée pour sa sensibilité à la longueur d'onde du laser.

La résolution ultime de cette technique est limitée par la longueur d'onde de la source utilisée, qui se situe généralement dans la gamme des UV, typiquement entre 365nm et 436nm. L'obtention de tailles inférieures nécessite l'utilisation d'UV profonds (longueur d'onde comprise entre 193nm et 248nm) ou même d'UV extrêmes (longueur d'onde comprise entre 10nm et 14nm). Cette possibilité n'a été offerte que récemment, car elle exige des optiques spéciales transparentes à ces longueurs d'onde, qui n'étaient jusqu'ici disponibles.

En utilisant un laser Argon à 488nm avec une puissance de 70mW/cm², des réseaux à un pas de 2.3 à 0.5µm ont été obtenus [Kim 1995], l'utilisation d'un laser He-Cd à 325nm a permis de diminuer la taille des motifs et d'atteindre une période de 180nm [Schramboeck 2006].

Le motif d'interférences reproduit est identique sur toute la surface sur l'échantillon. C'est un grand avantage pour certaines applications qui nécessitent l'obtention de motifs homogènes sur de grandes surfaces, ce d'autant plus que cette technique de lithographie, douce, ne perturbe pas le cristal. En revanche cette technique présente des inconvénients inhérents. Outre que la taille des motifs sera identique sur toute la surface et ne pourra donc pas être modulée, la gamme de pas du réseau est contraint par la longueur d'onde du faisceau incident. De plus, la dimension minimale des motifs restera supérieure à 100nm, même si les longueurs d'onde des lasers UV diminuent. Par ailleurs, les motifs sont des carrés ou des losanges, suivant le montage expérimental utilisé. Il sera donc impossible d'obtenir des motifs de tailles et formes modulables sur une même surface.

2.2.2.2 Structuration par fonctionnalisation de la surface

Des travaux d'une équipe américaine [Ryu 2005] ont montré qu'il était possible d'obtenir une structuration en utilisant l'enchevêtrement d'un film d'un mélange de copolymères pour contrôler et modifier les interactions de surfaces et d'interfaces. Cette technique permet en changeant la composition du mélange de copolymères de modifier l'énergie de surface ou les caractéristiques de la surface. Le mélange de copolymères consiste en un dosage 56/2/42 de styrène (S), de benzocyclobutène (BCB) et de méthyl-méthacrylate (MMA). La solution est enduite par rotation sur un wafer, puis la température est augmentée à 200°C ou 250°C sous une atmosphère d'azote (bien au-dessus de la température de transition vitreuse du PS (100°C) et du PMMA (110°C)) afin d'activer la réaction de polymérisation (Figure 24(a)). Le film est ensuite rincé avec du toluène pour enlever les molécules qui ne participent pas au réseau. L'épaisseur finale du film mesure 10.4nm.

Pour montrer l'efficacité de ce film sur le contrôle de l'énergie de surface, les auteurs ont enduit deux substrats, un de silicium et l'autre d'or, avec le mélange de polymères. La

mesure de l'angle de contact pour une goutte d'eau adsorbée à la surface donne la même valeur (76.2°) [Figure 24, (b) A et B], alors que l'angle de contact pour une goutte d'eau sur une surface de SiO_2 est de 17.4° et de 63.4° pour une surface d'or [Figure 24, (b) C et D respectivement]. L'énergie de surface des surfaces hydrophobe (or) et hydrophile (SiO_2) est donc modifiée, et devient identique malgré la différence de substrat.

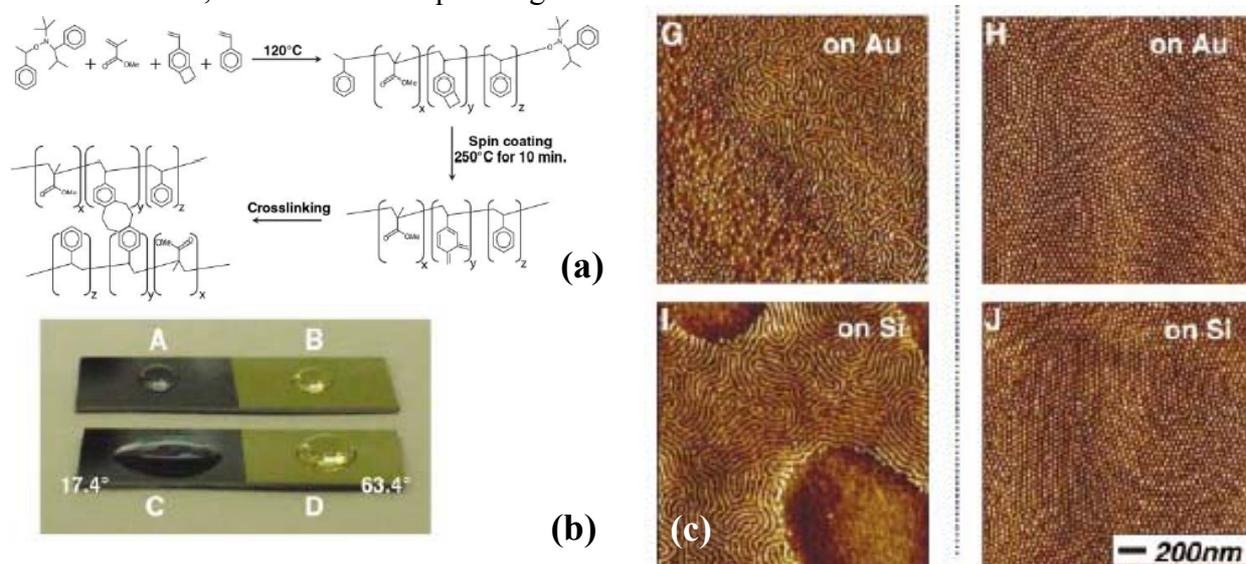


Figure 24 : (a) Réaction de polymérisation du mélange de P(S-r-BCB-r-MMA) ; (b) Gouttes d'eau sur des substrats de Si (A) et d'or (B) recouvert d'un film de 7nm de P(S-r-BCB-r-MMA) et sur Si (C) et Au (D) nu ; (c) motifs obtenus sur surfaces d'or (G et H) et de silicium (I et J), pour un copolymère P(S-b-MMA) de 33nm (G et I) et P(S-r-BCB-r-MMA) de 7nm (H et J)

Le mélange de copolymères polystyrène-poly(méthyl méthacrylate) (PS-b-PMMA) préparé par polymérisation anionique s'organise en volume en un réseau hexagonal de micro-domaines cylindriques de PMMA dans une matrice de PS avec un paramètre de maille de 34.1nm. La possibilité de contrôler l'orientation de ces micro-domaines est possible en jouant sur la nature du copolymère initial.

Pour obtenir le (PS-b-PMMA) sur des surfaces nues d'or et de Si (Figure 24, (c)), deux mélanges de copolymères ont été utilisés : Un film de copolymère de P(S-b-MMA) de 33nm d'épaisseur (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, (c) respectivement G et I et un film de P(S-r-BCB-r-MMA) de 7nm d'épaisseur (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, (c) respectivement H et J). Dans le cas de l'enduction directe du copolymère de P(S-b-MMA), on observe que le contrôle de l'orientation des micro-domaines perpendiculairement à la surface est relatif sur or, mais qu'il est inexistant sur Si où tous les domaines sont parallèles à la surface, révélant une démixtion entre le PS et le PMMA. Au contraire, les surfaces enduites de P(S-r-BCB-r-MMA) produisent des films de P(S-b-MMA) avec des micro-domaines cylindriques orientés perpendiculairement à la surface pour les deux types de matériaux. En utilisant des mélanges de copolymères particuliers, il est donc possible d'obtenir des films de polymères nanostructurés après réticulation, utilisables pour la préparation de surfaces nanostructurées semiconductrices et métalliques. Cependant, l'organisation des motifs n'est pas régulière, modulable, et leur localisation est impossible.

2.2.2.3 Structuration par Anodisation d'une couche d' Al_2O_3

La formation de membranes d'alumine par anodisation de l'aluminium, est un procédé connu depuis longtemps. Aujourd'hui beaucoup de travaux sont à nouveau développés sur

cette technique, qui permet d'obtenir des réseaux de pores nanométriques en grande densité, dont on peut contrôler les paramètres structuraux (Figure 25 (a) et (b)).

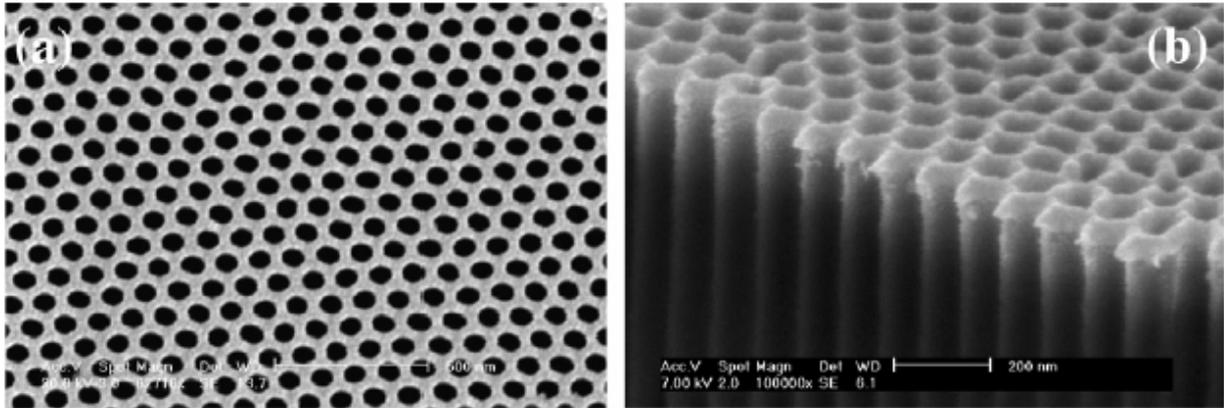


Figure 25: Vue de dessus (a) et vue en coupe (b) d'une membrane optimisée de pores d'un diamètre respectivement de 65nm et 105nm. [Lei 2007]

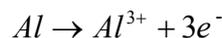
La membrane anodisée est structurée en un réseau de cellules hexagonales, chacune contenant un pore cylindrique en son centre, perpendiculaire à la surface de l'alumine. Les pores s'étendent vers le bas jusqu'à une couche résiduelle d'alumine entre le fond du pore et l'alumine. Cette couche résiduelle non poreuse a une forme hémisphérique et son épaisseur est deux fois moins importante que celle de l'enveloppe le long du pore. Le diamètre du pore varie entre le tiers et la moitié de la taille de la cellule. Il est possible d'utiliser une solution acide sélective pour attaquer l'enveloppe du pore et augmenter sa taille à l'intérieur de la cellule.

Un des plus importants avantages de l'anodisation de membranes est de pouvoir faire varier le diamètre des pores en modifiant les conditions expérimentales. Il est proportionnel à la tension d'anodisation et peut être ajusté pour obtenir des tailles allant de 10nm à 200nm (correspondant à des tailles de cellules dans la gamme 25-420nm). On peut utiliser trois sortes d'acides pour anodiser les membranes d'alumine, l'acide sulfurique pour les plus petits pores (10-30nm), l'acide oxalique pour les moyens (30-80nm) et l'acide phosphorique pour les plus grands (supérieurs à 100nm). Cependant il est difficile d'obtenir un réseau régulier de pores de grands diamètres, l'arrangement reste imparfait, et une distribution en taille apparaît.

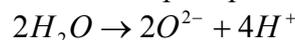
2.2.2.3.1 Principe de l'anodisation

La réaction chimique permet d'obtenir la formation de pores par anodisation de membranes d'Aluminium (Figure 26).

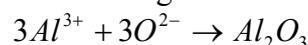
(1) L'ion Al^{3+} se forme à l'interface métal/oxyde et se répand dans la couche d'oxyde près de l'interface oxyde/métal.



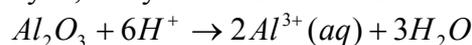
(2) L'électrolyse de l'eau se produit au fond du pore près de l'interface électrolyte/oxyde.



(3) Grâce au champ électrique, l'ion O^{2-} migre de l'interface électrolyte/métal vers l'interface oxyde/métal à travers la couche de métal et réagit avec l'ion Al^{3+} pour former Al_2O_3



(4) A l'interface électrolyte/oxyde, l'oxyde se dissout sous un champ électrique



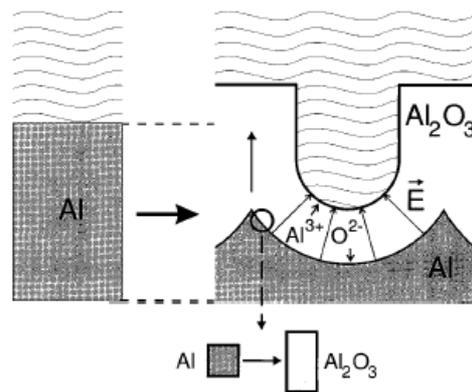


Figure 26: Principe de l'anodisation d'alumine [Jessensky 1998]

Dans le procédé d'anodisation, un équilibre existe dans la réaction entre la dissolution de l'oxyde induite par le champ électrique à l'interface électrolyte/oxyde et la formation d'oxyde à l'interface oxyde/métal. Cet équilibre est crucial, il permet de conserver une épaisseur résiduelle d'oxyde constante durant la totalité du procédé, et donc de propager le pore dans l'Al.

2.2.2.3.2 Formation, organisation du réseau

La formation d'un réseau ordonné de pores hexagonaux est un procédé d'auto-organisation durant l'anodisation de l'Al. Il a été suggéré que la formation hexagonale et ordonnée du réseau résulte de la présence d'une force répulsive entre pores voisins à l'interface métal/oxyde [Jessensky 1998]. Au début de l'anodisation les pores sont nucléés dans des positions aléatoires sur la surface de la couche d'Al. L'homogénéité de la taille des pores et de leur arrangement spatial s'améliore avec la durée de l'anodisation.

Toutefois opérer l'anodisation en une seule étape avec une durée relativement longue résulte en la formation de pores désordonnés vers le haut de la couche et de pores réguliers en bas de la couche. Pour améliorer ce résultat, Masuda et Satoh [Masuda 1996] ont proposé de procéder en deux étapes. Après une première anodisation de longue durée, la partie supérieure de la couche d'Al contenant des pores désordonnés est enlevée, ce qui permet de révéler la partie inférieure des pores ordonnés et réguliers. Puis une seconde anodisation est effectuée sur la surface structurée de la couche d'Al, dont le relief issu de la première anodisation définit les sites de croissance des pores dans l'alumine. Une membrane d'alumine composée d'un réseau régulier de pores est ainsi obtenue (Figure 27).

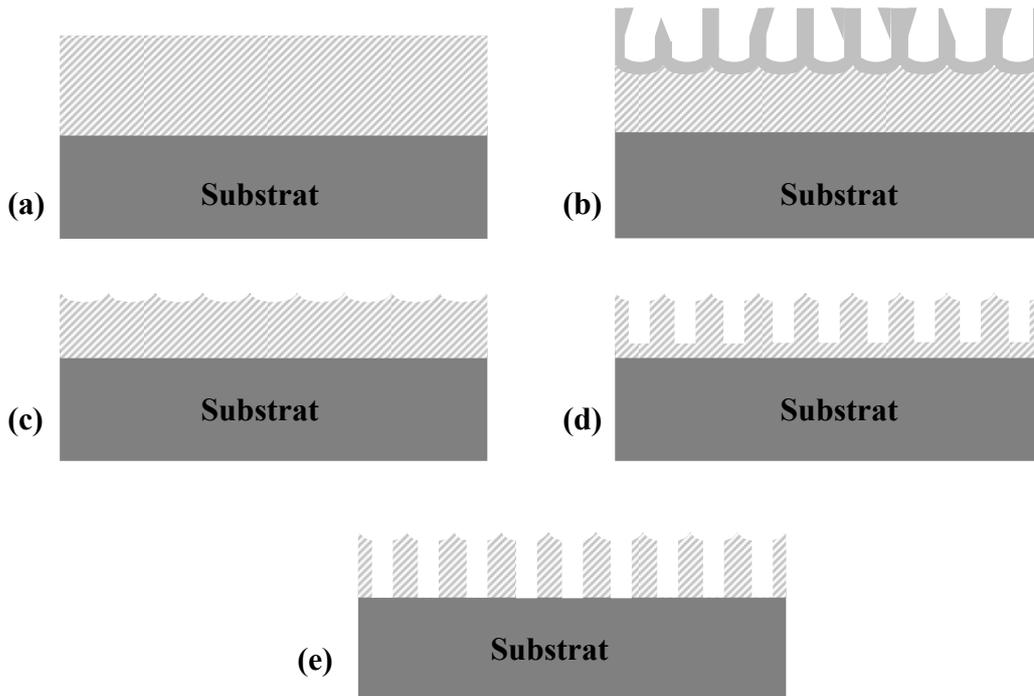


Figure 27: Fabrication du masque en deux étapes d'anodisation, (a) couche initiale d'aluminium, (b) motif obtenu après la première anodisation, (c) rinçage de l'alumine pour ne conserver que l'aluminium structuré, (d) seconde anodisation, (e) attaque de l'épaisseur résiduelle au fond des pores [Masuda 1996].

2.2.2.3.3 Résultats obtenus à l'Université Nationale de Chonnan

Une collaboration a été montée récemment entre le LAAS et l'Université Nationale de Chonnan (CNU) en Corée du Sud. Nous avons reçu durant les trois premiers mois de 2008 un doctorant coréen, Kwangmin Song, dont le sujet de thèse est la mise au point de l'anodisation de l'aluminium sur GaAs. Les conditions d'anodisation utilisées à l'Université Nationale de Chonnan (CNU), sont les suivantes :

L'échantillon consiste en un substrat de GaAs recouvert d'une couche de SiO_2 de 50nm déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), puis d'un dépôt d'Aluminium réalisé à l'aide d'un évaporateur thermique (Figure 28 a). L'anodisation de la couche d'alumine est obtenue par une immersion dans une solution d'acide oxalique avec une tension de 50V à une température de 10°C (b). Le procédé nécessite deux étapes d'anodisation pour produire un réseau hexagonal de pores. Après la première anodisation, l'oxyde d'aluminium anodisé (AAO) est attaqué sélectivement par un bain chimique de $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{CrO}_4$ à température ambiante (c).

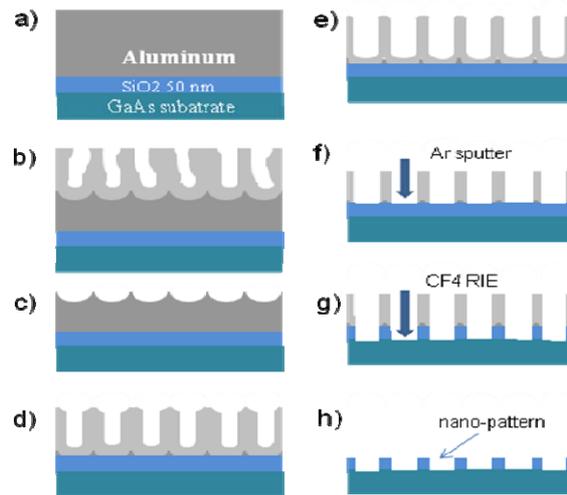


Figure 28: Schéma représentant les différentes étapes de la structuration de l'échantillon, échantillon de départ (a), première anodisation (b), (c), deuxième anodisation (d), homogénéisation des pores dans l'alumine (e), élimination du résidu d'alumine au fond des pores par pulvérisation d'Argon (f), transfert des pores à la couche de SiO₂ par une gravure RIE avec un gaz CF₄ (g), et enfin élimination finale de l'alumine restante (h).

La seconde anodisation est réalisée immédiatement après l'étape d'attaque chimique, les paramètres d'anodisation restent les mêmes que ceux de la première (d). L'échantillon est immergé dans une solution diluée d'H₃PO₄, ce qui permet d'obtenir des pores d'un diamètre de 85nm de diamètre pour une profondeur de 300nm (e). Le résidu d'alumine entre le fond des pores et la couche de SiO₂ est alors éliminé par bombardement d'Argon (f). Les pores sont transférés à la couche de SiO₂ par une gravure RIE avec un gaz de CF₄. L'oxyde d'alumine est enfin éliminé par une immersion de l'échantillon dans une solution à fort pourcentage d'H₃PO₄. La Figure 29 montre les motifs réalisés dans la couche de SiO₂ sur GaAs après élimination de l'Al₂O₃. La taille moyenne du motif obtenu consiste en des pores de 85nm de diamètre à un pas de 120nm. On note qu'il existe une dispersion en taille des pores sur la surface dans le cas de l'échantillon réalisé. La régularité du réseau de pores transféré dans la couche de SiO₂ doit encore être beaucoup améliorée. Cette structuration est observée sur toute la surface de l'échantillon traité, dans ce cas de l'ordre de quelques cm². C'est là que réside l'intérêt principal de cette technique qui est de pouvoir obtenir aisément une nano-structuration dense sur la totalité de la surface en une seule étape. Comme la technique précédente, ce peut être également un de ses inconvénients.

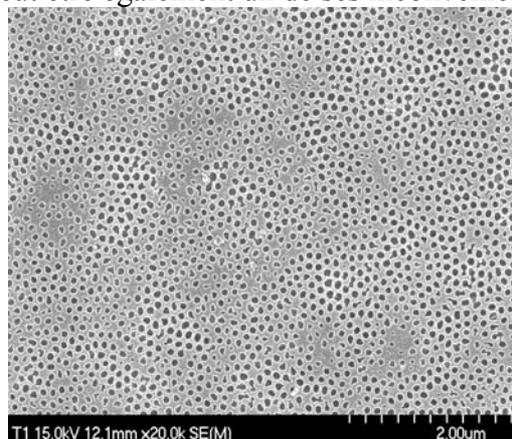


Figure 29: Images MEB du réseau de pores de 85nm à un pas de 120nm transféré dans la couche de SiO₂ de 50nm d'épaisseur.

Sur ces surfaces, nous avons mis au point au LAAS le transfert des motifs dans le GaAs dans le cadre du stage de Kwangmin Song. Pour cela, nous avons exploité les résultats que j'ai démontrés sur la préparation de surface par plasma micro-onde avec les gaz O_2 et O_2SF_6 . Nous détaillerons en fin du chapitre suivant le principe et le détail des étapes appliquées, qui sont décrites sur la Figure 30, qui nous ont permis de transférer les pores de la couche de SiO_2 au substrat de GaAs, et d'aboutir à une surface de GaAs nanostructurée après élimination du SiO_2 (voir Figure 31). L'intérêt de cette méthode de transfert est de conserver une excellente maîtrise de l'épaisseur attaquée.

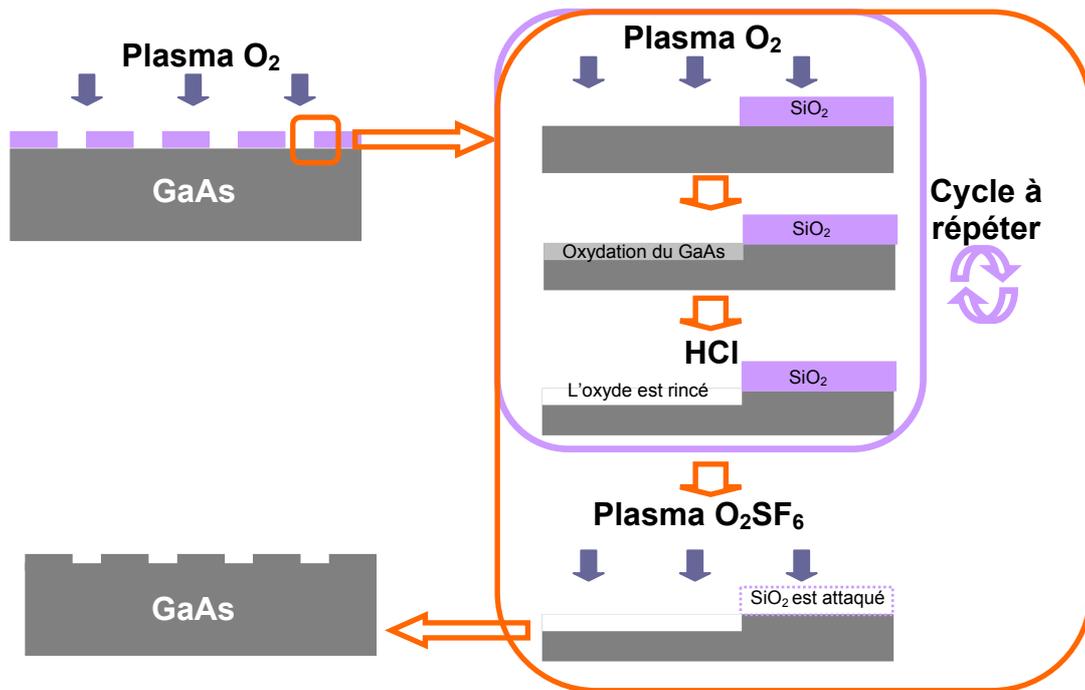


Figure 30: Schéma de principe des étapes subies par l'échantillon, on fait subir à l'échantillon un plasma O_2 pour oxyder les surfaces ouvertes dans le masque de SiO_2 , ensuite on élimine l'oxyde formé par une immersion de l'échantillon dans un bain d'acide chlorhydrique, on peut répéter plusieurs fois ces deux étapes en fonction de l'épaisseur de transfert souhaitée, et enfin on élimine le masque de SiO_2 par un plasma O_2SF_6 .

Cette technique ouvre la possibilité de réaliser des surfaces de GaAs nanostructurées avec des motifs en grande densité. Compte tenu du fait que cette préparation d'échantillons vient d'être réalisée récemment, nous n'avons pu en tirer profit pour démontrer son apport pour la reprise d'épitaxie dans le cadre de ma thèse. Toutefois, grâce à nos travaux, cette technique est maintenant disponible dans l'équipe, qui compte en tirer parti pour étudier la faisabilité de boîtes quantiques en haute densité sur ces surfaces nanostructurées.

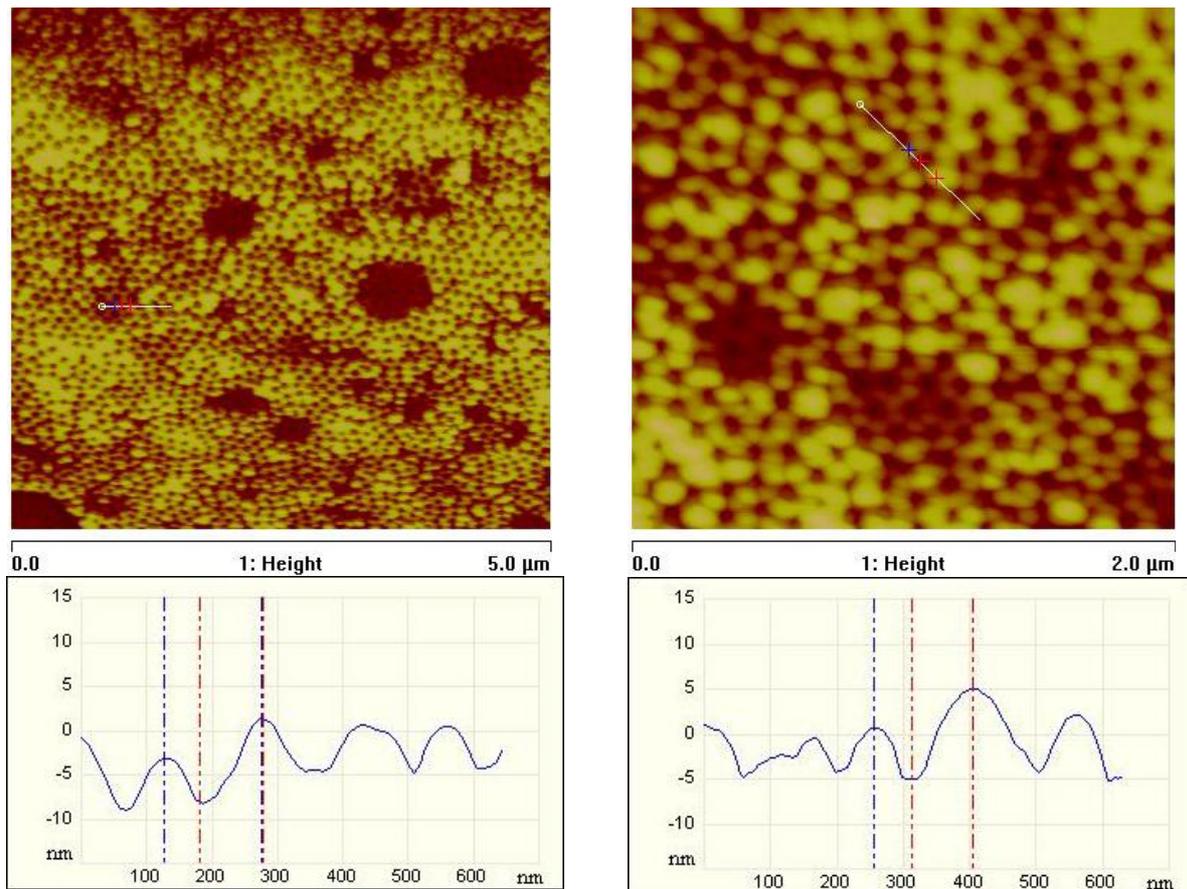


Figure 31 : Images AFM du motif transféré dans le GaAs par 3 cycles d'oxydation par plasma O_2 et désoxydation par HCl puis rinçage du SiO_2 par plasma O_2SF_6

2.2.3 Techniques collectives : les lithographies douces

2.2.3.1 Impression par microcontact (microcontact printing)

L'impression par microcontact reprend le principe de l'imprimerie de Guttenberg. Elle a été développée par Whitesides et al [Kumar 1993] et a ouvert un nouveau champ de lithographie : la lithographie douce (soft lithography). L'impression par microcontact consiste en un dépôt simultané d'une substance en plusieurs endroits d'un substrat. On utilise un timbre (ou moule) en élastomère souple sur lequel se trouve un relief représentant le motif que l'on souhaite imprimer sur la surface. On trempe ce timbre dans une encre pour l'enduire de la substance à déposer, puis on vient presser le timbre contre le substrat, l'encre crée des liaisons covalentes avec le substrat via un traitement préalable du substrat. Et enfin on retire le timbre, les surfaces ayant été en contact avec les zones en relief du timbre se retrouvant encrées (Figure 32).

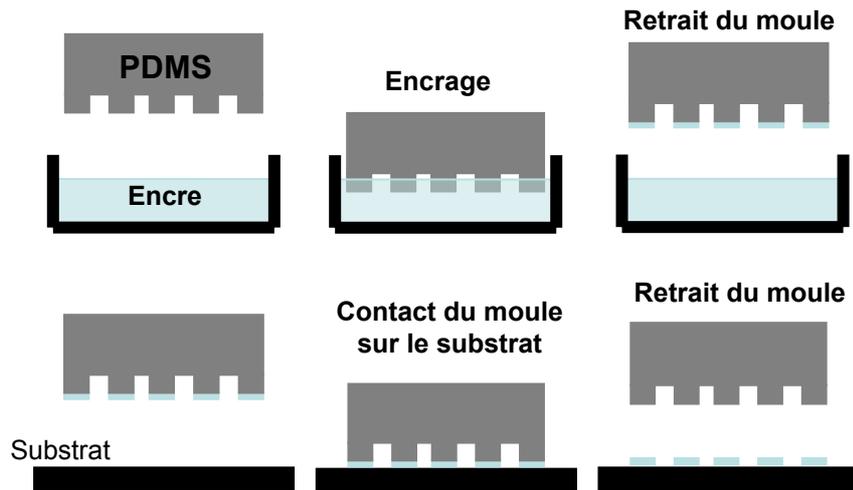


Figure 32: Principe de l'impression par microcontact

L'intérêt de l'utilisation d'un élastomère réside dans sa capacité à se déformer même en présence de rugosité ou courbure de l'échantillon, et ainsi permettre que la totalité de la surface du timbre soit en contact avec le substrat. Il est possible de couvrir de très grandes surfaces par cette méthode, la seule limite provenant de la fabrication du timbre. Sa fabrication nécessite l'utilisation d'une autre technique de lithographie, généralement la lithographie électronique, pour dessiner les motifs sur un substrat, généralement en silicium. On transfère les motifs du silicium sur le timbre par l'intermédiaire d'un mélange liquide de prépolymères qu'une exposition aux UV ou une augmentation de la température permet de réticuler. Enfin on retire le moule, ce qui permet d'obtenir un timbre souple en polymère avec le motif complémentaire du moule en Si. Le polymère le plus utilisé pour la fabrication des timbres est le PDMS (Polydiméthylsiloxane).

Cette technique est utilisée au LAAS en vue de déposer localement des structures volumineuses de dendrimères [Thibault 2006]. L'impression par micro contact a aussi permis de déposer sur le substrat des matériaux solides, tels qu'un film d'or [Jeon 2004]

2.2.3.2 Structuration par Nano-impression

Cette technique de lithographie douce a été mise en œuvre par Chou et al [Chou 1995] [Chou 1996]. La nano-impression réalise le report de motifs d'un moule par leur impression dans une résine déposée sur un substrat. Elle nécessite donc également d'être associée à une autre technique de lithographie, généralement la lithographie par faisceau électronique, permettant la fabrication du moule initial.

2.2.3.2.1 Principe de la lithographie par nanoimpression (NIL)

L'étape préalable consiste donc en la fabrication d'un moule, dont les motifs sont les complémentaires des motifs visés. Afin de s'assurer que la résine n'adhérera pas au moule pendant l'étape de démoulage de la nano-impression, le moule est traité pour que sa surface soit hydrophobe (paragraphe 3.1.3). Ce traitement est généralement effectué environ toutes les 30 nano-impressions.

Remarquons que le moule ne pourra être utilisé que pour un nombre limité de nano-impressions (<100). Aussi, pour éviter une utilisation trop fréquente du masqueur électronique (EBL) pour sa fabrication, un moule initial peut être fabriqué par cette technique (EBL), qui sera ensuite utilisé pour la réalisation par nano-impression des moules

de nanoimpression. Le moule EBL initial aura alors la même géométrie que les motifs visés dans le semiconducteur, puisqu'elle sera inversée dans les moules de nano-impression.

Les étapes de fabrication sont les suivantes (voir Figure 33) :

Etape (1) : enduction du substrat de résine liquide.

Etape (2) : pressage du moule sur la résine pour la mettre en forme. Deux types de résine peuvent être utilisés : les résines UV qui polymérisent lorsqu'elles sont exposées aux rayons UV ou les résines thermiques qui nécessitent un recuit pour polymériser.

Etape (3) : démoulage. Grâce au traitement hydrophobe du moule, la résine ne se décollera pas du substrat.

Etape (4) : Transfert des motifs que l'on a obtenus dans la résine dans le substrat, par gravure sèche ou humide.

Etape (5) : étape finale qui consiste à éliminer les résidus de polymère de la surface semiconductrice nano-structurée.

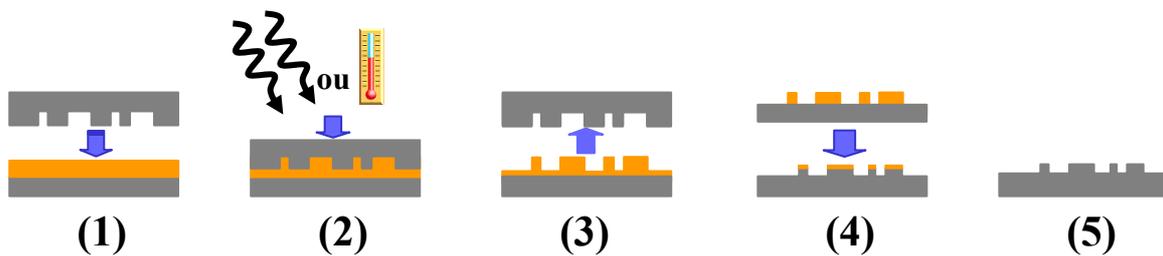


Figure 33: Principe de la nanoimpression, en 5 étapes : impression (1), réticulation (2), démoulage (3), transfert (4), et résultat final (5).

2.2.3.2.2 Historique des principaux progrès en NIL

La première démonstration de cette technique a été effectuée par Chou et al en 1995 [Chou 1995] [Chou 1996]. En 1996, la même équipe réussit à diminuer à 6nm la taille des motifs obtenus dans du Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [Chou 1997]. Une démonstration de dispositifs optiques basés sur des polymères est réalisée en 1998 [Wang 1999]. Une précision d'alignement de 1 μ m est obtenue en utilisant un équipement disponible dans le commerce [Lebib 1999]. Un polariseur de guide d'onde large bande avec une période de 190nm est réalisé en 1999 par Wang et al [Wang 1999B]. La réalisation de motifs nano-imprimés sur une surface de 6 pouces est faite en 2000 [Heidari 2000]. La faisabilité de réaliser plusieurs nano-impressions successives à partir d'un même moule selon la méthode du *step and stamp* (ou *step and repeat*) est démontrée en utilisant un équipement commercial de flip-chip [Haitainen 2000]. Des polymères spécialement développés pour la nano-impression sont commercialisés en 2000 [Pfeiffer 1999]. La réplique de moules à bas coût en utilisant la nano-impression est aussi obtenue [Shulz 2000]. Mäkela et al [Makela 2001] ont montré que la conductivité électrique de polymères conducteurs moulés par nano-impression n'était pas détériorée. Le premier dispositif de micro-fluidique réalisé par nanoimpression est rapporté par Studer et al [Studer 2002]. L'intérêt de réaliser un traitement anti-adhésif du moule pour l'obtention de motifs inférieurs à 100nm est publié en 2002 [Beck 2002]. Une nouvelle approche fait son apparition en 2003, la lithographie de nanoimpression assistée par laser (LAN). Cette technique permet des réticulations ultrarapides, inférieures à 500ns [Xia 2003]. Des lignes de 5nm de largeur à un pas de 14nm sont obtenues dans un polymère en 2004 [Chou 2004].

2.3 Structuration par Nano-impression au LAAS

2.3.1 Choix opérés

2.3.1.1 Structuration recherchée

La structuration de la surface à l'échelle nanométrique doit nous permettre de diriger la croissance de boîtes quantiques par un choix judicieux des dimensions (taille, pas des motifs) de la structuration. Au départ, nous avons considéré que la réalisation de mésas d'environ 100nm de côté à un pas de 200nm devait convenir pour diriger l'organisation des boîtes quantiques, comme nous en avons discuté dans le chapitre introductif. Par la suite, nous nous sommes focalisés sur la réalisation de rubans qui permettent de décorrélérer l'influence de l'anisotropie de la surface de GaAs sur les mécanismes de croissance.

2.3.1.2 Choix du polymère

Le choix du polymère a été effectué par Benoit Viallet, Pascal Gallo et Emmanuelle Daran lors du développement de cette technique au LAAS [Viallet 2004]. Leurs critères de choix ont été d'avoir une viscosité très faible des prépolymères pour faciliter la mise en forme du polymère dans le motif, d'obtenir une durée et une température de réticulation les plus faibles possibles, ainsi qu'un polymère réticulé suffisamment rigide pour ne pas se déformer lors du démoulage. Le polymère doit également avoir une adhésion correcte sur les substrats (dans notre cas le GaAs), et, surtout, il doit pouvoir être dissous et attaqué par une solution organique ou aqueuse pour être intégré dans le procédé technologique qui prépare la surface à la reprise d'épitaxie.

Des essais avec des polymères commerciaux ne donnant pas de résultats satisfaisants, une résine originale a été développée. Le choix s'est porté sur un mélange de deux prépolymères, une époxy (1,3 Bis (3-glycidyloxypropyl) tétraméthylsiloxane) et une amine (1,3 Bis (aminométhyl) cyclohexane) (voir Figure 34). L'utilisation d'un mélange de prépolymères permet de tirer parti des propriétés des deux espèces. L'amine du fait de la présence de cyclohexane dans sa composition possède des liaisons rigides, alors que l'époxy est un oligomère qui est beaucoup plus souple. La souplesse du polymère final peut donc être adaptée.

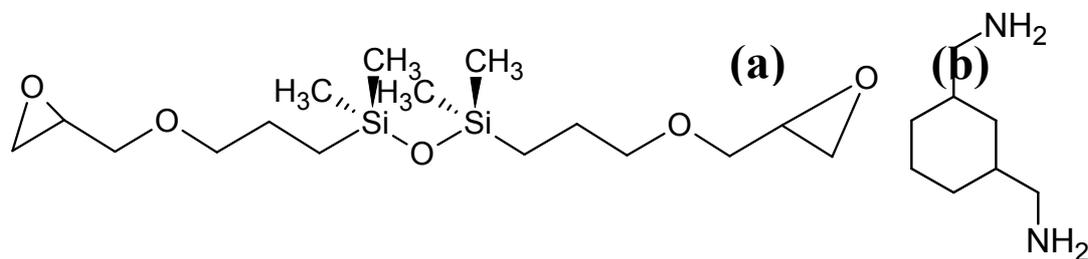


Figure 34: Formule semi développée des prépolymères utilisés: (a) 1,3 Bis (3-glycidyloxypropyl) tétraméthylsiloxane, (b) 1,3 Bis (aminométhyl) cyclohexane

Le principe de la polymérisation du complexe époxy-amine est présenté par la Figure 35. Le cycle oxyrane s'ouvre, un hydrogène passe de l'amine à l'oxygène pour former une fonction alcool en même temps que la formation de la liaison entre l'azote et le carbone libéré. [Viallet 2004]

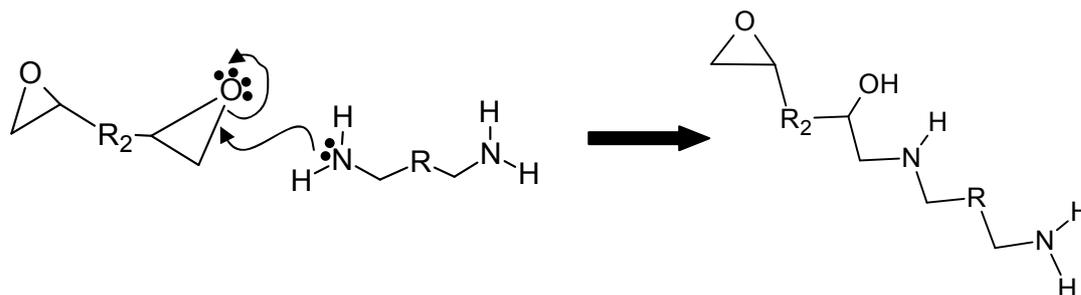


Figure 35: Principe de la réaction entre l'amine et l'époxy

Cette réaction étendue à l'ensemble du mélange permet de former un réseau en trois dimensions de polymères (Figure 36). Le mélange de prépolymères est réalisé pour être stœchiométrique du point de vue du nombre de fonctions : on a deux fonctions époxy pour une fonction amine, ainsi la solution préparée contient 1g d'époxy pour 0.19g d'amine. Le matériau formé doit sa tenue à la force des liaisons formées entre les époxys et les amines, mais aussi à l'enchevêtrement des chaînes les unes sur les autres qui augmente d'autant la densité de la résine.

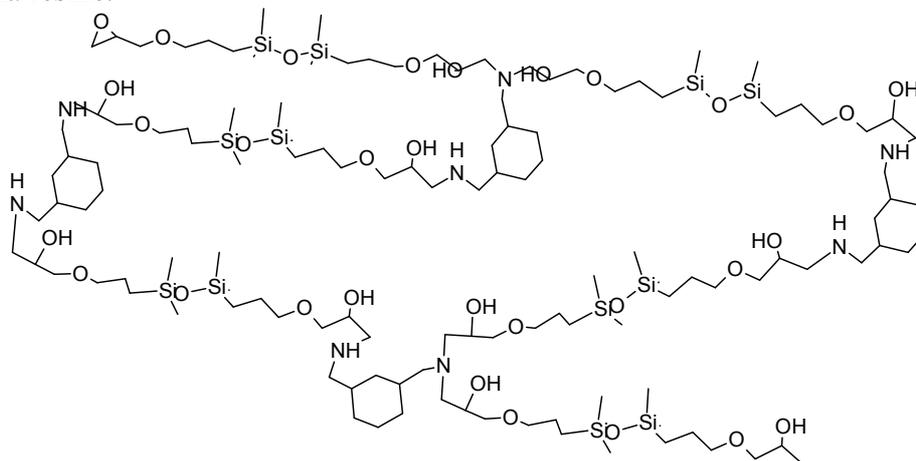


Figure 36: Visualisation du réseau formé lors de la polymérisation des 2 prépolymères, il faut considérer qu'en plus de la liaison entre les polymères vient s'ajouter l'enchevêtrement des chaînes de plusieurs sous-réseaux.

2.3.1.3 Traitement hydrophobe du moule

Le traitement hydrophobe du moule permet de faciliter le démoulage après la réticulation de la résine et d'interdire l'adhésion du polymère sur le moule qui pourrait détériorer le motif. Il est effectué en plongeant le moule de silicium, dont la surface a préalablement été nettoyée, dans un bain d'octadécyltrichlorosilane (OTS) dilué dans du trichloréthylène (1%). La molécule d'OTS se greffe à la surface du silicium par la formation d'une liaison covalente entre la tête réactive de la chaîne aliphatique de la molécule et la surface.

Le greffage de la molécule d'OTS sur une surface de silicium a été expliqué par Zhao et al [Zhao 1996]. Il consiste d'abord en l'adsorption d'un film d'eau à la surface du substrat de Si, puis en l'adsorption physique d'une monocouche de monomères. Une hydrolyse des groupements SiCl_3 forme ensuite des groupements $\text{Si}(\text{OH})_3$. Enfin une réaction chimique permet la formation de liaisons Si-O-Si entre les brins d'OTS et la surface, mais aussi entre

les brins eux-mêmes. La Figure 38 permet de visualiser l'organisation des chaînes à la surface du moule.

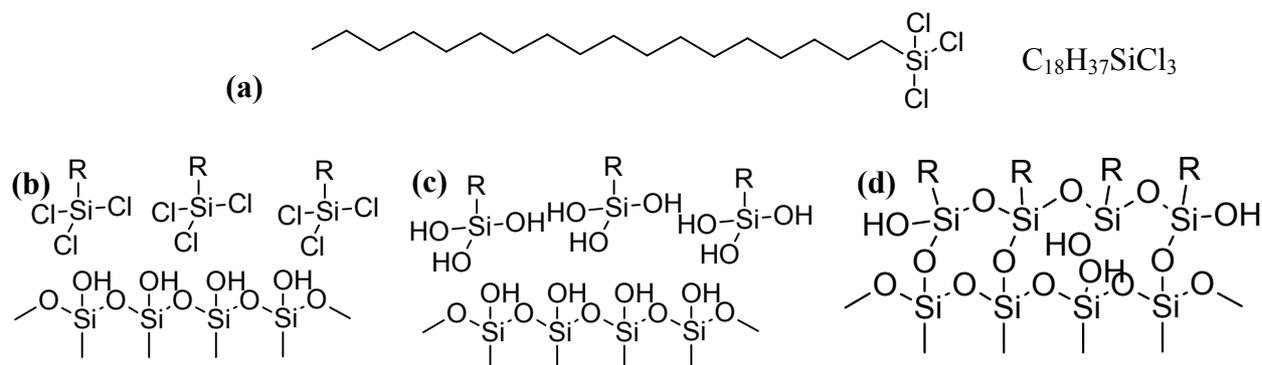


Figure 37 : (a) formule semi développée de la molécule d'OTS, (b) adsorption des chaînes d'OTS à la surface du Si oxydé, (c) hydrolyse de la tête réactive de l'OTS, (d) création des liaisons siloxanes (Si-O-Si)

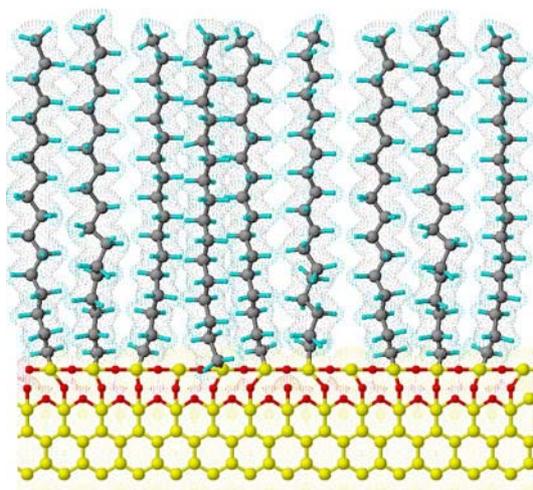


Figure 38: Représentation de l'encombrement stérique des molécules d'OTS. [Gallo 2006]

On vérifie la qualité du traitement en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface. L'hydrophobie de la surface sera d'autant plus grande que la goutte d'eau ne mouillera pas et donc que l'angle de contact sera grand. Typiquement un angle mesuré à 105° pour un traitement permet d'obtenir la propriété souhaitée.

2.3.1.4 Exemples de mauvais traitement du moule

Le traitement OTS du moule peut être inhomogène. Des zones sur la surface nanostructurée du moule ne sont alors pas hydrophobes. Cela se traduit par un arrachement de la résine imprimée lors du démoulage. Ce même effet est observé lorsque le moule a été utilisé un grand nombre de fois (> 30 utilisations). Lors des différents démoulages, des brins d'OTS sont arrachés de la surface ce qui conduit à une hydrophobie moyenne de la surface plus faible, et donc à une adhésion croissante du polymère au moule au fur et à mesure de son utilisation.

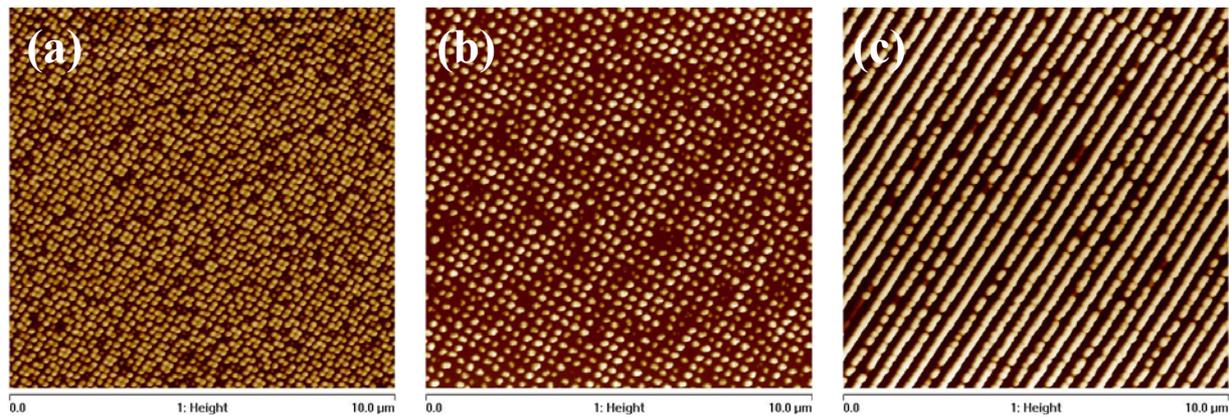


Figure 39 : Images AFM de champs de plots (a) et (b) et de lignes (c) qui ont été abimés lors du démoulage.

Les trois images AFM de la Figure 39 illustrent ce phénomène. Les motifs obtenus dans la résine ne sont pas réguliers.

Une solution a été apportée dans le cadre de la thèse de Pascal Gallo. Elle consiste en un traitement de la surface du substrat de GaAs par un promoteur d'adhérence, celui-ci augmente l'adhésion entre la résine et le substrat et élimine complètement les possibilités d'arracher le motif lors du démoulage [Gallo 2005].

2.3.1.5 Fond de motif

Un paramètre important lorsqu'on utilise la nanoimpression pour structurer la surface est de mettre en forme la résine en laissant une épaisseur minimale de résine entre le fond du motif et la surface, couche résiduelle dénommée « fond de motif ». En effet une épaisseur trop importante du fond de motif empêcherait de transférer le motif dans le substrat par une attaque chimique, ne laissant plus qu'un transfert par voie sèche comme ultime recours. Dans notre cas, ce problème a été limité par l'utilisation de prépolymères très fluides.

Ce problème peut aussi intervenir suite à une pollution du substrat ou du moule. En effet un amas de contaminants peut empêcher de planariser le contact entre le substrat et le moule, et créer localement un monticule de résine. Ce problème peut être contourné par l'utilisation d'un moule souple en PDMS [Choi 2004], cependant l'utilisation de ce type de moule peut engendrer une modification des dimensions du motif par la déformation du moule sous une pression importante, exercé pour mettre en forme la résine [Bender 2004]. Le moule se déforme à l'endroit du contaminant tout en maintenant le contact avec les zones périphériques. Il peut aussi se produire une démixtion de la résine, c'est-à-dire une séparation des deux liquides de prépolymères [Puri 1994]. Dans notre cas, nous prenons soin de maintenir l'environnement de la presse le plus propre possible afin de limiter les possibilités de dépôt sur la surface de particules. Nous avons toutefois rencontré fréquemment ce type de problème.

2.3.1.6 Résultats de nanoimpression obtenus

L'obtention de motifs dans la résine est relativement facile, car l'on n'a pas besoin de tenir compte de l'épaisseur du fond de motif à la fin de l'impression. De ce fait, des résolutions extrêmes de l'ordre de 5nm ont été obtenus dans la résine [Chou 2004].

La difficulté de diminuer la résolution de la nanoimpression réside dans le couple polymère - fabrication du moule : soit la fabrication du moule va limiter la résolution, soit le polymère ne pourra mouler correctement le motif dans le moule. Au LAAS les moules sont

fabriqués par lithographie électronique, la résolution minimale que peut atteindre cette technique pour la fabrication de trous se situe aux alentours de 30nm, du fait des effets de proximité dans la résine lors de l'écriture du motif.

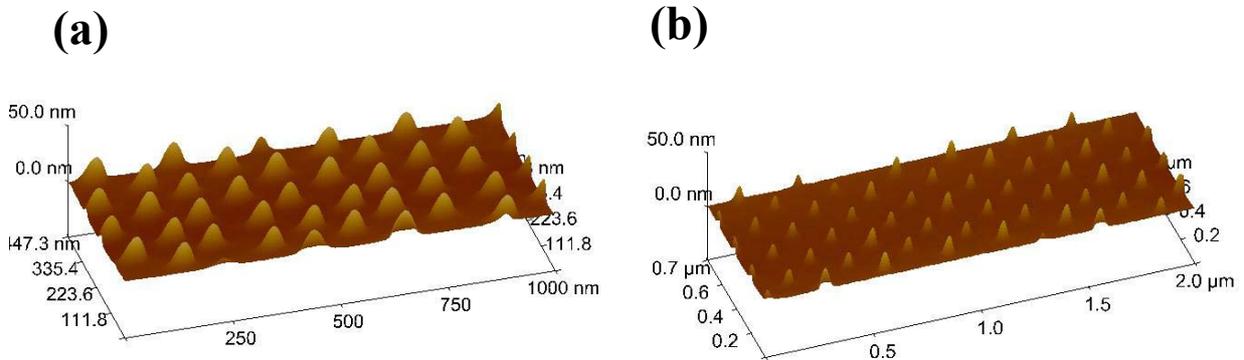


Figure 40: Plots obtenus dans le polymère, champs de plots de 40nm de diamètre, 30nm de hauteur à un pas de 100nm (a), champs de plots de 50nm de diamètre, 30 nm de hauteur à un pas de 250nm (b)

A cette dimension de trous, le polymère peut encore mouler le motif, comme le confirment les images de la Figure 40, même si le rapport surface/volume augmente. Ce rapport est le facteur limitant pour la mise en forme de la résine à ces dimensions. On note en effet que les plots obtenus ont une forme arrondie qui ne correspond pas à celle des motifs du masque, dont les flancs étaient verticaux. De plus, nous ne sommes pas parvenus à transférer ces motifs dans GaAs, car un fond de motif était présent et n'a pu être éliminé sans détériorer le motif

2.4 Transfert du motif dans le substrat

Lorsque le motif n'est pas inscrit directement dans le substrat et que l'on doit passer par une couche intermédiaire pour transmettre le motif au substrat, le choix de la méthode de transfert prend toute son importance. Deux voies principales s'offrent à nous, la première est la gravure humide, son intérêt réside dans la douceur de la gravure, on ne crée pas de défauts avec une gravure chimique, cependant un transfert humide implique généralement une isotropie de la gravure, donc une perte de résolution latérale lors du transfert dans l'épaisseur de l'échantillon. La seconde possibilité est incarnée par une gravure sèche, c'est-à-dire une gravure par collisions, l'intérêt de cette approche réside dans la totale anisotropie de la gravure et donc la conservation des dimensions latérales du motif lors de son transfert du masque à l'échantillon. Cependant lors de la gravure une partie des particules servant à graver le substrat va s'implanter dans le cristal sous la zone gravée, et donc induire des défauts dans le cristal ce qui est délétère aux propriétés électrique et optique de cette zone. Une troisième approche s'est développée, elle consiste en l'utilisation d'un plasma pour graver le substrat, en effet avec un choix adéquat du gaz ionisé, on peut introduire une composante chimique lors de la gravure et ainsi avoir la possibilité de jongler entre des gravures plutôt physique et un peu moins chimique ou vice versa, et ainsi espérer combiner les qualités de chacune en fonction de l'objectif que l'on souhaite atteindre.

2.4.1 Voie humide

Des solutions acides ont souvent été utilisées pour réaliser des motifs dans les substrats de GaAs. Trois principales sont signalées dans la littérature. Il s'agit de solutions d'attaque à base d'acide phosphorique [Lee 2001], d'acide sulfurique [Iida 1971] et d'acide fluorhydrique [Takebe 1993].

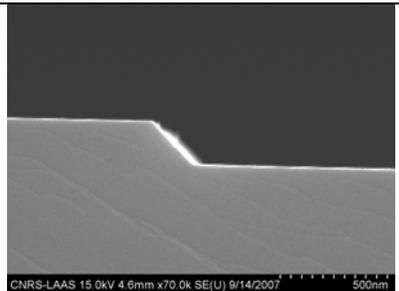
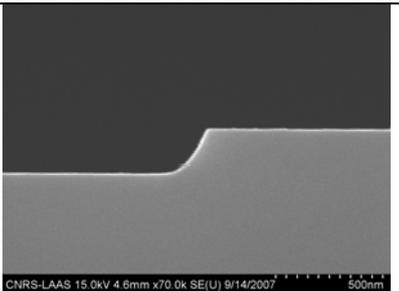
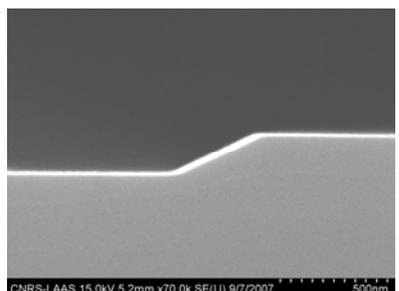
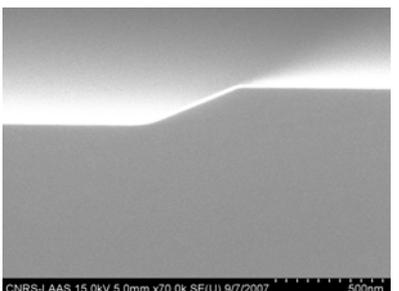
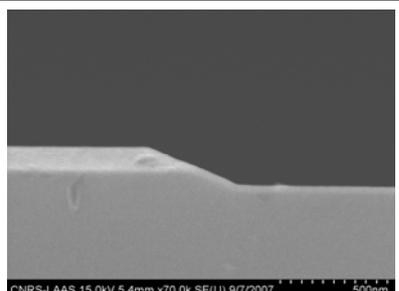
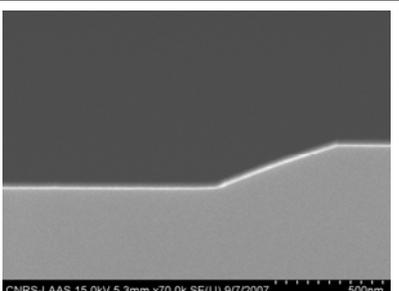
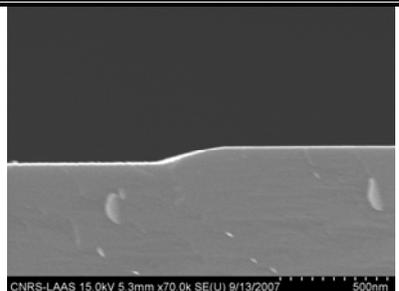
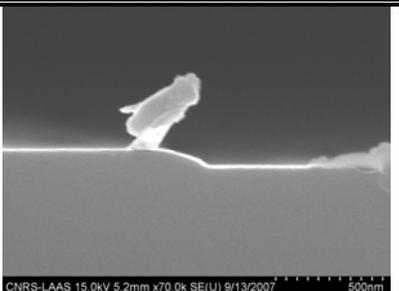
[-110]	[110]	Vitesse de gravure (nm/min)	Angle	Profondeur (nm)
		~ 45	~ 48°	198
H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O (1 : 8 : 1000) (100ml)				
		~ 60	~ 25°	192
H₃PO₄ : H₂O₂ : H₂O (3 : 1 : 75) (100ml)				
		~ 50	~ 22°	181
H₃PO₄ : H₂O₂ : H₂O (3 : 1 : 100) (100ml)				
		~ 55	~ 16°	86
HF : H₂O₂ : H₂O (1.7 : 18 : 1000) (100ml)				

Figure 41 : Tableau récapitulatif des différentes gravures chimiques (volume de solution : 100ml).

Ces attaques sont basées sur des mécanismes d'oxydo-réduction du matériau GaAs et les solutions comprennent donc l'acide et un agent oxydant. L'eau oxygénée est généralement utilisée à cet effet. Ces solutions sont fortement diluées, de manière à pouvoir réaliser l'attaque à une vitesse très faible, compatible avec les faibles épaisseurs de matière que l'on souhaite éliminer. L'objectif de cette étape est en effet de transférer des motifs de dimensions nanométriques de la résine au substrat. Nous avons testé les différentes solutions proposées, pour comparer leurs caractéristiques. Nous avons choisi de maintenir les vitesses de gravure inférieures à 100nm/min, de manière à contrôler le processus et en obtenir une calibration reproductible. Pour ce faire, nous avons ajusté la vitesse de gravure du GaAs en diluant les espèces réactives dans la solution d'attaque.

La reproduction d'un motif par attaque chimique dépend du caractère isotrope de la solution utilisée. Si la gravure est isotrope, on s'attend à obtenir une vitesse latérale et verticale identiques. L'angle du flanc d'attaque devrait alors être de 45°. Le caractère isotrope peut dépendre de la direction du bord d'attaque. Dans ce cas, les profils d'attaque seront différents suivant la direction du motif initial dans la résine. Pour traiter cette possibilité, nous avons réalisé des attaques sur des surfaces (001) structurées dans les directions $\langle 110 \rangle$ que nous souhaitons étudier par la suite. Le tableau 1.1 présente les résultats que nous avons obtenus.

Les profils obtenus montrent tout d'abord que le choix de l'acide n'est pas indifférent. En effet pour des vitesses d'attaque similaires [40-60nm/min] l'angle de gravure varie beaucoup. La solution $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ présente le caractère isotrope le plus marqué. Toutefois, on note une variation de l'angle pour le motif orienté selon [011] dont l'angle s'affirme avec la durée d'attaque. La solution $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ conduit à un angle d'attaque beaucoup plus faible, semblable pour les motifs orientés perpendiculairement. On note que l'angle le plus important est obtenu avec la solution la moins diluée. La durée de la gravure a également un rôle déterminant sur l'angle final du profil d'attaque. Pour deux solutions d'attaque de composition et de volume (100ml) identiques, on a obtenu un angle de 21° est obtenu pour une durée de 2 minutes alors que l'angle est réduit à 12.7° pour 3 minutes de gravure. En fait pour les solutions d'attaques à base d'acide phosphorique il faut considérer l'accessibilité des espèces réactives au GaAs, plus elle sera difficile, plus l'angle final que l'on pourra obtenir sera ouvert.

Enfin, la troisième solution étudiée, $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, doit être extrêmement diluée pour obtenir une vitesse d'attaque raisonnable. Cette solution a été écartée, d'autant plus que le matériau AlAs est très fragile aux solutions contenant cet acide, ce qui pourrait être un handicap, à terme, pour les applications que nous visons.

2.4.1.1 Transfert de Nanoimpressions par voie humide

Nous sommes limités en résolution par la fabrication du moule, cependant les dimensions qui nous intéressent pour permettre l'organisation d'un plan de boîtes quantiques lors d'une épitaxie sont de l'ordre d'une centaine de nanomètres à un pas de 200nm.

Le transfert des motifs de la résine dans le substrat de GaAs peut être effectué par gravure sèche ou humide. Une gravure sèche à base de bombardement d'ions, RIE (Reactive Ion Etching) ou ICP (Inductively Coupled Plasma), ne semble pas favorable dans notre cas. Les dégâts occasionnés sur le cristal par ce type de gravure (défauts, implantation des ions incidents...) n'apparaissent pas compatibles avec les applications visées, pour lesquelles la zone structurée pourra se trouver au sein de la zone active. Et, surtout, ce mode de fabrication ne correspond pas à l'option que nous avons arrêtée pour favoriser l'auto-organisation dirigée des boîtes quantiques (chapitre introductif).

Nous avons choisi de transférer les motifs de la résine au substrat par gravure chimique. Ce choix implique une modification de la forme des motifs lors de l'étape de transfert. Considérons un champ de plots de 100nm de diamètre, et un transfert par voie humide des motifs sur 30nm dans le substrat, le rayon de chaque plot en haut du mesa formé va diminuer lors de l'attaque (exemple : de 30nm par exemple si l'angle de transfert est de 45°), et les motifs finaux, en surface des plots, auront un diamètre réduit (pour l'exemple : diamètre de 40nm). En revanche, le pas des motifs ne sera modifié par l'attaque chimique. Le choix de cette méthode de transfert impose donc de tenir compte en amont de cet effet pour obtenir après gravure des motifs aux dimensions adéquates. Les images AFM de la Figure 42 montrent un champ de lignes de 60nm de largeur à un pas de 200nm (a), un champ de plots de 100nm de diamètres à un pas de 220nm (b) (c) et (d). Ces deux champs ont été transférés dans le GaAs sur une épaisseur de 20nm.

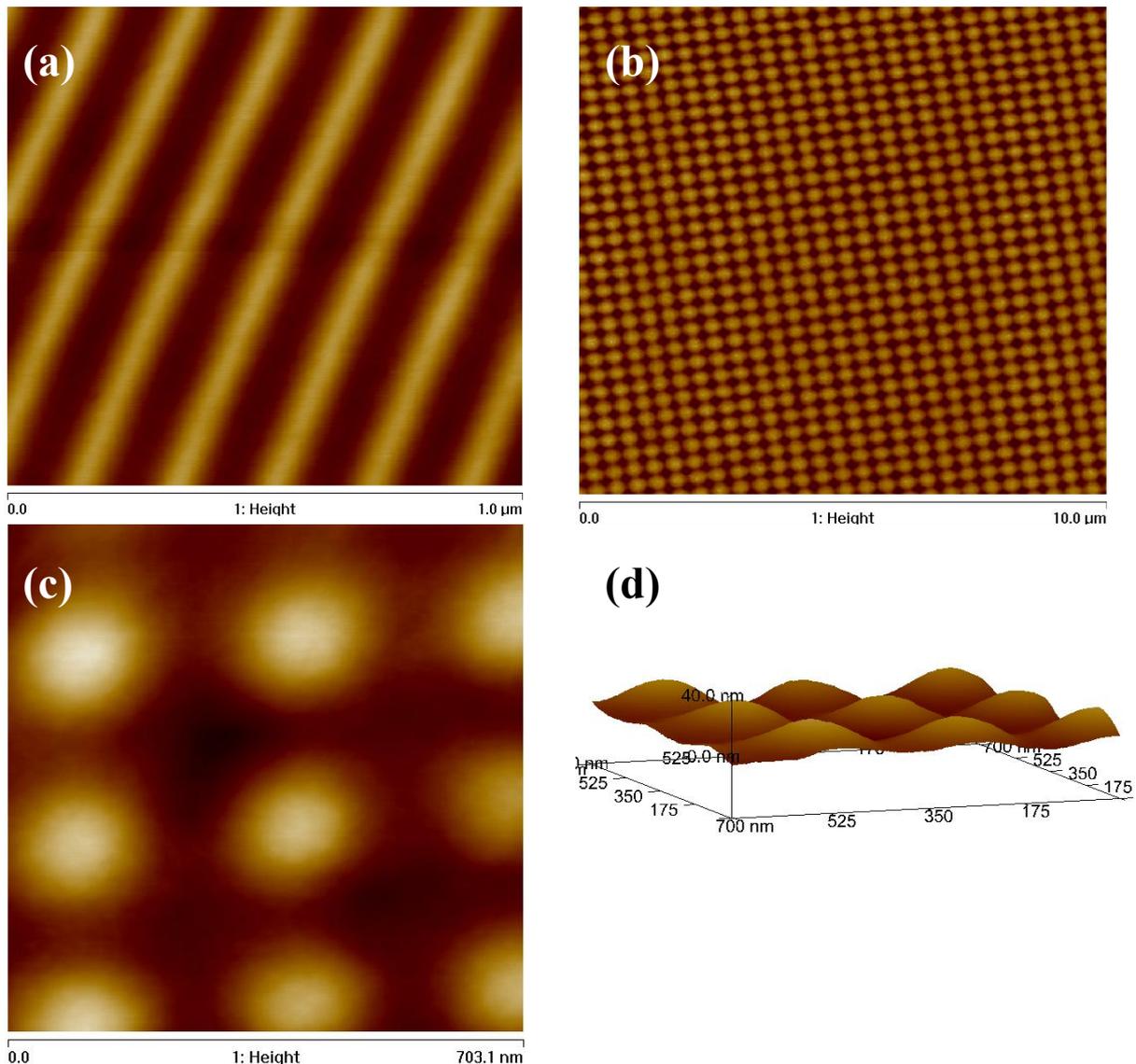


Figure 42: Images de structuration obtenue dans le GaAs, champ de lignes de 60nm de large à un pas de 200nm (a), champ de plots de 100nm à un pas de 220nm transféré sur 20nm d'épaisseur (b), (c) et (d)

2.4.2 Voie sèche

L'intérêt de ce type de transfert réside dans son anisotropie. En effet par transfert par voie sèche on entend gravure RIE (Reactive Ion Etching), donc une gravure par bombardement ionique qui s'opère par collisions et arrachements des atomes de la surface. Cependant ce type de transfert doit être finement optimisés pour une reprise d'épitaxie de couches fines. En effet Wong et al [Wong 1988] ont montré qu'une gravure RIE induisait des dommages dans le cristal situé sous la zone gravée. Les auteurs ont sondés la profondeur de création de défauts lors de la gravure, en étudiant la diminution de cathodoluminescence de différents puits quantiques de GaAs enterrés à différentes profondeurs. Les dommages causés au cristal s'étendent sur une épaisseur de l'ordre de 450nm, et sont d'autant plus nombreux dans cet intervalle que l'énergie des ions incidents est grande et la masse des ions petite. De plus la présence des ions dans le cristal s'étend à des profondeurs supérieures à celles prévues par les calculs, cet effet est du au phénomène de canalisation selon la direction $\langle 110 \rangle$ [Bean 1977]. Au LAAS-CNRS, nous n'avons plus de bâti de RIE pour les gravures d'échantillons de GaAs, cet équipement a été remplacé par un équipement de gravure par ICP, que nous allons maintenant présenter.

2.4.3 Voie ICP

L'ICP (Inductively Coupled Plasma) permet de combiner les qualités des gravures sèches et humides. Les paramètres ajustables de l'ICP permettent lors de la gravure de favoriser soit une composante chimique de la gravure soit une composante physique de la gravure, soit de trouver un compromis entre les deux. L'intérêt principal de l'ICP par rapport à une RIE réside dans la possibilité d'agir indépendamment sur le flux et sur l'énergie des ions.

2.4.3.1 Le principe de la gravure ICP

La gravure par ICP est un procédé de gravure par plasma. On introduit dans l'enceinte un ou plusieurs gaz réactifs dilués dans un gaz vecteur, le tout sous vide. L'ionisation des gaz réactifs dans le plasma, et donc le degré d'ionisation, dépend de la puissance RF appliquée sur une bobine (RF2) située dans la partie supérieure de l'enceinte (Figure 43). Cependant le degré d'ionisation ne peut pas être contrôlé par les moyens de caractérisation du plasma dont nous disposons au LAAS (il faudrait une sonde de Langmuir). Les radicaux présents dans le plasma, et issus de l'ionisation des gaz sont attirés vers le substrat lorsque l'on applique une puissance RF au niveau du substrat (RF1). C'est par une réaction physico-chimique à la surface de l'échantillon que s'opère la gravure, la composante physique de la gravure étant le résultat de collisions entre les espèces du plasma et les atomes de la surface et donc de l'arrachement des atomes de la surface. La composante chimique de la gravure consiste en la gravure de l'échantillon par la réaction entre les espèces réactives du plasma et les atomes du substrat.

L'inconvénient principal de la gravure ICP est l'interdépendance de chaque paramètre, limité par un aspect technique inhérent aux différents éléments de la machine.

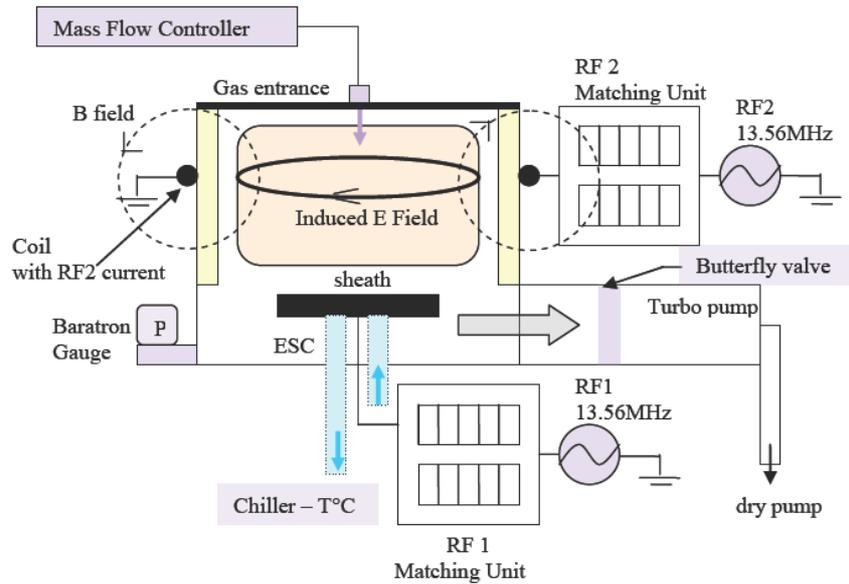


Figure 43: Schéma de principe d'un bâti de gravure ICP au LAAS-CNRS

2.4.3.2 Exemples de gravures ICP obtenus

La Figure 44 illustre qu'un choix judicieux des paramètres permet d'obtenir une vitesse de gravure relativement lente ($\sim 60\text{nm/min}$) exigée pour des transferts à l'échelle nanométrique, l'obtention d'un fond de gravure peu rugueux ($\text{RMS} = 0.4\text{nm}$), un angle de transfert de 74° alors qu'un transfert chimique ne permettait que dans le meilleur des cas un angle de transfert de 45° , comme nous l'avons discuté. Il en résulte une meilleure résolution latérale lors du transfert, et les dimensions du motif transféré sont donc plus fidèles de celles du motif initial, dans la résine.

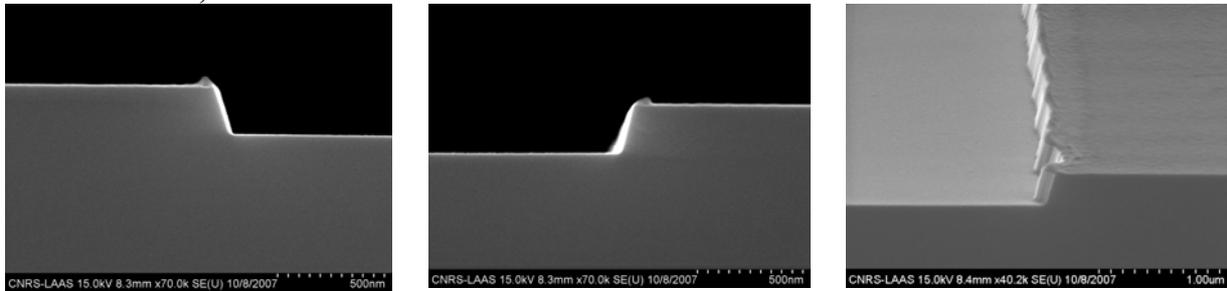


Figure 44: Images MEB d'une gravure ICP de lignes micrométriques avec les gaz $\text{Cl}_2 : \text{N}_2$ (5 : 50sccm), RF1/RF2 (60/500W) et une pression de 5mT

Sur la Figure 44 (c), le flan de la ligne apparaît irrégulier, ces rugosités sont dues aux rugosités du masque de gravure en résine et non à la gravure.

La Figure 45 illustre le transfert par ICP d'une nanoimpression. Les paramètres de gravure peuvent être optimisés pour à la fois minimiser la rugosité et augmenter l'angle des flancs des motifs.

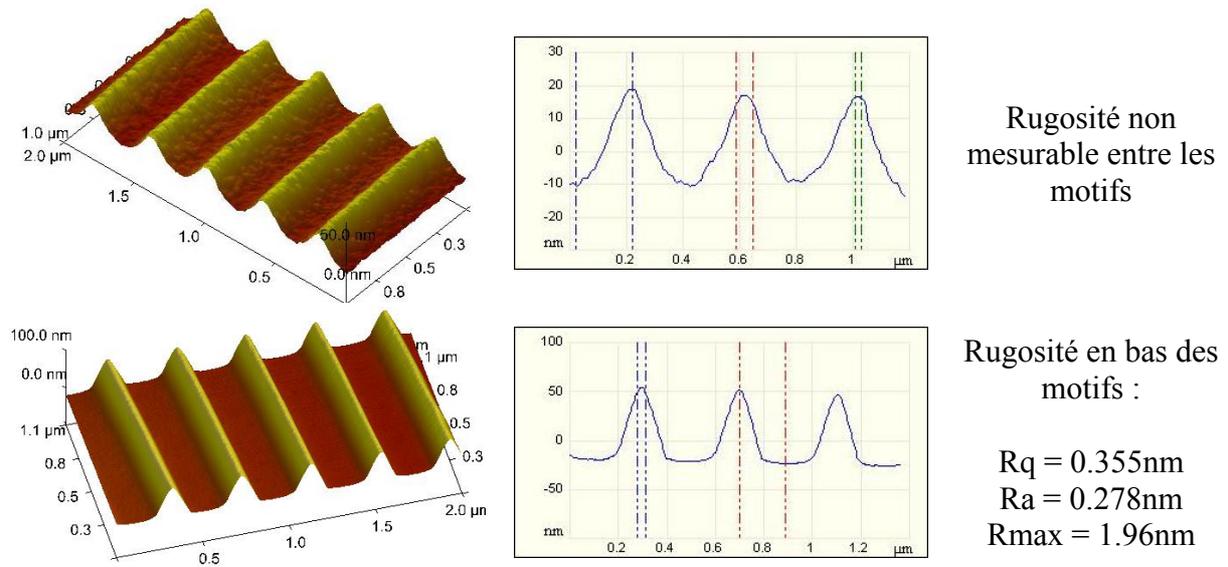


Figure 45 : Images AFM du transfert au GaAs d'un motif de lignes par gravure ICP avec des paramètres de gravures différents, (a) $\text{Cl}_2:\text{N}_2=80:10$ $\text{RF1}/\text{RF2}=60/500\text{W}$, $p=5\text{mT}$ et (b) $\text{Cl}_2:\text{N}_2=20:50$, $\text{RF1}/\text{RF2}=60/500$, 5mT

Dans le cadre de nos travaux, notre objectif a été d'étudier l'épitaxie sur motifs structurés, en mettant en compétition les différents plans composant les motifs. Compte tenu des possibilités offertes par l'attaque chimique, qui garantit la qualité des surfaces préparées et permet de faire varier l'angle des flancs, nous avons opté pour la réalisation des motifs par voie chimique. Une étape que nous n'avons pas eu le temps de traiter visait la comparaison avec l'attaque par ICP. Dans ce cas, les flancs des motifs sont très différents, ce qui devrait avoir une influence sur l'épitaxie.

2.5 Conclusion

Nous venons de discuter des techniques permettant d'obtenir une structuration de surface à l'échelle nanométrique. Dans le cadre de cette thèse nous avons participé au développement du procédé de nanoimpression. Cette technique nous a permis d'obtenir des motifs dont les dimensions nanométriques, typiquement des lignes de 40nm de largeur à un pas de 200 jusqu'à des lignes de 200nm de largeur à un pas de 400nm, compatible avec la croissance sélective de boîtes quantiques d'InAs/GaAs. Toutefois nous avons par la suite utilisé la lithographie électronique pour structurer nos surfaces de GaAs pour des raisons de reproductibilité et d'alignement des motifs avec les directions cristallographiques du substrat, ce qui était un paramètre clé de notre étude. La technique de nanoimpression sera reconsidérée avec un équipement commercial dont va se doter le LAAS, mais dans une configuration par réticulation sous UV plus adaptée à notre application.

Nous allons maintenant discuter des préparations de surface préalables aux reprises d'épitaxie.

3 Chapitre 3 : Préparation de surface

3.1 Introduction

L'obtention de surfaces atomiquement propres avant épitaxie est une condition impérative. En effet, l'épitaxie sur une surface contaminée conduira à la formation de défauts au sein du matériau réalisé dont la présence doit être évitée. Dans le cas d'une reprise d'épitaxie, la situation est plus critique dans la mesure où les traitements technologiques intermédiaires subis par l'échantillon contribuent à polluer la surface du semiconducteur, et peuvent même endommager la surface du matériau, voire le matériau lui-même. Par ailleurs, dans le cas de l'épitaxie par jets moléculaires, qui s'opère sous ultra-vide, il sera nécessaire de prendre soin de ne pas introduire dans la chambre d'épitaxie des contaminants qui pollueraient l'enceinte.

Les surfaces de substrats de GaAs avant épitaxie sont toujours traitées de manière à former un oxyde ou un passivant qui la protégera pendant la phase de préparation et le transfert dans le bâti d'épitaxie, et aboutira à une surface propre au départ de l'épitaxie, respectivement après désorption de l'oxyde ou du passivant. Avant reprise d'épitaxie, les préparations de surface devront être optimisées soigneusement afin de prévenir la présence de contaminants résiduels. Nous nous sommes intéressés au nettoyage de la surface du GaAs avant cette étape critique.

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord les procédés de nettoyage chimiques qui ont été très longtemps les seuls utilisés. Nous présenterons ensuite le traitement UV-ozone qui est systématiquement appliqué au LAAS pour le traitement des substrats avant leur utilisation. Nous détaillerons enfin les résultats que nous avons obtenus sur le traitement des surfaces GaAs par un plasma micro onde d'un mélange de dioxygène et d'hexafluorure de soufre ($O_2 : SF_6$) dont l'utilisation venait, dans ce but, d'être proposée à notre arrivée [Gallo 2006] et que nous avons développé.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous traiterons de la désoxydation des surfaces de GaAs à l'intérieur de la chambre de croissance. Nous décrirons les résultats obtenus par la technique de désoxydation thermique, généralement utilisée en épitaxie par jets moléculaires, avant de détailler les résultats que nous avons obtenus en effectuant la désoxydation des surfaces de GaAs à l'aide d'un plasma d'hydrogène, traitement que nous avons mis au point dans le cadre de cette thèse.

3.2 Nettoyage de surface *ex-situ*

Ces nettoyages ont pour but d'obtenir une surface décontaminée. En effet un échantillon ayant subi des étapes technologiques, en particulier avec des enductions de résines organiques et des rinçages avec des solvants, présente à sa surface une contamination organique résiduelle. Il est essentiel de s'assurer avant d'introduire un échantillon dans le réacteur d'épitaxie que son niveau de contamination est suffisamment bas, pour que sa propreté soit compatible avec son introduction dans la chambre sous ultra vide et avec la mise en œuvre de l'étape d'épitaxie.

3.2.1 Préparation chimique

3.2.1.1 Solutions chimiques oxydantes

Ce sont les préparations qui étaient généralement appliquées avant que les substrats prêts à l'épitaxie, ou *epi-ready*, ne soient disponibles sur le marché. Les surfaces des substrats de GaAs alors disponibles étaient recouvertes d'un oxyde naturel pollué par le carbone. Pour leur utilisation en épitaxie, la technique utilisée à l'époque consistait à traiter ces surfaces par voie chimique dans des solutions qui, par un mécanisme d'oxydo-réduction, formaient une couche protectrice d'oxyde propre. Le choix des constituants et de la composition des solutions chimiques visait en l'obtention d'un oxyde continu et suffisamment fin pour permettre sa désoxydation thermique avant l'épitaxie. Une différence dans l'épaisseur des oxydes formés avec le dopage et l'orientation du semiconducteur avait été mise en évidence et prise en compte dans le choix du mélange [Piqueras 1981]. Ainsi, pour la solution chimique la plus couramment employée, qui était un mélange d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau désionisée ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$), la composition était de l'ordre de 3 : 1 : 1 et 2 : 1 : 1 pour les substrats GaAs (100) respectivement de dopage n et semi-isolants, et de dopage p. L'épaisseur des oxydes ainsi formés était de l'ordre de 3 monocouches atomiques. [Castagné 1987]

A cette époque, le problème principal était la décontamination des surfaces des substrats commerciaux. Aucun impératif n'était posé sur la minimisation de l'épaisseur de matériau éliminée lors de l'étape d'oxydo-réduction. Or les solutions chimiques utilisées sont très agressives. Par exemple, pour les mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ choisis, la vitesse d'attaque est de l'ordre du micromètre par minute. Nous ne pouvons donc envisager d'utiliser ce type de traitement pour des échantillons visant la reprise d'épitaxie, notamment dans le cas de surfaces structurées, où l'intégrité (forme, profondeur) des motifs doit être préservée. Pour cette application, il est nécessaire d'utiliser des traitements de décontamination de surface qui consomment le « minimum » de matériau GaAs.

3.2.1.2 Solutions chimiques passivantes

La passivation du GaAs consiste en la formation d'un film à sa surface ou de liaisons avec le gallium qui protège le semi conducteur d'une oxydation. Elle a ainsi été étudiée en vue de protéger la surface avant un dépôt, voire une épitaxie, ou pour passiver électroniquement la surface, c'est à dire réduire la densité d'états de surface responsable des recombinaisons non-radiatives.

Ainsi différentes solutions permettent d'aboutir à une passivation de la surface. Il a très tôt été montré par exemple qu'on peut chimisorber des ions de Ruthénium à la surface du

GaAs [Nelson 1979]. Cette passivation peut aussi être réalisée avec le Fluor. La formation d'une couche de GaF₃ par réaction entre le GaAs et XeF₂ a ainsi été démontrée [Varekamp 1994], de plus une simple élévation de la température à 250°C permet de désorber la couche passivée. La fluorination du GaAs a pu aussi être obtenue par une exposition à un plasma de CF₄ [Iida 1991] ou à de la fluorine (F₂) [Barrière 1989].

La passivation du GaAs par la formation d'une couche de GaN peut être réalisée par une exposition à un plasma RF de N₂-H₂ (mélange à 97% de N₂ et 3% de H₂). Elle permet de nitrurer une fine couche superficielle de GaAs et d'obtenir une couche de GaN de 0.5nm d'épaisseur qui permet de passiver électriquement et chimiquement le GaAs (100) [Losurdo 2002]. Cette réaction se fait en présence d'hydrogène dans le plasma pour éliminer l'arsenic élémentaire produit, qui serait responsable de recombinaisons non radiatives.

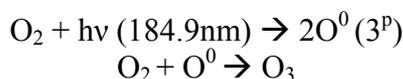
Le Chlore permet aussi de passiver la surface de GaAs. On utilise alors un traitement HCl-isopropanol (HCl-iPA) dans une atmosphère sous azote [Alperovich 2004]. Ces auteurs ont caractérisé finement les mécanismes qui permettent d'aboutir à la protection de la surface par une couche d'arsenic amorphe d'épaisseur comprise entre 1 et 3 monocouches. Cette même équipe a étudié la même passivation avec HCl-iPA pour des substrats GaN [Tereshchenko 2004] et d'InP [Tereshchenko 2006]. Une passivation de la surface de GaAs par une exposition de 30s à un plasma de Cl₂ a été montrée à 25°C [Ko 1995]. Les espèces réactives de chlore utilisées pour la passivation sont générées par micro-onde à une puissance de 50W et à une pression de 2mT, ce qui permet d'obtenir des ions de faibles énergies (<20eV) et de ne pas détériorer la surface. Des mesures ont aussi permis de montrer que la passivation chlorée est stable thermiquement jusqu'à une température de 450°C. Il a été relevé que la passivation de flancs de structures par un plasma chloré était plus efficace lorsque l'oxyde était d'origine native et nettement moins efficace lorsque celui-ci résultait d'une oxydation par plasma O₂ [Berg 1999].

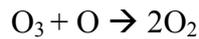
Enfin, la passivation des surfaces de GaAs par le Soufre a été intensivement étudiée. Cette passivation a été obtenue de différentes façons, par un traitement Na₂S.9H₂O - (NH₄)₂S [Yablonovitch 1988], (NH₄)₂S [Lloyd-Hughes 2006], P₂S₅/NH₄OH [Lee 1988], par des traitements liquides Na₂S ou (NH₄)₂S, ou gazeux H₂S [Shin 1991]. La température de désorption du Soufre varie dans la littérature de 520°C [Paget 1996A] [Paget 1996B] à 540°C [Carpenter 1989]. La désorption thermique de l'oxyde intervient à 550°C en présence de S, le Soufre affaiblissant les liaisons Ga-O [Wu 1997].

3.2.2 Traitement UV-ozone (UVOC'S)

L'oxyde propre en surface de GaAs est ici obtenu par un traitement UV du substrat en atmosphère riche en oxygène, qui consiste en une oxydation sèche, grâce à la photo-excitation par des ultra-violets du gaz oxygène introduit dans l'enceinte. Ce traitement a été très étudié dans les années 80. En particulier, J.R. Vig en a explicité les principes [Vig 1985]. Le choix des longueurs d'onde est fait de manière que la lumière soit absorbée en produisant les réactions photochimiques qui conduiront à l'oxydation et à la décontamination de la surface. Les lampes à vapeur de mercure à basse pression sont particulièrement appropriées. En effet, les photons UV qu'elles produisent sont de deux types qui ont un rôle complémentaire:

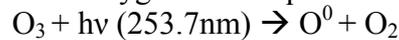
- $\lambda_1=184,9\text{nm}$, absorbée par l'oxygène, forme de l'oxygène singulet, espèce très oxydante, et l'ozone :





La synthèse d'oxygène atomique intermédiaire, très réactif, permet une oxydation fortement accélérée du substrat par rapport à celle réalisée avec de l'oxygène moléculaire.

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



Cette absorption est responsable de la décontamination et de la destruction de l'ozone à l'intérieur de la boîte.

Lorsque les deux radiations sont présentes, on obtient un régime stationnaire entre les phénomènes de production et de destruction de l'ozone.

La présence de ces deux radiations est donc nécessaire pour obtenir une couche oxydée dépolluée. Vig [Vig 1985] a aussi démontré le haut pouvoir décontaminant de cette technique, aussi bien sur les hydrocarbures, que les solvants et contaminants microbiens. La seule contrainte à respecter, pour assurer une décontamination efficace, est de minimiser (à quelques millimètres) la distance entre la source et l'échantillon, car l'intensité de la radiation à 253.7nm décroît fortement avec la distance à la source sous pression d'ozone.

Cette technique qui présente le grand avantage de décontaminer la surface du carbone simultanément à l'oxydation est donc particulièrement adaptée pour la préparation d'échantillons pour l'épitaxie [Ingrey 1992], [Gray 1990], [Bertru 1997]. Il a en plus été montré que les oxydes ainsi formés sont stœchiométriques : ils présentent un rapport Ga/As proches de l'unité [Ingrey 1986]. L'effet du temps d'exposition [Lu 1993] a été l'objet d'une étude au sein du groupe [Bedel 1993], qui a montré que l'épaisseur de l'oxyde croît progressivement jusqu'à saturer : la durée d'exposition optimale pour l'appareillage dont nous disposons a été déterminée comme la durée conduisant à la saturation (13mn). L'oxyde ainsi formé a une épaisseur relativement élevée, de l'ordre de 4nm. Ceci peut présenter un inconvénient, dans le cas des reprises d'épitaxie telles que celles que nous visons, s'il est décomposé thermiquement *in situ* avant épitaxie, car la température nécessaire à sa désorption sera élevée [Springthorpe 1987], et la rugosité de la surface désoxydée dépend de l'épaisseur d'oxyde initiale [Guillén-Cervantes 2000]. Nous en discuterons au paragraphe 3.1.3 de ce chapitre.

3.2.3 Plasma O_2SF_6

Une nouvelle approche a été proposée au sein du laboratoire dans le cadre de la thèse de Pascal Gallo [Gallo 2006]. Elle consiste en l'oxydation du substrat par un plasma micro-onde d' O_2SF_6 . Le nettoyage par plasma O_2 est couramment appliqué en salle blanche pour éliminer les résidus organiques issus des procédés technologiques polluants appliqués aux échantillons. Pour les surfaces de GaAs, le gaz SF_6 , disponible dans le four plasma, est rajouté de manière à tirer parti du pouvoir passivant de ces deux espèces atomiques constituantes sur le GaAs. L'exploitation de ce procédé pour la préparation des surfaces de GaAs pour l'épitaxie a été étudiée.

3.2.3.1 Résultats préliminaires

L'élimination des résidus organiques des surfaces de GaAs processées par l'application d'un plasma $O_2:SF_6$ (80 :20) a été proposée et confirmée dans le cadre de la thèse de P. Gallo [Gallo 2006].

L'analyse par spectrométrie d'électrons Auger (A.E.S.) (Figure 46) a été effectuée sur la surface d'un échantillon de GaAs qui avait subi des traitements technologiques contaminants, en particulier le dépôt d'une résine époxy-siloxane pour la réalisation de motifs de nano-impresion [Viallet 04]. Le spectre AES contient un pic intense d'oxygène et un pic de carbone. L'analyse de la surface du même échantillon, traité par plasma O_2SF_6 , indique la présence de soufre, d'oxygène, et de fluor. Le carbone n'est plus identifié, ce qui indique que sa concentration est inférieure à la limite de résolution de cette analyse (1% atom). Ce traitement s'avère donc être un excellent décontaminant des surfaces de GaAs en carbone.

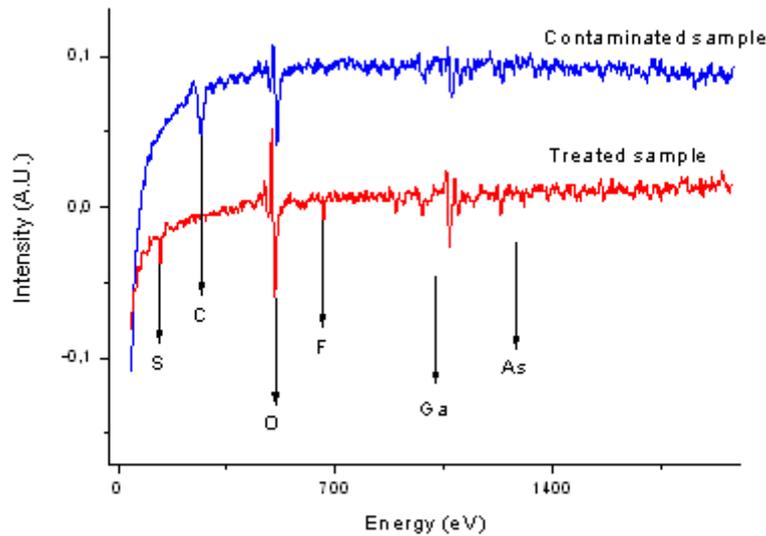


Figure 46 : Spectre d'électrons Auger d'un nettoyage et d'une passivation d'un échantillon de GaAs

3.2.3.2 Nettoyage de la surface par exposition à un plasma O_2SF_6

Ces résultats significatifs nous ont conduits à mener une étude exhaustive sur le traitement des surfaces de GaAs par plasma O_2SF_6 . Il s'agissait de déterminer les conditions les meilleures pour l'application de ce traitement, en évaluant l'influence des paramètres disponibles.

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus, nous allons présenter brièvement le principe de cette technique et l'appareillage qui permet de réaliser ce traitement.

3.2.3.2.1 Présentation de la chambre de plasmas micro-ondes

Cet équipement, de marque TEPLA, est constitué d'une chambre en quartz à l'intérieur de laquelle on place les échantillons à traiter (voir schéma de principe Figure 47). Trois gaz sont disponibles, l' O_2 , le CF_4 , et le SF_6 afin de réaliser des plasmas constitués de différentes espèces chimiques. Les plasmas sont générés par des micro-ondes à 2.45GHz, avec une puissance maximale de 1000 Watts. Pour les échantillons sensibles aux décharges

électrostatiques (ESD), les plasmas générés par micro-onde ont un avantage par rapport aux plasmas générés par radio fréquence (RF). En effet, la fréquence d'oscillation du champ électrique, qui est supérieure dans un plasma micro-onde, diminue le libre parcours moyen des électrons par rapport à un plasma RF. Cela permet de limiter le nombre d'électrons par cycle qui arrivent à la surface de l'échantillon, et ainsi d'y minimiser les effets de charge. De plus, la différence de potentiel entre l'échantillon et le plasma qui causerait un bombardement de la surface par les ions du plasma accélérés vers l'échantillon est faible, car le substrat n'est pas polarisé. Enfin, pour minimiser encore les effets physiques des ions à la surface des échantillons, ces derniers sont placés dans une cage de Faraday. Ainsi les ions arrivent à la surface avec une énergie très faible : on considère ce type de nettoyage comme un « bain » dans un plasma. Il est utilisé communément pour l'élimination de résines, pour augmenter la mouillabilité des surfaces, les fonctionnaliser, etc.

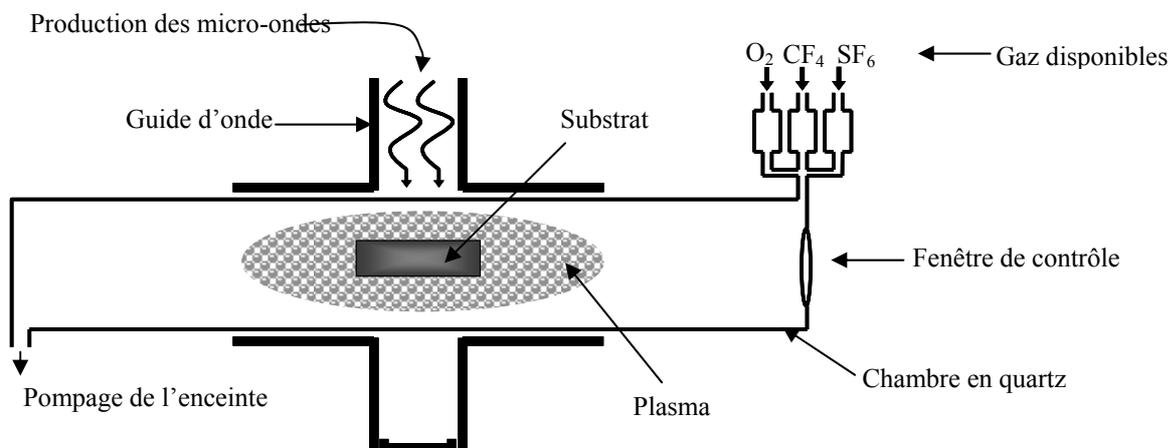


Figure 47 : Schéma de principe d'une chambre de nettoyage par plasma micro-onde.

3.2.3.2.2 Caractéristiques de l'oxydation par plasma micro-onde $O_2 : SF_6$

En vue de mieux comprendre l'influence des différents paramètres du traitement par plasma, nous avons exploité deux types de caractérisation.

D'une part, pour connaître la composition et l'épaisseur de la couche formée à la surface de nos échantillons de GaAs, les surfaces traitées ont été analysées par spectroscopie de photoémission (XPS) dans le cadre d'une collaboration établie avec le LASMEA de l'Université de Clermont-Ferrand II. Ensuite, en vue de préciser les contaminants présents lors des reprises d'épitaxie, nous avons réalisé des épitaxies de couches de GaAs sur les surfaces traitées et désoxydées thermiquement. Sur ces échantillons, des analyses par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) ont été effectuées au service SIMS de l'INSA de Toulouse (cf chapitre 1).

L'épaisseur de la couche homoépitaxiée était de l'ordre de 100-200nm pour obtenir des profils SIMS des éléments présents à l'interface de reprise distincts du profil des éléments superficiels.

3.2.3.2.3 Analyse XPS de la composition de la couche formée par le plasma $O_2 SF_6$

La première étape de l'étude XPS a visé à qualifier la composition de la couche d'oxyde formée par le traitement plasma relativement à celle d'un oxyde naturel standard. La première série d'échantillons analysés était issue de la même homo-épitaxie. Pour le premier, aucun traitement ne lui avait été appliqué, et sa surface était recouverte d'un oxyde naturel.

Pour le second, un traitement par plasma O_2SF_6 dans les conditions standards avait été effectué. Enfin, pour le troisième échantillon, la surface avait été désoxydée et passivée avec de l'acide fluorhydrique, puis exposée au plasma O_2SF_6 dans les mêmes conditions que précédemment.

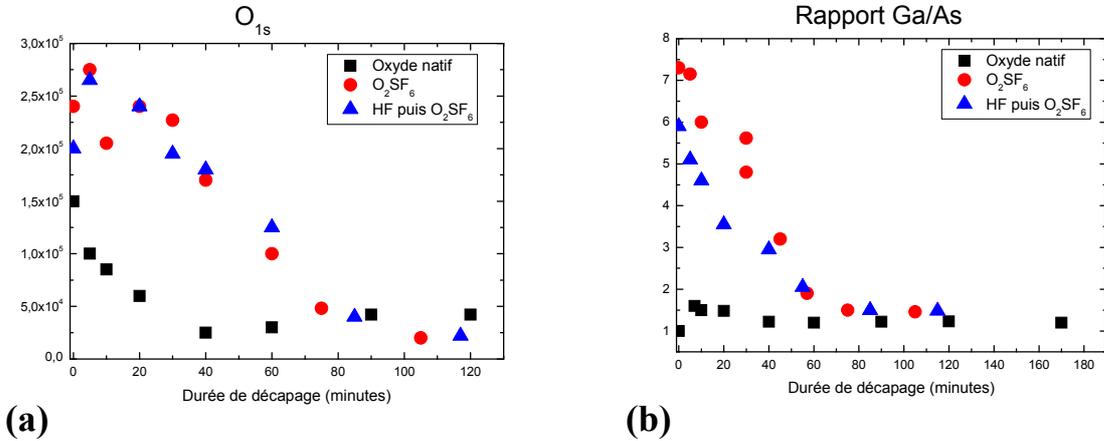


Figure 48: Variation de l'intensité du pic O_{1s} (a), et du rapport Ga_{3d}/As_{3d} (b) en fonction de la durée de décapage pour une homo-épitaxie avec un oxyde naturel (carrés noirs), homo-épitaxie avec un plasma O_2SF_6 (cercles rouges) et homo-épitaxie désoxydée HF puis O_2SF_6 (triangles bleus)

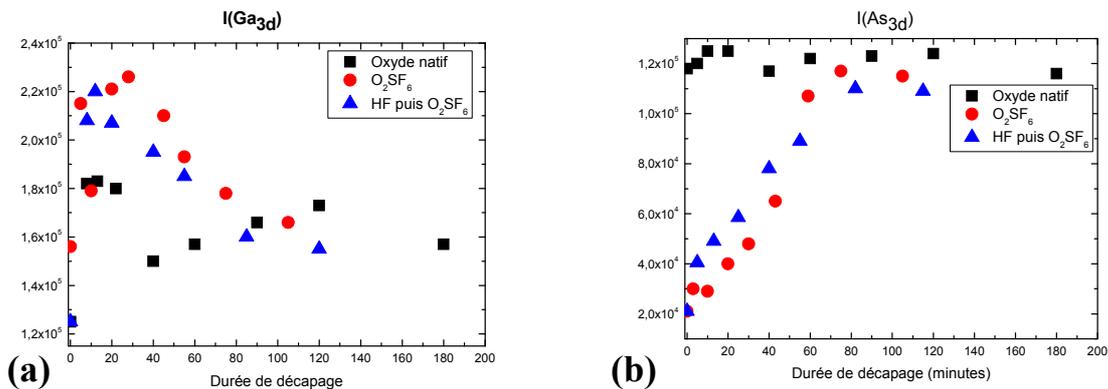


Figure 49: Variation de l'intensité des liaisons Ga_{3d} (a) et As_{3d} (b) lors du décapage des 3 échantillons.

Les résultats XPS montrent tout d'abord que l'oxyde naturel a une épaisseur de l'ordre de 2nm alors que l'épaisseur de l'oxyde formé par traitement plasma lui est supérieure, de l'ordre de 5nm (Figure 48(a)). Ces épaisseurs ont été calculés en simulant les intensités des différents constituants et en les ajustant aux valeurs expérimentales. Pour l'oxyde naturel, l'intensité d'émission As_{3d} (b) est constante sur l'épaisseur de la couche d'oxyde ; l'intensité de l'émission Ga_{3d} varie légèrement. La couche d'oxyde naturel est donc constituée des deux types d'oxydes, oxydes d'arsenic et de gallium, dans un rapport relativement homogène sur l'épaisseur. Les échantillons ayant subi le traitement par plasma présentent au contraire des profils très différents. On y observe en effet une forte déplétion de l'arsenic, qui s'accroît progressivement vers la surface (Figure 49(b)). On remarque également que les deux échantillons traités par plasma présentent un profil identique qui indique que leurs caractéristiques, composition chimique et épaisseur, sont les mêmes. La présence de l'oxyde naturel dans l'un des échantillons lors du traitement par plasma ne paraît pas avoir modifié les caractéristiques de son oxydation.

La présence d'une émission F_{1s} pour les deux échantillons ayant subi le traitement $O_2:SF_6$ atteste de la présence de fluor. Sa distribution à l'intérieur de l'oxyde est différente pour les deux échantillons traités (Figure 50(a)). On observe en effet que, pour l'échantillon ayant été préalablement désoxydé et passivé HF, le fluor décroît de la surface vers l'intérieur de l'oxyde. En revanche, pour l'échantillon recouvert d'un oxyde naturel lors du traitement par plasma, le fluor présente un maximum de concentration à une profondeur qui correspond à l'épaisseur de l'oxyde naturel initial. Le fluor semble donc avoir au départ diffusé dans l'oxyde naturel et s'être incorporé préférentiellement à son interface avec le GaAs, où sont présentes une grande densité de liaisons Ga, et As non saturées. La comparaison des formes des émissions F_{1s} et O_{1s} indique que l'oxygène a diffusé plus profondément que le fluor. Toutefois on montrera plus loin que le rôle du SF_6 n'est pas négligeable car il augmente fortement l'épaisseur de l'oxyde. Alors que la présence de fluor est attestée, celle du soufre n'est pas confirmée. En effet, aucun pic qui puisse être associé à une émission du soufre n'est présent dans les spectres XPS. Plusieurs hypothèses pourraient être avancées pour expliquer cette observation. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, les analyses SIMS montreront sa présence à l'interface de reprise d'épitaxie aussi, ces informations nous conduisent à attribuer l'absence de signature du soufre dans les spectres XPS (non représentés ici) à une concentration de cet élément inférieure au seuil détectable par cette technique.

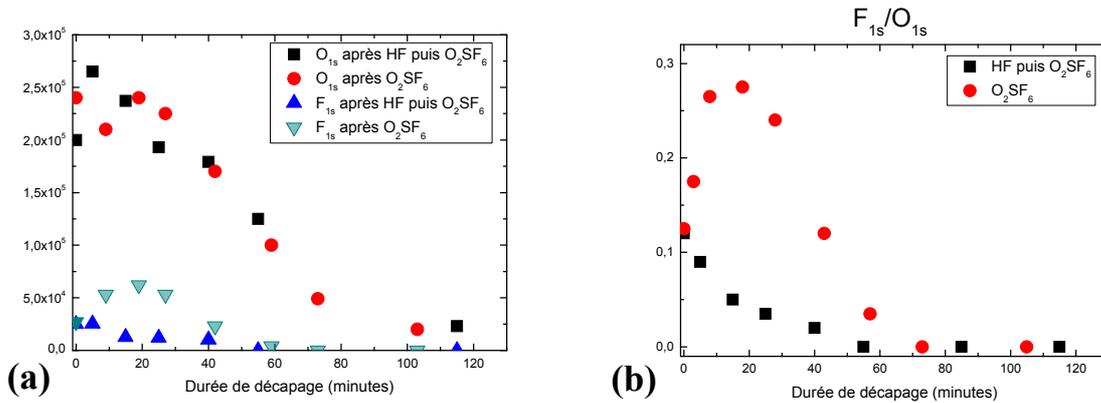


Figure 50: Variation de l'énergie des liaisons de cœur O_{1s} et F_{1s} en fonction de la durée du décapage (a), rapport F_{1s}/O_{1s} pour les échantillons exposés au plasma O_2SF_6 .

Une autre information procurée par les analyses XPS effectuées par nos partenaires du LASMEA concerne la mise en évidence d'un décalage vers le bleu des émissions Ga_{3d} . Ce décalage est relié à la présence de liaisons Ga-O, mais aussi Ga-F. L'énergie des liaisons Ga-F et GaF_3 est décalée respectivement de 2-3eV et 1-1,5eV relativement aux liaisons Ga_{3d} mesurées dans du GaAs [McLean 1989] [Varekamp 1994] [Bermudez 1997]. On observe en effet que le maximum de décalage du pic est observé pour l'épaisseur à laquelle se situe le maximum de l'intensité de l'émission F_{1s} , comme le montre la Figure 51(a). Cette attribution semble donc raisonnable.

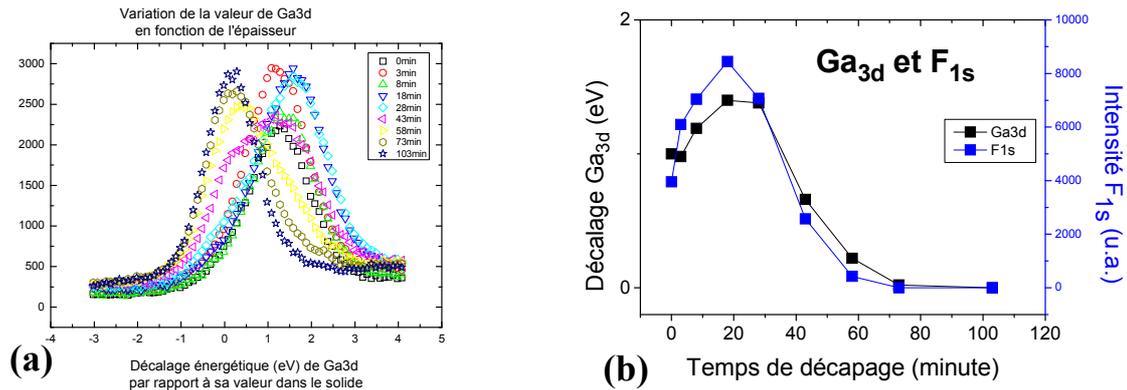


Figure 51: Evolution de l'énergie du pic Ga_{3d} du Gallium (a), de l'intensité du pic F_{1s} du Fluor lors du décapage (b).

3.2.3.3 Influence des paramètres du plasma O₂SF₆

Dans une seconde phase de l'étude, nous avons étudié l'influence des conditions du plasma. Nous avons ainsi successivement fait varier la composition du plasma, sa puissance et sa durée. Les surfaces traitées ont été analysées par XPS et les échantillons constitués d'une couche homoépitaxiée réalisée par épitaxie simultanée sur des surfaces différemment traitées ont été caractérisés par SIMS.

3.2.3.3.1 Influence du rapport O₂/SF₆

Pour étudier ce paramètre, nous avons réalisé une série de trois échantillons pour lesquels différents rapports de composition O₂/SF₆ dans l'enceinte de plasma ont été utilisés: 80/20, 60/40 et 40/60. Nous avons gardé les autres paramètres expérimentaux constants : puissance de 800W et durée de 3 minutes. Les résultats des analyses XPS des échantillons préparés avec des rapports O₂/SF₆ de 80/20, 60/40 et 40/60 sont représentés sur la Figure 52. Aucune différence significative n'a pu être relevée dans les caractéristiques, composition chimique et épaisseur, des oxydes présents à la surface des différents échantillons. Pourtant, la quantité d'oxygène est différente pour les différentes couches. Ce résultat indique, à notre avis, d'une part que le rôle oxydant de l'oxygène n'est pas modifié en présence des espèces S et F et, d'autre part, que la quantité d'espèces oxydantes et passivantes, dans la gamme introduite, n'est pas un facteur limitant du mécanisme d'oxydation.

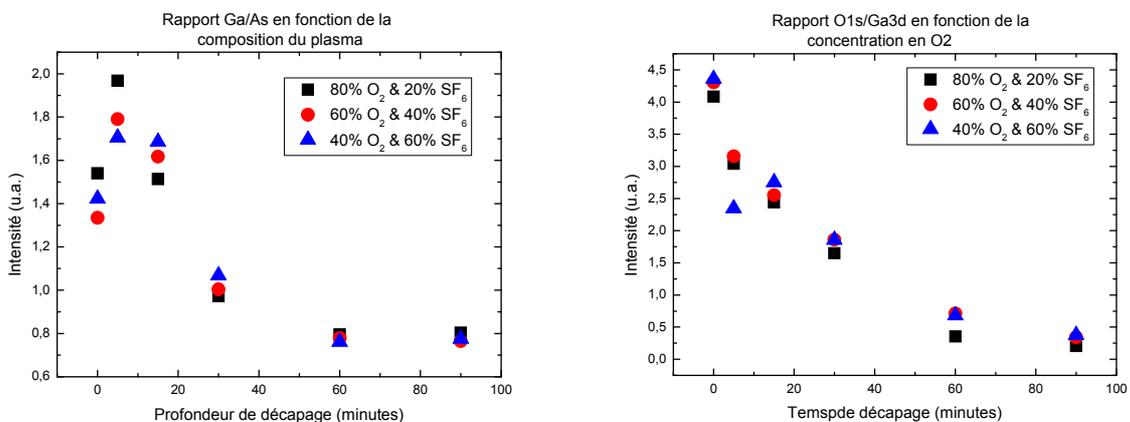


Figure 52: Rapport Gallium (Ga_{3d}) sur Arsenic (As_{3d}) en fonction de la profondeur (a), rapport oxygène (O_{1s}) sur gallium (Ga_{3d}) en fonction de la profondeur (b) pour différentes composition du plasma O₂SF₆, 1 : 80/20, 2 : 60/40 et 3 : 40/60.

La Figure 53 présente les résultats obtenus par analyse SIMS. Nous observons que la contamination résiduelle est peu sensible à la composition du plasma. En effet, les analyses SIMS de l'échantillon pour lequel la quantité de SF₆ lors du plasma a été supérieure à celle de l'O₂ lors du traitement plasma, présente une contamination en carbone et soufre légèrement supérieure à celle des autres échantillons, tout en restant dans la même gamme de concentration.

Il apparaît donc que le pouvoir décontaminant du plasma n'a pas été fortement affecté par l'introduction de SF₆. L'épaisseur d'oxyde en présence de SF₆ reste légèrement constante. (voir 3.2.3.4)

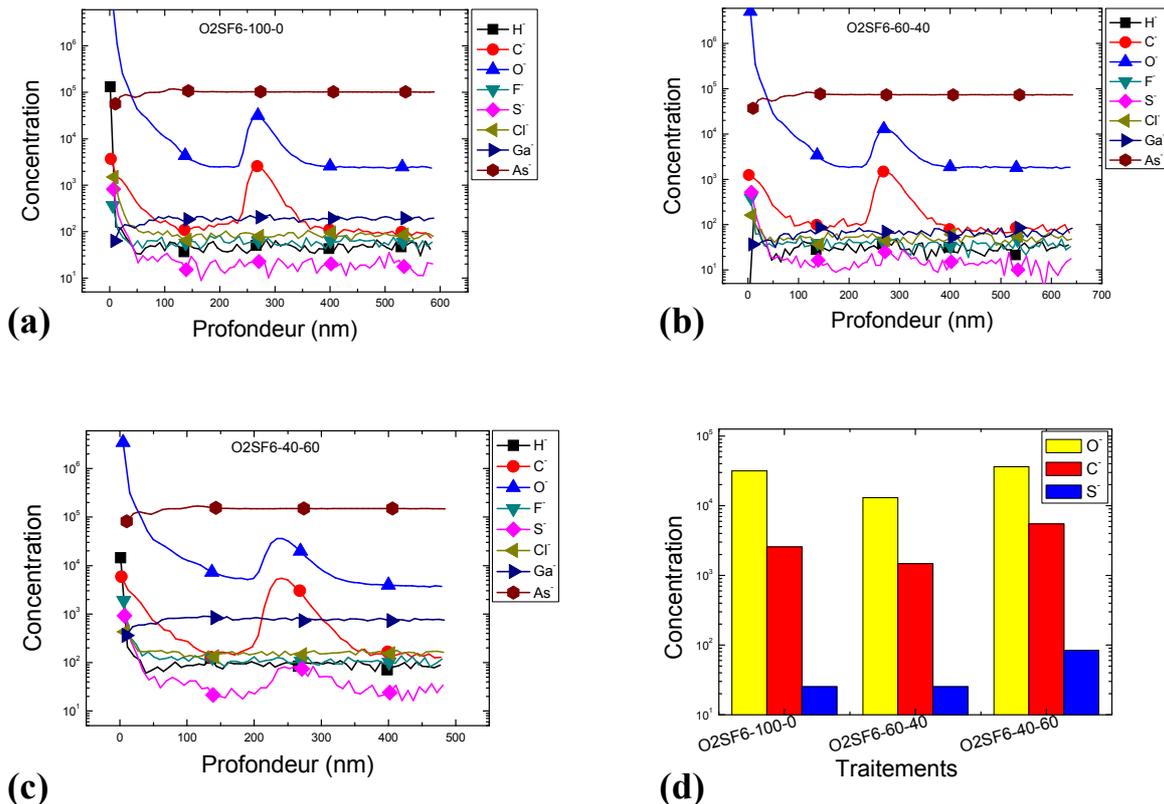


Figure 53: Analyses SIMS d'interfaces de reprise d'épitaxie après des plasmas composés d'O₂ (débit 1000ml/mn) (a), O₂:SF₆ de débits (ml/mn) 600:400 (b), et 400:600 (c) (d) histogramme représentant les contaminations en O, C et S des différents échantillons.

3.2.3.3.2 Influence de la puissance d'excitation

La puissance d'excitation du plasma est à l'origine de la création du plasma. Conduisant à la dissociation des molécules et ce, de manière plus ou moins complète, elle détermine le taux d'espèces réactives. L'analyse XPS et SIMS d'échantillons préparés à deux puissances différentes, 200W et 800W a été effectuée. 200W est la puissance minimale que l'on doit appliquer pour amorcer le plasma.

Les spectres XPS présentent des caractéristiques similaires. Ils n'indiquent pas de différence notable dans les caractéristiques –composition et épaisseur- des oxydes formés lors des deux traitements, comme le montre la Figure 54 (a et b).

La Figure 54 (c et d) illustre les résultats que nous avons obtenus. Notons que, pour cette série, l'analyse SIMS a été poussée jusqu'à atteindre la seconde interface entre la couche tampon de GaAs et le substrat *epiready*. Nous pouvons ainsi comparer les deux interfaces,

correspondant initialement à la surface traitée par plasma et à la surface « standard » d'un substrat commercial.

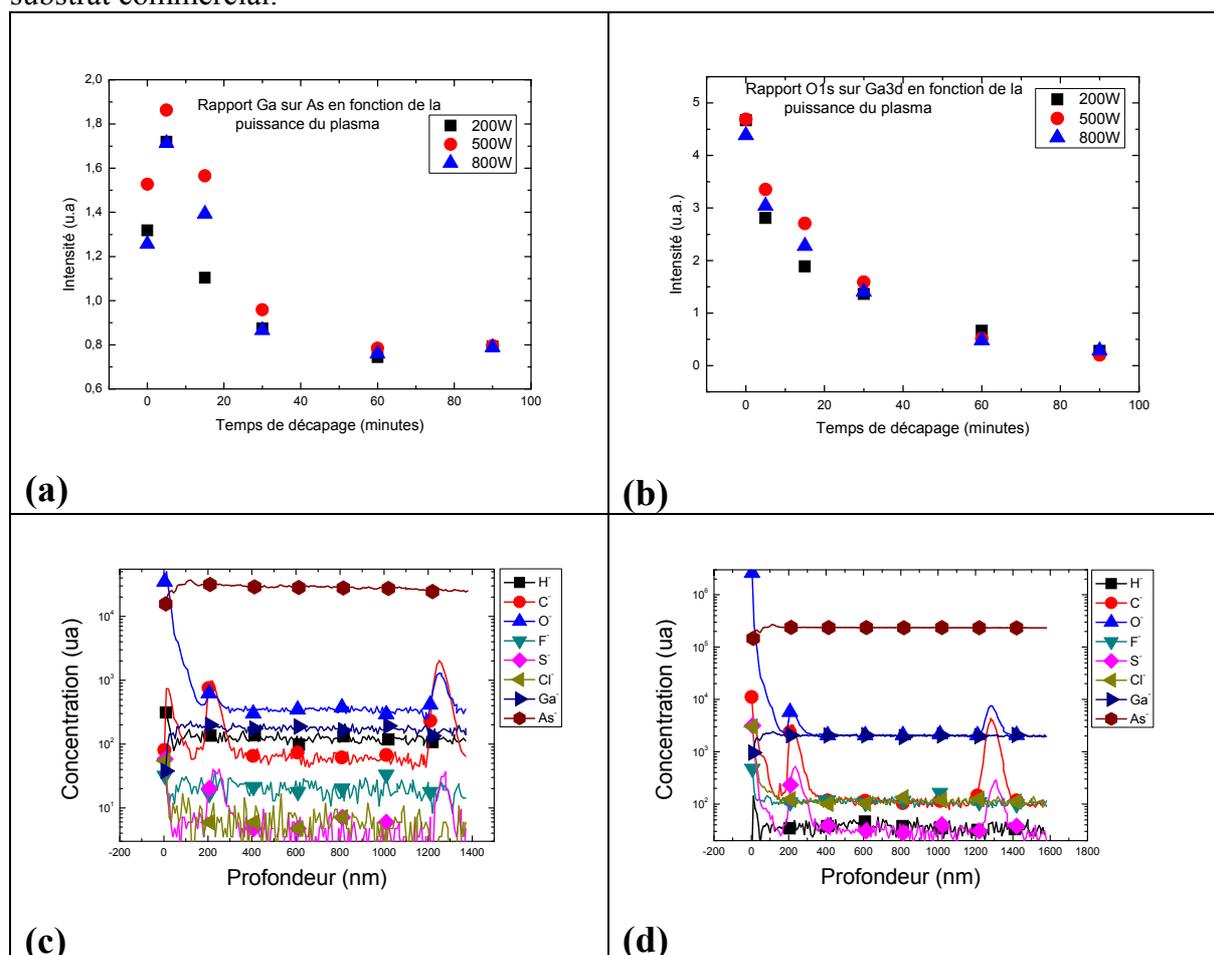


Figure 54: Influence de la puissance lors du plasma O_2SF_6 sur : les caractéristiques de l'oxyde formé, épaisseur et composition, obtenues par analyse XPS (200W (a) et 800W (b)), et la contamination de l'interface de reprise d'épitaxie, à 200W (c) et à 800W (d), obtenue par analyse SIMS.

Pour ce qui concerne l'interface -traitée plasma- des deux échantillons, les contaminations en carbone et en oxygène sont supérieures respectivement d'un facteur 1.6 et 1.7 pour l'échantillon dont le traitement par plasma a été effectué à 800W par rapport celui traité à 200W. Les niveaux de carbone et d'oxygène dépendent donc de la puissance : ces résultats montrent qu'utiliser une puissance importante augmente le niveau de contamination résiduelle après désoxydation thermique de l'échantillon. Même si les effets physiques sont minimisés dans les traitements par plasma micro-onde, il apparaît donc qu'ils contribuent tout de même. On note que le niveau de soufre est identique sur les deux échantillons et que la puissance excitatrice n'influe pas sur le comportement de cet élément. Il sera préférable à l'avenir de travailler à une puissance d'une valeur de 200W.

La reprise d'épitaxie sur une surface traitée par plasma et sur une surface « standard » d'un substrat commercial conduit à l'obtention d'interfaces avec des niveaux de contamination du même ordre. Cette comparaison démontre une nouvelle fois le fort pouvoir de décontamination du traitement par plasma et son adéquation à l'utilisation pour la reprise d'épitaxie.

3.2.3.3.3 Influence de la durée d'exposition au plasma

Le dernier paramètre que nous avons étudié est la durée d'exposition au plasma d' O_2SF_6 . Nous avons exposé trois échantillons au plasma pendant trois durées différentes, 1 minute, 3 minutes (la durée usuelle) et 5 minutes.

Les épaisseurs des oxydes formés valent 2.8nm, 4.4nm et 5nm pour des durées d'exposition de 1, 3 et 5 minutes. L'oxydation de la surface est donc un mécanisme lent, comme l'oxydation des surfaces de GaAs par un traitement UV-ozone, où 13 minutes sont nécessaires pour atteindre l'épaisseur d'oxydation maximale.

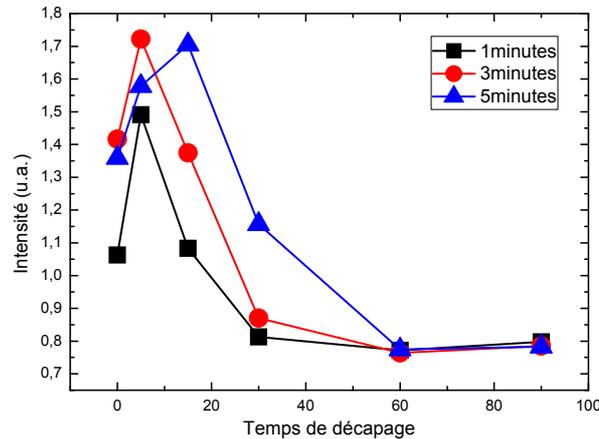


Figure 55: Influence de la durée du plasma O_2SF_6 sur la composition (évolution de l'intensité du pic Ga_{3d}) et l'épaisseur de la couche formée à la surface du GaAs

Notons que les analyses SIMS révèlent des contaminations comparables quelle que soit la durée (Figure 56). Remarquons toutefois que les surfaces de départ étaient relativement propres, les couches homoépitaxiées utilisées pour cette étude n'ayant pas subi de procédé technologique contaminant.

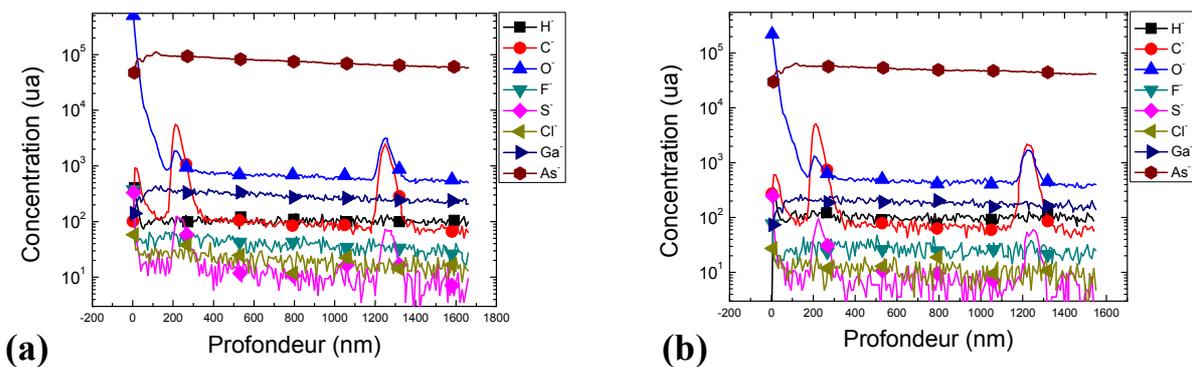


Figure 56: Analyse SIMS de l'influence de la durée du plasma O_2SF_6 sur la contamination à l'interface de reprise d'épitaxie, 1 minute (a), 5 minutes (b)

Rappelons que le but des procédés de préparation de surface est de former une couche d'oxyde propre. Il est toutefois préférable que son épaisseur en soit minimisée, à condition qu'elle soit uniforme. En effet, nous verrons dans les paragraphes suivants que l'utilisation d'une épaisseur d'oxyde importante induit des rugosités parasites lors de la désoxydation thermique de l'échantillon. Les constantes de temps mises en jeu dans cette technique permettront d'utiliser la durée du traitement pour faire varier l'épaisseur d'oxyde formé. Il conviendra donc d'adapter ce paramètre, en fonction du caractère contaminant des procédés technologiques que les surfaces à traiter auront subis.

3.2.3.4 Nettoyage par plasma O₂

La reprise d'épitaxie sur une surface de GaAs masquée partiellement par un nitrure de Silicium (Si₃N₄) ou un oxyde de Silicium (SiO₂) impose de ne pas utiliser un plasma d'O₂SF₆ car le Fluor attaque chimiquement le Si.

Dans la perspective de préparation de surfaces structurées de ce type, nous avons étudié par XPS des échantillons nettoyés par un plasma uniquement composé d'O₂. La Figure 57(a) révèle que des plasmas d'O₂, dont les débits sont différents et qui ont une même puissance (mais avec une ionisation différente des espèces à l'intérieur du plasma), produisent des oxydes de mêmes épaisseurs. La comparaison des profils XPS des échantillons traités par plasma O₂ avec celui traité d'un plasma O₂SF₆ standard montre une épaisseur inférieure de la couche d'oxyde, d'environ la moitié de celle obtenue par O₂SF₆. On a aussi observé que la puissance d'excitation du plasma n'avait pas d'influence sur la composition de la couche. Seule la durée du plasma a une influence sur l'épaisseur d'oxyde formé, comme pour le traitement par plasma O₂SF₆. Les tendances sont donc les mêmes que pour l'étude menée sur le plasma O₂SF₆, avec des épaisseurs d'oxydes plus faibles. La Figure 57 (b) nous indique que l'on observe une déplétion en Arsenic identique à celle qui est observée lors d'une exposition à un plasma O₂SF₆.

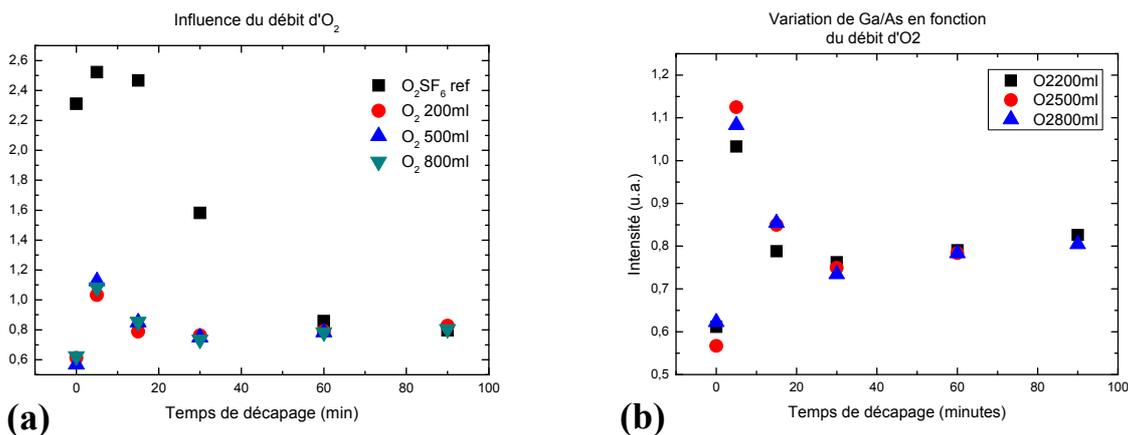


Figure 57 : Influence du débit d'O₂ lors d'un plasma O₂ (a), et du rapport Ga_{3d}/As_{3d} en fonction du débit d'O₂ (b)

L'analyse SIMS d'échantillons non traités ayant subi un plasma O₂ avant leur reprise d'épitaxie d'interface révèle des concentrations de contaminations comparables à celles obtenues lors d'un traitement par O₂SF₆ (voir Figure 53). L'absence de SF₆ du plasma évite la contamination résiduelle en S que nous avons mise en évidence à l'interface de reprise d'épitaxie observée lors d'un plasma O₂SF₆.

Ces résultats montrent un comportement comparable des deux plasmas, à condition que les surfaces ne soient pas fortement contaminées. Une étude préalable à cette thèse avait alors montré que le traitement par plasma O₂:SF₆ était plus efficace pour supprimer certaines des résines utilisées dans nos procédés technologiques. Toutefois, dans le cas du nettoyage de surfaces partiellement recouvertes de Si₃N₄, les surfaces n'ont pas subi d'étapes contaminantes. La couche de Si₃N₄ a seulement été localement supprimée par une attaque avec une solution tamponnée d'acide fluorhydrique et la résine de photolithographie qui protégeait la surface restante enlevée avec de l'acétone et rincée à l'eau désionisée. On pourra donc leur appliquer un plasma O₂.

Le traitement par plasma $O_2:SF_6$ nous offre la possibilité d'attaquer le nitrure de silicium et le dioxyde de silicium. Cet aspect est maintenant étudié dans l'équipe pour supprimer le diélectrique après avoir effectué une reprise d'épitaxie localisée sur la surface GaAs partiellement couverte de Si_3N_4 . Les résultats préliminaires sont encourageants. Ceci nous offrirait la possibilité de réaliser des surfaces structurées par épitaxie, et pour l'épitaxie. On pourrait ainsi par exemple réaliser des zones actives localisées et les enterrer.

3.2.3.5 Conclusion

Nous avons présenté les techniques disponibles pour la préparation ex-situ de surfaces de GaAs dédiées à l'épitaxie, qui permettent de former en surface de GaAs une couche d'oxyde propre. En particulier, nous avons précisé l'influence des différents paramètres d'application d'un plasma $O_2:SF_6$ sur l'oxydation et la décontamination de surfaces de GaAs pour la reprise d'épitaxie, technique que nous avons contribué à développer et qui s'avère performante pour cette application.

Nous allons maintenant discuter quelles sont les techniques envisageables pour décomposer l'oxyde ainsi formé à l'intérieur du réacteur d'épitaxie de manière à disposer des surfaces de GaAs, atomiquement lisses et propres, aptes à la mise en œuvre de l'épitaxie.

3.3 Nettoyage de surface *in-situ*

Nous allons nous intéresser à l'étape qui suit la préparation ex-situ d'une couche d'oxyde propre en surface que nous venons de détailler. Cette étape consiste à décomposer la couche d'oxyde à l'intérieur du réacteur d'épitaxie, pour disposer d'une surface, propre et atomiquement plane, adaptée à la réalisation de l'épitaxie.

3.3.1 Techniques de désoxydation

L'étape de désoxydation de la surface est un point critique qui détermine la qualité des couches minces qui seront élaborées par la suite sur la surface traitée. Beaucoup de procédures *in situ* ont été étudiées dans ce but, je vais présenter les principales, avant de concentrer mon propos sur la technique que nous avons plus particulièrement étudiée, qui consiste en la désoxydation par plasma hydrogène.

3.3.1.1 Désoxydation par bombardement ionique ou électronique

Au départ des travaux menés en épitaxie par jets moléculaires, ce type de nettoyage était largement utilisé [par ex. Singer 1981]. Quand un ion très ionisé (plus de 3 fois) interagit avec la surface, les électrons des atomes du matériau bombardé remplissent les niveaux inoccupés de l'ion. La désorption d'atomes de la surface peut en résulter, ainsi qu'un réarrangement atomique. Cependant ce type de nettoyage a été rapidement abandonné, pour être remplacé par un traitement de désoxydation thermique. En effet, des dommages causés par le bombardement avaient été repérés, ainsi que l'implantation d'impuretés dans le matériau [Ingrey 1992].

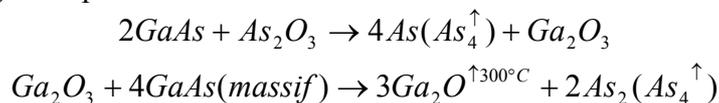
Les travaux de Palmer et al [Palmer 1994] ont permis de montrer que l'interaction d'électrons photo excités avec des molécules adsorbées sur un substrat pouvait mener à une dissociation moléculaire et à une désorption d'espèces. Cette hypothèse a été démontrée expérimentalement [Zanetti 1994]. Dans le cas du GaAs, Burke et al [Burke 1998] sont

parvenus à nettoyer la surface de l'oxyde superficiel et des contaminants qui la polluaient par irradiation d'un flux d'électrons à 100eV. Cette technique de nettoyage est non destructive pour la surface. Elle est toutefois très difficile à mettre en œuvre sur de grandes surfaces.

Récemment, cette technique a été mise à profit pour nanostructurer la surface. La formation de motifs de dimensions nanométriques a en effet été obtenue par insolation électronique de l'oxyde de surface, permettant localement d'aboutir à sa décomposition [Ishikawa 1998].

3.3.1.2 Désorption thermique de l'oxyde

La désorption thermique est la technique la plus communément utilisée pour enlever la couche d'oxyde. L'oxyde est désorbé par augmentation de la température du substrat à 600°C [Vasquez 1983]. La structure de la couche d'oxyde, avec l'oxyde d'arsenic en surface et l'oxyde de gallium sous celui-ci, impose un nettoyage en deux étapes. D'abord, l'oxyde d'arsenic surfacique, se désorbe à 400°C car il est plus volatil que l'oxyde de gallium. Ce dernier se désorbe à 580°C [Contour 1985] [Allwood 2000] [Tomkiewicz 2006]. Cependant la décomposition de la couche d'oxyde peut impliquer une consommation du GaAs massif sous-jacent par les réactions :



De nombreuses études ont montré que la désorption thermique de l'oxyde naturel d'une surface GaAs(100) produisait une surface rugueuse et trouée [Guillén-Cervantes 2000]. Ce résultat a été attribué à une inhomogénéité spatiale de la réaction entre l'oxyde d'arsenic et le GaAs massif [Smith 1991]. De plus, il a été montré [Van Buuren 1991] que l'oxyde se désorbait préférentiellement autour des trous déjà formés, accentuant la rugosification de la surface.

Nous avons réalisé une série d'échantillons afin d'étudier la morphologie de surface après décomposition de l'oxyde formé par plasma O₂SF₆. Pour comparaison, nous avons positionné sur un même porte-substrat trois échantillons : un substrat *epiready*, deux morceaux d'une même homo-épitaxie ayant subi respectivement un traitement UV-ozone (conditions standards : 13mn) et un traitement par plasma O₂SF₆ (conditions standards : 800W, 3mn, 800:200). Nous avons chauffé le porte-substrat dans le bâti d'épitaxie en contrôlant par RHEED la décomposition de l'oxyde pour les trois surfaces. La température de désorption de ces traitements s'est avérée différente : 590°C pour le substrat *epiready*, de 620°C pour l'échantillon UVOCS et de 630°C pour l'échantillon O₂SF₆. L'oxyde en surface des substrats *epiready* présente une épaisseur plus faible (3mc) que les deux autres, ce qui explique sa température plus faible de désoxydation. Les deux derniers ont une épaisseur comparable (env. 4-5nm), la différence sensible de leur température de désoxydation est peut-être due à la différence de leur composition initiale. Après avoir sorti le porte-substrat du bâti EJM et décollé les échantillons, ces surfaces désoxydées ont été étudiées au microscope à force atomique (AFM).

La Figure 58 présente les images que nous avons obtenues. La rugosité de la surface est importante pour tous les échantillons. Nous avons mesuré des rugosités moyennes (rms : root mean square, caractéristique AFM) de 3.27nm, de 3.88nm et de 4.98nm pour les échantillons *epiready*, UVOCS et O₂SF₆ respectivement. Ces résultats confirment les résultats publiés : ces rugosités sont le résultat de la réaction chimique de désoxydation qui consomme le matériau massif GaAs superficiel.

Remarquons que cette rugosité peut facilement être lissée en utilisant quelques cycles de dépôt d'une monocouche de GaAs suivi de courts lissages sans croissance sous arsenic. Typiquement, une dizaine de cycles sont nécessaires pour une surface *epiready*. Ce résultat peut être encore amélioré par l'application en fin de cette procédure d'un lissage plus long (3mn). Cette procédure est utilisée routinièrement au LAAS pour le lissage des surfaces de substrat *epiready* au départ de l'épitaxie de la couche tampon de GaAs.

Malgré cette possibilité, la désoxydation thermique de surfaces traitées par UVOCS ou par plasma n'est toutefois pas adaptée à un des objectifs de cette étude, à savoir la reprise d'épitaxie sur surfaces nanostructurées, dont les motifs nanométriques ont typiquement une

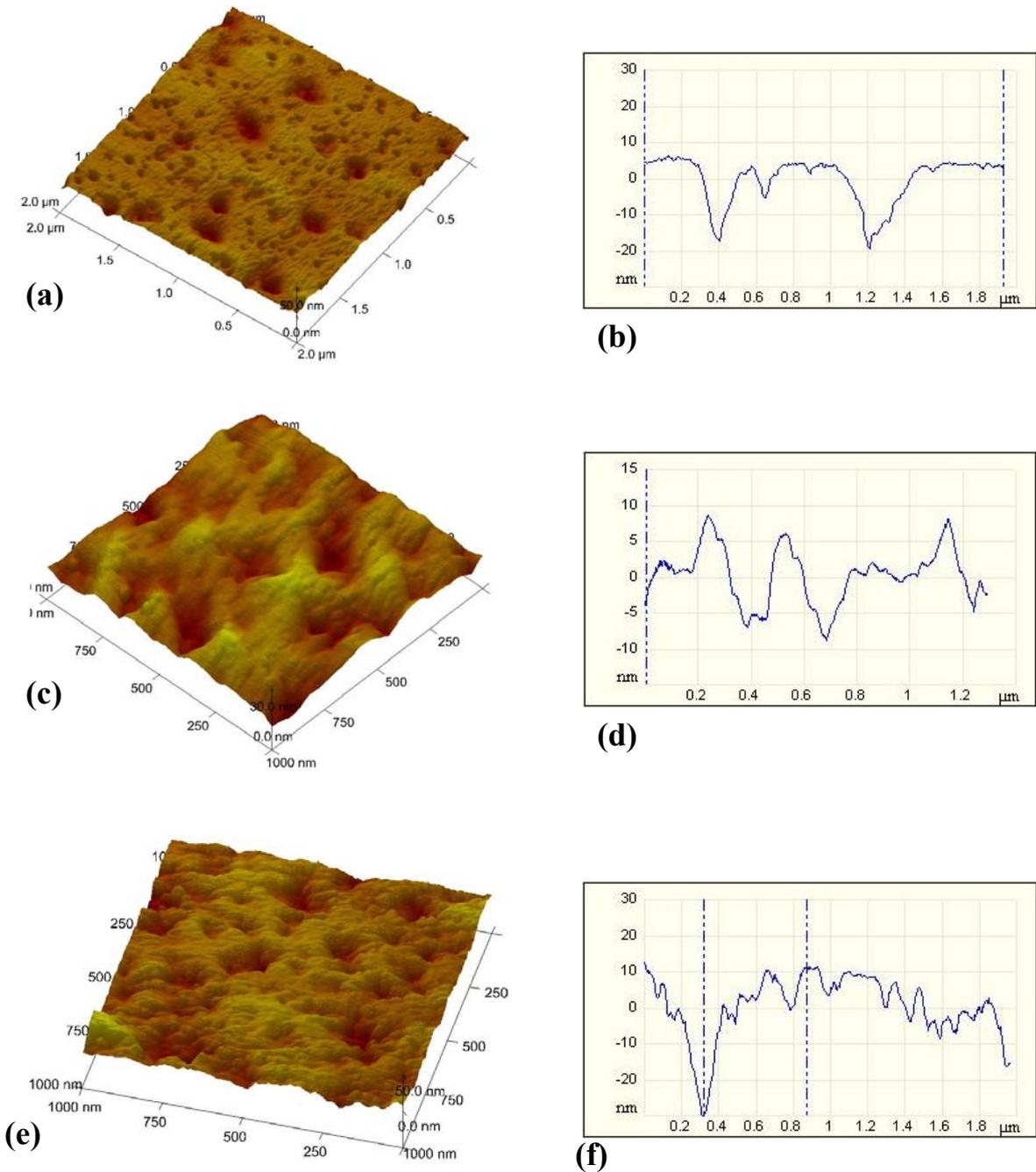


Figure 58: Images et profils AFM d'échantillons désoxydés thermiquement: substrat *epiready* (a et b), traitement UVOCS (c et d) et traitement par plasma O_2SF_6 (e et f)

hauteur comprise entre 10nm et 40nm, avec une géométrie prédéterminée. En effet, la formation d'une rugosité superficielle conduirait à la dégradation des motifs. Il nous a donc été nécessaire de développer une technique alternative qui soit compatible avec nos objectifs, c'est-à-dire qui préserve la topographie de la surface à l'échelle atomique.

3.3.1.3 Décomposition de l'oxyde à l'aide d'un flux de Ga

Au départ, ce type d'approche a été développé et utilisé pour désoxyder les substrats de Si [Wright 1980]. La technique utilisée consiste en l'envoi d'un flux de gallium sur la surface oxydée de silicium, à 800°C. Le principe réside dans la formation de molécules d'oxyde de gallium au détriment de l'oxyde de silicium qui est ainsi progressivement éliminé. Le contrôle de la dose de Ga déposé n'est pas nécessaire. En effet, à cette température, l'oxyde de gallium formé se ré-évapore immédiatement, laissant une surface de silicium complètement nue. Notre équipe a démontré, par RHEED et spectroscopie d'électrons Auger, la possibilité de réaliser cette étape en remplaçant le gallium par du silicium, ce qui évite toute contamination par le gallium, et permet l'utilisation de températures de désoxydation plus faibles (650°C) [Castagné 1988]. Ce résultat a été confirmé depuis lors par spectroscopie de photoémission [Jimenez 1994] et microscopie à force atomique [Wilk 1997].

Cette approche a été par la suite transposée pour la désoxydation du GaAs [Asaoka 2003] [J.H.Lee 2006] [Wasilewski 2004], obtenue par l'exposition de la surface de GaAs à un flux de Ga, sans As et à 450°C. Le but était de former directement du Ga₂O qui est volatil à cette température, prévenant ainsi toute consommation du Ga du substrat par la décomposition du Ga₂O₃ en Ga₂O, et évitant ainsi de rugosifier la surface.

Pour cette application, en revanche, la quantité de Ga doit être ajustée. La quantité nécessaire au nettoyage dépend de l'épaisseur de l'oxyde. Si elle n'est pas suffisante, une épaisseur résiduelle d'oxyde subsistera et ce dernier pourra être décomposé en élevant la température de l'échantillon à ~610°C. La rugosité finale de la surface dépendra de l'épaisseur d'oxyde après l'exposition au flux de Ga. Si la quantité de gallium est trop importante, un changement de reconstruction de surface sera observé. La reconstruction (3×1) se transformera en (4×2) Ga, indiquant une surface riche en Ga : on pourra même former des gouttelettes de Ga à la surface. Pour les surfaces de substrats GaAs(100) *epiready*, on obtient une surface atomiquement lisse pour une quantité typique de 8MC de Ga.

Nous n'avons pas exploré cette solution, car elle ne nous est pas apparue indispensable pour les études que nous avons menées. En effet, la technique que nous avons développée, décrite dans le paragraphe suivant, a conduit à de très bons résultats, compatibles avec les reprises d'épitaxie que nous souhaitions effectuer. Néanmoins, les résultats obtenus par cette technique de désoxydation par élément III sont concluants. Ce peut être une technique alternative à envisager dans le futur, dans le cas où les surfaces que nous aurions à désoxyder ne supporteraient pas un traitement par plasma d'hydrogène. Dans le cas de son application à la désoxydation de surfaces structurées, où plusieurs types de surfaces adjacentes coexistent, il faudra tout d'abord vérifier que son application est efficace. Les oxydes peuvent avoir des caractéristiques (épaisseur, composition) différentes suivant l'orientation de la surface, ce qui peut conduire à des différences dans leur désoxydation.

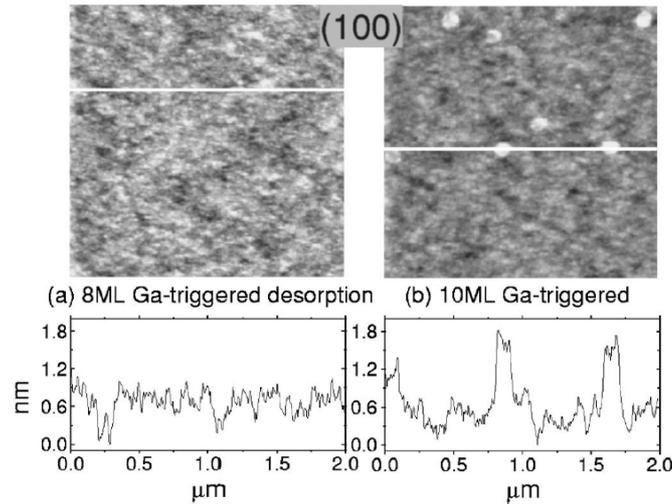


Figure 59: Images AFM d'une surface de GaAs(100) après 8ML de Ga (a) et après 10ML de Ga où des gouttes de Ga se sont formées (b). [J.H.Lee 2006]

3.3.2 Désoxydation sous flux d'Hydrogène atomique

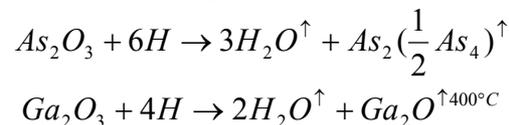
Nous allons détailler le principe, l'état de l'art et les travaux que nous avons développés sur cette technique. Nous allons montrer comment le traitement d'une surface par hydrogène conduit à sa désoxydation, en aboutissant en l'obtention d'excellentes planéité et propreté, en particulier dans le cas de surfaces traitées par plasma $O_2 : SF_6$.

3.3.2.1 Etat de l'art

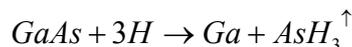
3.3.2.1.1 Réaction de désoxydation

Une méthode permettant la désorption de l'oxyde en exposant la surface du semi-conducteur à un flux d'hydrogène atomique a été proposée par Chang et al [Chang 1981]. L'hydrogène atomique réagit chimiquement avec l'oxyde pour former des composés volatils. Dans ce premier résultat, les auteurs ont proposé que les composés volatils formés soient H_2O , AsH_3 et Ga_2H_6 , ce qui, par la suite a été infirmé.

Le nettoyage assisté par hydrogène est typiquement réalisé à des températures modérées de $300^\circ C$ à $450^\circ C$. Sous certaines conditions, on peut désorber thermiquement l'oxyde d'arsenic et le Ga_2O sans l'aide d'hydrogène, le but étant ensuite de réduire le Ga_2O_3 en Ga_2O afin de le désorber [Yamada 1992].



Cependant l'exposition d'une surface de GaAs au plasma d'hydrogène déséquilibre la stœchiométrie de la surface par la réaction :



Ainsi, si cette réaction a lieu pendant la désoxydation, une deuxième réaction se produira :



Cela conduira à la consommation du GaAs massif pour former des gouttelettes de Ga, qui réduiront le Ga_2O_3 en Ga_2O volatil. On pourrait rétablir la stœchiométrie de la surface par une exposition à un flux d'élément V, mais il est préférable de stopper l'exposition au plasma

d'hydrogène avant que la déplétion en arsenic de la surface ne s'opère. Remarquons que ce problème est différent de celui qui se produisait dans le cas de la désoxydation thermique. Ici, en effet, la consommation du GaAs massif n'est pas inhérente au processus de désoxydation. Il ne se produira que si la surface nue de GaAs est exposée à un flux d'hydrogène. Il sera donc nécessaire de contrôler finement le processus de décomposition de l'oxyde de manière à éviter autant que faire se peut l'exposition de la surface GaAs sous-jacente [Yamada 1992].

Une méthodologie différente a été utilisée par Petit et al [Petit 1992], [Petit 1994] pour nettoyer le GaAs. Ces auteurs ont procédé en deux étapes, la première consistant en une exposition à l'hydrogène atomique à température ambiante permettant ainsi de décomposer l'oxyde d'arsenic, la deuxième étape se déroulant à 300°C, et permettant d'éliminer l'oxyde de gallium. Cette température est toutefois un peu faible. En effet, l'optimisation de la température du substrat pour désorber l'oxyde de gallium a été précisée par la suite. Il a été montré [Ide 1994] que l'inefficacité du nettoyage à basse température (en dessous de 210°C) n'était pas simplement due à une diminution de la vitesse de réaction mais qu'elle était causée par un masquage du Ga₂O₃ par le Ga₂O, résidant en surface. En effet, le traitement par un plasma hydrogène d'une surface de GaAs oxydée produit la formation du complexe Ga₂O. Son nettoyage nécessite la suppression de ce complexe qui est efficace à partir de 400°C.

3.3.2.1.2 Contamination et morphologie de la surface après le plasma d'hydrogène

Burke et al [Burke 1997] ont montré qu'une désoxydation avec de l'hydrogène permettait de limiter la diminution de la concentration de porteurs lors du franchissement de l'interface de reprise d'épitaxie. Une autre étude [Ritchie 1997] a montré l'efficacité de ce nettoyage en comparant par SIMS son effet et celui d'une désoxydation thermique sur la concentration des contaminants O, C et Si à l'interface de reprise d'épitaxie. Leurs résultats montrent que la concentration en carbone est nettement réduite, mais cependant que les concentrations en Si et O restent plus élevées, ils attribuent ce résultat à une formation de SiO₂ à l'interface de reprise d'épitaxie. Ils ont aussi observé que le départ d'oxyde par une exposition à un flux d'hydrogène atomique ne rugosifie pas la surface.

La surface de GaAs(001) présente différentes reconstructions en fonction de la stœchiométrie de la surface, de la température et de la présence ou non d'un flux d'arsenic. Dans les conditions normales d'épitaxie, sous pression d'As, la reconstruction de surface la plus stable pour une surface GaAs(001) à 400°C est la structure riche en As c(4×4). La reconstruction de surface en présence d'hydrogène pour cette température est différente, de type (2×1). Pour les températures supérieures, des reconstructions analogues seront obtenues mais observées dans des plages de température différentes comme le montre la Figure 60.

Khatiri et al [Khatiri 2004] ont observé, au RHEED ainsi que par STM, une reconstruction (2×4) après désoxydation à 400°C sous flux d'hydrogène atomique sans pression d'As. Cette observation montre que, malgré l'absence d'un flux d'arsenic de la surface, la surface reste riche-As, ce qui est cohérent avec la thermodynamique. A haute température (>450°C) l'exposition à un flux d'hydrogène n'a aucune influence sur la morphologie de la surface [KhatiriB 2004] ; ce qui est contradictoire avec la rugosification observée par d'autres auteurs [Yamada 1992].

Cette technique permet donc de décomposer l'oxyde d'une surface de GaAs à des températures plus basses que celles qui sont nécessaires par la voie thermique. Ceci peut constituer un avantage pour les reprises d'épitaxie. En effet, la diffusion surfacique des espèces après désorption de l'oxyde sera plus faible à faible température, ce qui permettra donc de préserver plus facilement des motifs de dimension nanométrique. Il reste toutefois à confirmer auparavant que la désorption par H conduit à des surfaces lisses quand cette technique est appliquée aux surfaces traitées par plasma.

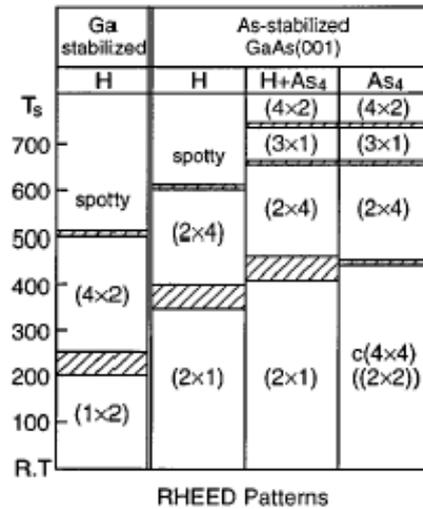


Figure 60: Dépendance de la reconstruction de surface du GaAs(001) en fonction de la température du substrat sous flux d'H, flux d'As et flux d'As et d'H. [Okada 1996]

3.3.2.2 Obtention de l'hydrogène atomique

Différentes possibilités sont envisageables pour obtenir de l'hydrogène atomique. On peut générer de l'hydrogène atomique en craquant la molécule de H₂ avec un filament de tungstène chauffé au-dessus de 1500°C [Eyink 2005] [Tomkiewicz 2006]. On peut aussi utiliser un plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance) [Lu 1990] [Akatsu 1999], l'hydrogène atomique ou radicalaire étant généré par une décomposition thermique de la molécule de di-hydrogène lorsqu'elle passe à travers un tube chaud. Enfin, une cellule plasma RF peut être utilisée. Au LAAS-CNRS, le choix s'est porté sur cette dernière solution. En effet ce type de cellule est maîtrisé au laboratoire pour l'épitaxie par jets moléculaires car il est déjà utilisé pour obtenir de l'azote atomique nécessaire à la réalisation de couches à nitrures dilués telles que GaAsN et GaInAsN [Carrère 2002]. Le design de la canalisation d'hydrogène et le montage de la cellule plasma RF d'Oxford Applied Physics sur le réacteur ont été réalisés par Guy Lacoste et Alexandre Arnoult (cf chapitre 1).

3.3.2.3 Désoxydation par plasma d'Hydrogène

Nous avons mené une étude pour optimiser les conditions de désoxydation de surfaces de GaAs par plasma RF d'hydrogène. Il s'agissait en particulier de trouver la meilleure température pour réaliser cette étape, nous souhaitons minimiser la température pour aboutir à une surface finale plane tout en sachant, par notre étude bibliographique, qu'il fallait appliquer une température supérieure à 400°C. Il nous a également fallu identifier les différents paramètres de fonctionnement de la cellule d'Hydrogène (débit d'H, puissance d'excitation et déflexion des ions), pour minimiser la rugosité finale de la surface désoxydée. Nous étions parvenus à l'obtention d'une rugosité moyenne minimale (rms AFM) de 3.27nm dans le cas du substrat *epiready* pour une désoxydation réalisée par la voie thermique (paragraphe 3.3.1.1), résultat que nous souhaitons améliorer.

Après désoxydation par plasma d'hydrogène optimisé, nous avons obtenu des rugosités bien plus faibles quel que soit le type d'oxyde initial. Ces résultats ont été obtenus en élevant la température du porte-substrat à une température de 475°C pour appliquer le traitement de désoxydation par hydrogène. La planéité mesurée (rms) est dans tous les cas excellente : rms (*epiready*)= 0.26nm, rms (UVOCS)= 0.35nm, rms (O₂SF₆)= 0.38nm (Figure 61). La première constatation sur ces résultats est que l'épaisseur de l'oxyde initial détermine

à nouveau la rugosité de la surface à la fin de la désoxydation, mais ce, à un ordre de grandeur inférieur à celui de la désoxydation thermique.

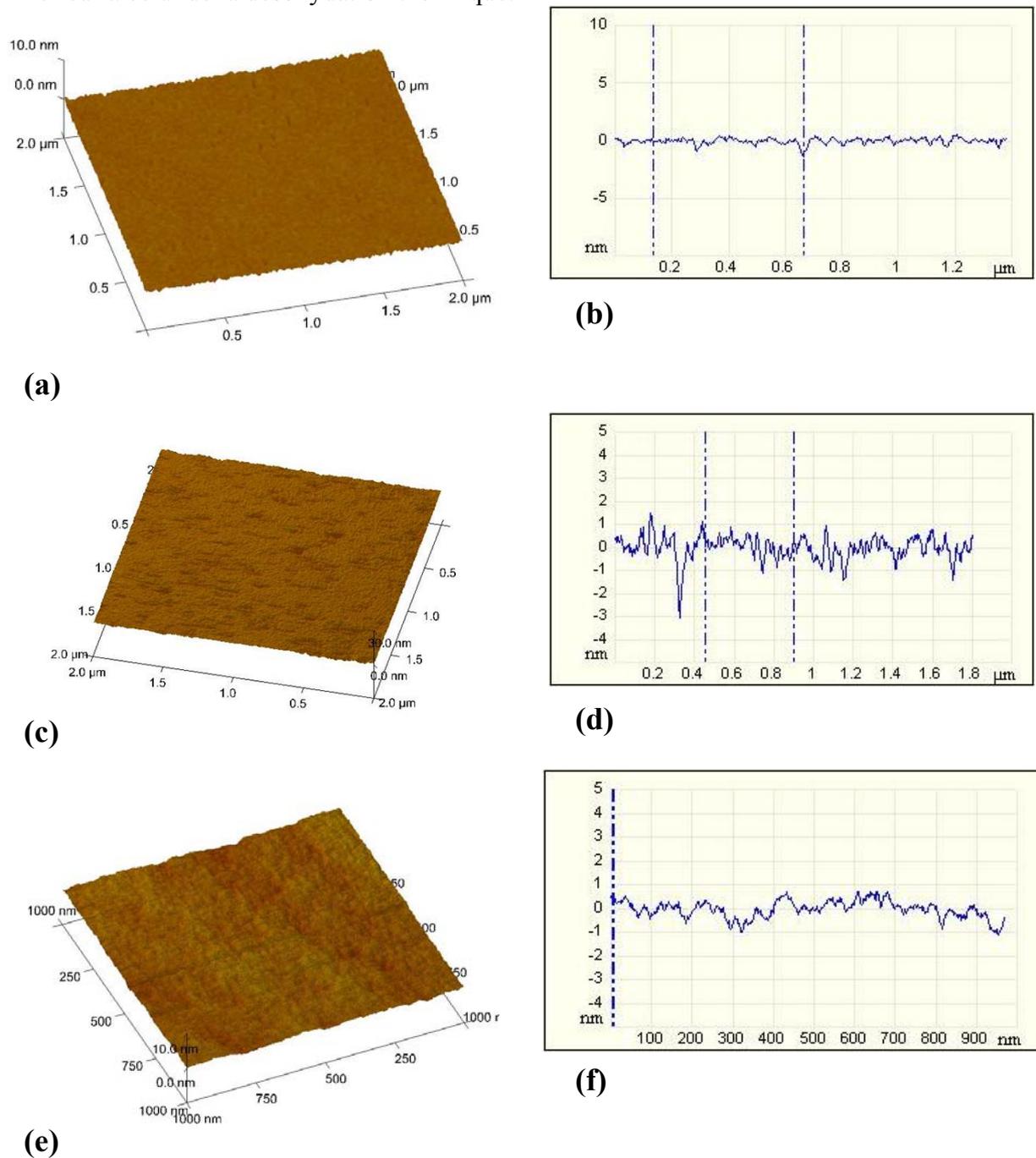


Figure 61: Images AFM et profils de rugosité d'échantillons désoxydés par une exposition à un plasma d'Hydrogène à 475°C, substrat epiready (a et b), homoépitaxies traitée par UV-ozone (c et d) et traitée par un plasma O₂:SF₆ (e et f)

Nous avons observé que la température de désoxydation a une influence primordiale sur la rugosité finale de la surface désoxydée conformément aux données de la littérature. En effet, alors que l'on obtient des rugosités excellentes pour des températures de désoxydation de 425°C et 475°C (0.26nm et 0.35nm respectivement), la rugosité devient beaucoup plus importante quand la température est de 500°C. On obtient alors une rugosité de 1.88nm (Figure 62).

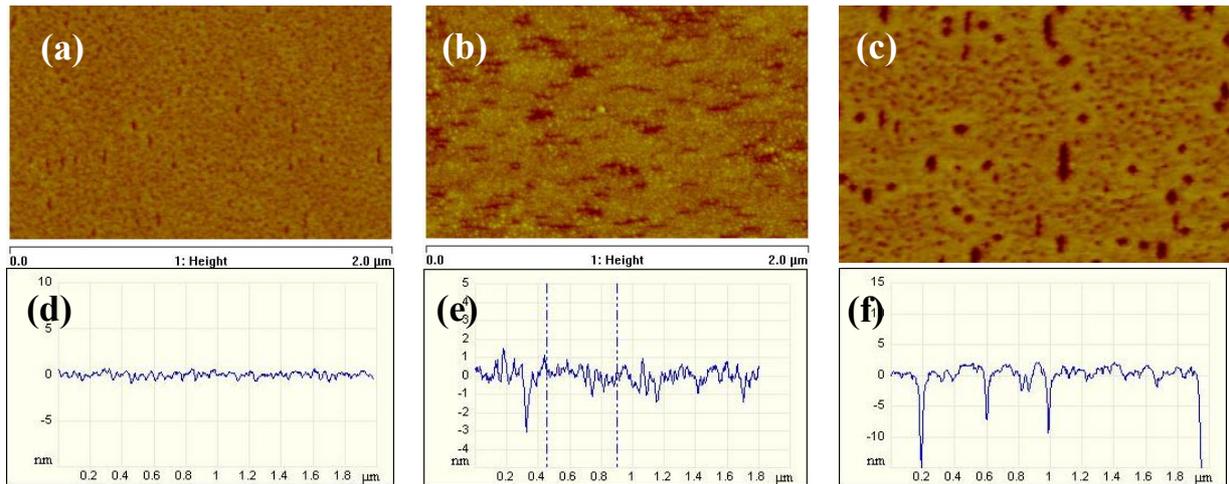


Figure 62: Images AFM d'une désoxydation à l'aide d'un plasma H à 425°C (a) et (d), à 475°C (b) et (e) et à 500°C (c) et (f)

La température de désoxydation doit être donc faible. Mais cette augmentation de rugosité avec la température n'est pas inhérente aux mécanismes mis en jeu pendant la désoxydation sous hydrogène. En effet, nous avons observé que la température à laquelle est portée la couche d'oxyde avant sa décomposition a une grande importance sur la rugosité du GaAs nu que l'on obtiendra après la décomposition de cette couche.

Pour cette démonstration, nous avons porté une surface de GaAs oxydée par plasma $O_2 : SF_6$ à la température de 550°C ; un autre essai a été effectué à la température de 580°C (Figure 63). A ces températures, la décomposition de l'oxyde n'est pas effective. Elle se produirait en effet à 630°C. Dans les deux cas, nous avons ensuite abaissé la température du porte-substrat à 475°C pour effectuer la désoxydation sous plasma hydrogène. Les images AFM montrent l'état de surface obtenu après désoxydation à basse température.

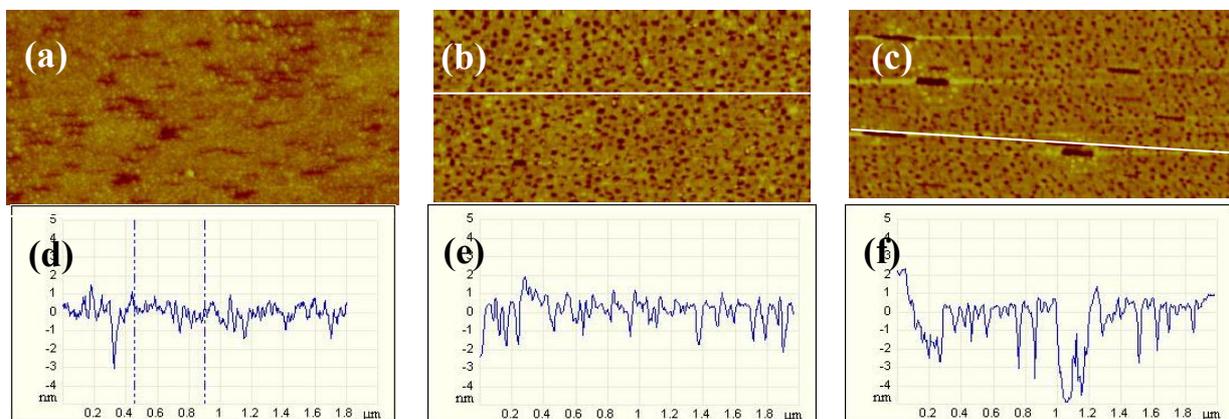


Figure 63: Influence de la température sur la rugosité finale après le départ d'oxyde obtenu dans les trois cas à) 475°C, sans chauffage de l'échantillon au-dessus de cette consigne (a et d), et échantillons préalablement chauffés à 550°C (b et e) et (c et f) 580°C, la largeur des différentes images mesure 2μm.

Nous observons après désoxydation que des trous se sont formés. Cela révèle que le processus de désoxydation thermique, qui inclut une consommation du GaAs massif, débute pour des températures bien inférieures à la température de désoxydation effective. Un réarrangement dans le plan de la couche d'oxyde semble se produire pendant le recuit à plus haute température induisant une inhomogénéité de la consommation du substrat qui conduit à la formation de trous lors de désoxydation de l'échantillon.

Le cycle de température imposé à une surface oxydée n'est donc pas dénué de conséquences. Il conviendra de maintenir la surface à basse température tant qu'elle sera

oxydée. En revanche, après désoxydation, la température pourra être augmentée sans conséquence négative sur sa planéité. A ce stade, nous avons voulu vérifier si l'exposition à un plasma d'hydrogène pouvait contribuer à détériorer la surface du semiconducteur. En effet, nous avons vu précédemment que la désoxydation par le plasma peut conduire, d'après la littérature [Yamada 1992], à une rugosification de la surface si cette dernière est exposée à l'hydrogène après sa désoxydation. D'autres travaux concluent au contraire sur la préservation de la surface lors du traitement sous hydrogène. Nous avons souhaité vérifier l'influence de ce traitement sur l'état final des surfaces. Dans ce but, nous avons exposé une surface de GaAs après la croissance d'une couche tampon épaisse, donc parfaitement propre et plane, à un plasma H. L'image AFM (Figure 64) montre l'état de la surface après son exposition au plasma hydrogène à 475°C dans des conditions usuelles de désoxydation, c'est-à-dire pendant une durée de 40 minutes sans flux d'As. La surface n'a pas été dégradée. Le plasma ne conduit donc pas à une rugosification de la surface, dans nos conditions expérimentales. Les rugosités observées lors de la désoxydation des surfaces sont uniquement dues au processus de décomposition des oxydes à plus hautes températures.

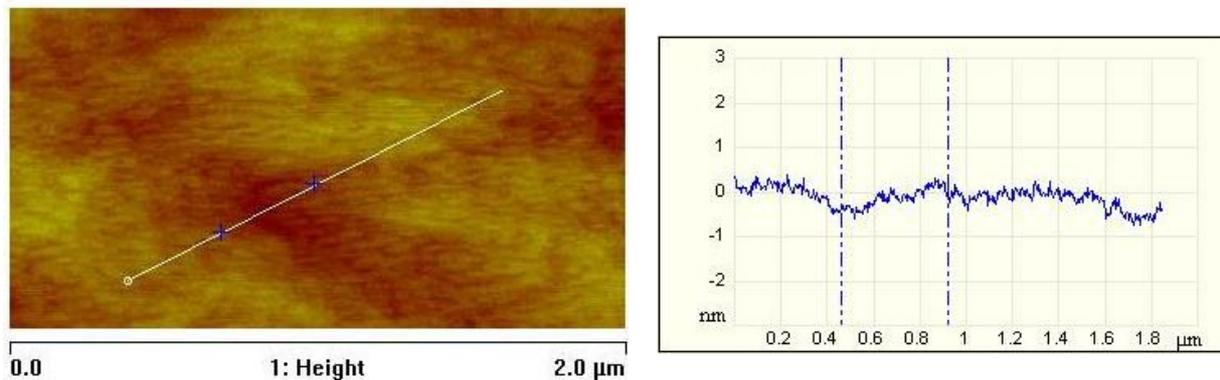


Figure 64: Image AFM d'une surface de GaAs d'une couche homoépitaxiée exposée à un plasma hydrogène à 475°C dans des conditions optimisées.

3.3.2.3.1 Complétion du nettoyage par plasma Hydrogène

L'inconvénient d'utiliser une température basse pendant le processus de désoxydation est lié au fait que la cinétique de la réaction de désoxydation en sera affaiblie, conduisant à une durée de cette étape prohibitive. Aussi, un compromis entre la rugosité et la durée de l'étape doit être trouvé. Nous avons considéré qu'une durée de désoxydation d'une à deux heures est acceptable, dans la mesure où elle est obtenue pour une température de 475°C, car elle conduit à l'obtention de surfaces d'excellente planéité atomique.

Il est difficile d'estimer qualitativement la fin de la désoxydation de la surface, dans la mesure où ce processus est très lent. Aussi, pour nous assurer que nous avons mené la désoxydation à son terme, nous avons enregistré l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire tout au long du traitement. La Figure 65 illustre un suivi représentatif. Le RHEED est une technique de caractérisation de surface pour laquelle la profondeur d'analyse est de l'ordre de 2 à 3 monocouches. La tache spéculaire est formée par les électrons réfléchis par la surface sans interaction avec matière. Aussi l'intensité est faible et varie lentement au début du processus, tant que les électrons ne sont diffusés que par l'oxyde amorphe dont l'épaisseur est encore supérieure à leur longueur de pénétration. Elle évolue ensuite rapidement dès que le signal du cristal GaAs commence à contribuer au signal réfléchi. Enfin, l'intensité se stabilise lentement en suivant un comportement asymptotique qui correspond à l'élimination des derniers résidus d'oxyde de la surface cristalline lisse. Le plasma est arrêté dès l'on observe une saturation de l'augmentation de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED.

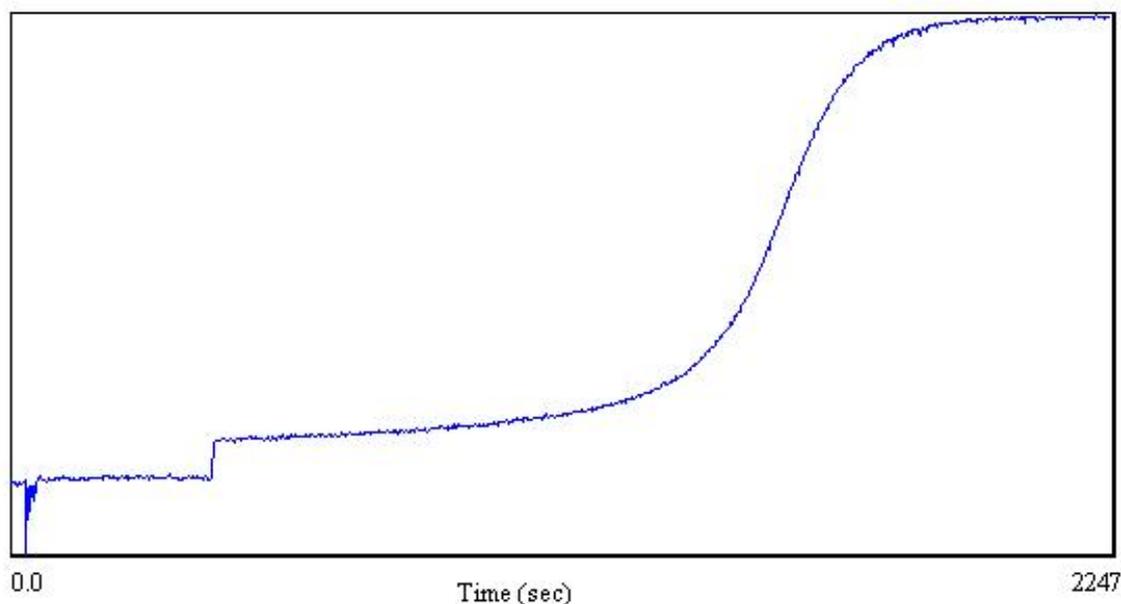


Figure 65: Variation de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED lors de la désoxydation de la surface par son exposition à un plasma d'hydrogène (475°C).

3.3.2.3.2 Durée typique de la désoxydation en fonction du type d'oxyde

Le grand nombre de désoxydations réalisées par plasma d'hydrogène (plus de 80) nous permet de dresser une statistique sur la durée moyenne de la désoxydation du substrat en fonction du traitement d'oxydation préalablement appliqué (Tableau 1).

Type de traitement	Épaisseur initiale de l'oxyde	Température du substrat	Durée moyenne de la désoxydation
Oxyde naturel	2nm	475°C	18 minutes
<i>Epiready</i>	2.3-3nm	475°C	27 minutes
<i>Epiready</i>	2.3-3nm	425°C	40 minutes
UVOCS	3-3.5nm	475°C	35 minutes
O ₂ SF ₆ (3mn)	5nm	475°C	1 heure 40 minutes
O ₂ SF ₆ (1mn)	2.2nm	475°C	1 heure 10 minutes

Tableau 1 : Tableau regroupant les durées moyennes de désoxydation en fonction du type d'oxyde initial

L'épaisseur de l'oxyde est un paramètre important. En effet un oxyde naturel a une épaisseur typique de 1.5-2nm (nos mesures (paragraphe 2.3.2.4), [Demagnet 1985]), un substrat *epiready* possède une couche d'oxyde d'épaisseur variable entre 2.3 et 3nm [Allwood 2000], le traitement UV-ozone, tel que nous l'avons appliqué, conduit à une épaisseur d'oxyde de 3-3.5 nm, alors que la couche que l'on forme par le traitement par plasma O₂SF₆ a une épaisseur de 5nm et 2.2nm respectivement pour des durées de traitement de 3 et 1mn. La variation des épaisseurs des différents échantillons suit la variation de la durée de la désoxydation, sauf pour le traitement O₂SF₆, où la durée du nettoyage est bien plus longue. La composition inhomogène de la couche peut être à l'origine de cette différence de comportement. L'origine de ce comportement particulier reste encore à expliquer.

3.3.2.3.3 Suivi du diagramme RHEED lors des dernières étapes de la désoxydation

La Figure 66 illustre les variations du diagramme RHEED pendant la désoxydation et le démarrage de la reprise d'épitaxie. L'image (a) est perturbée par les ondes radio qui génèrent le plasma. On observe ensuite (b) un diagramme RHEED d'une surface de GaAs

après désoxydation, la forme des taches de diffraction indique qu'elle est plutôt rugueuse à l'échelle atomique. Lorsque l'on envoie le flux d'arsenic sur la surface (c), on note un allongement net des taches, qui indique qu'un arrangement atomique se produit en surface. Enfin la croissance de deux monocouches de GaAs est suffisante pour lisser la surface observable sur le diagramme RHEED par une netteté et une intensité accrue de ses lignes.

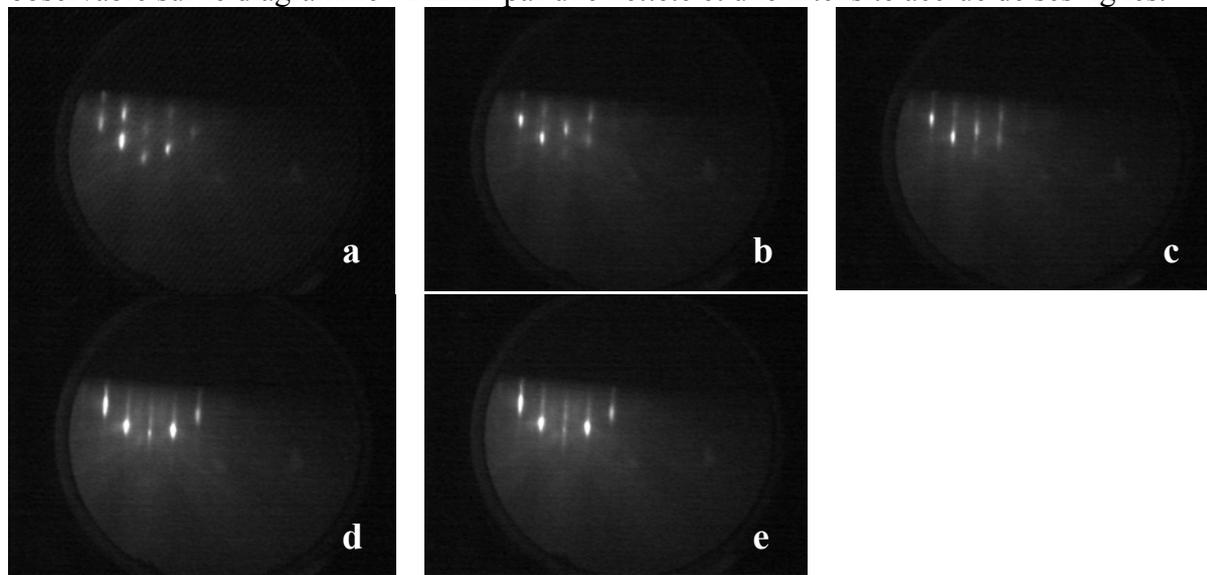


Figure 66 : Diagramme RHEED après le départ de l'oxyde sous flux d'hydrogène (a), après l'arrêt du plasma H (b), sous flux d'As (c), après le dépôt de 1MC (d), après le dépôt de 2MC (e).

3.3.2.3.4 Comparaison de l'influence du type de désoxydation sur la contamination de l'interface de reprise d'épitaxie

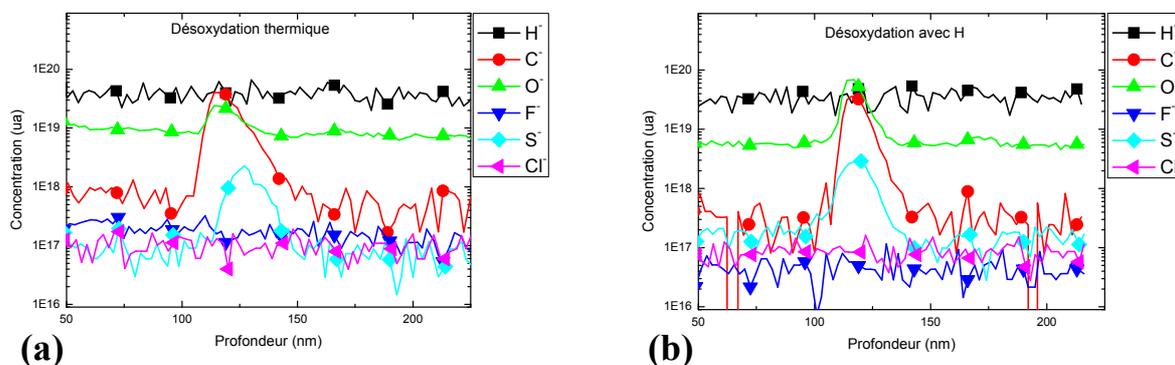


Figure 67: Analyse SIMS de l'interface après désoxydation thermique à 610°C (a) et désoxydation avec un plasma H (b) à 485°C d'un substrat épitaxié.

La comparaison des profils SIMS à l'interface de reprise d'épitaxie, respectivement après une désoxydation thermique (a) et après une désoxydation à l'aide d'un plasma d'hydrogène (b), nous permet de comparer l'efficacité des deux types de nettoyage. Ainsi les concentrations en soufre sont proches, les concentrations en carbone quasiment identiques mais par contre la concentration d'oxygène est trois fois plus élevée pour le plasma Hydrogène. Cependant on peut expliquer cette différence car à l'époque de cette étude l'optimisation de la durée de la désoxydation par le suivi de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED n'était pas encore effectuée. Cela signifie qu'une exposition plus longue aurait diminué la quantité de résidus d'oxygène de l'interface de reprise d'épitaxie.

Les résultats obtenus sur l'étude de surfaces traitées O_2SF_6 confirment que les concentrations d'oxygène à l'interface sont aussi faibles après désoxydation assistée par hydrogène qu'après désoxydation thermique comme le montre la Figure 68.

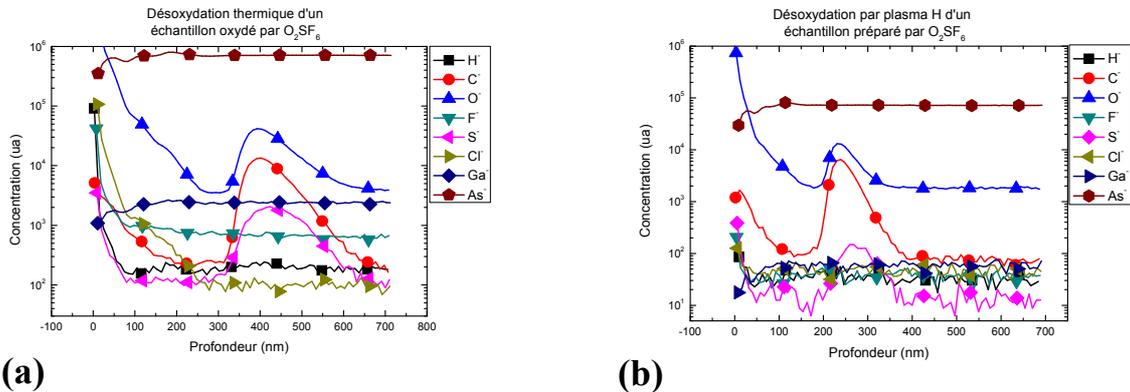


Figure 68: Analyse SIMS d'échantillons comportant des surfaces traitées par un plasma $O_2:SF_6$ et désoxydées par une élévation de la température (a), et désoxydées par un plasma Hydrogène (b).

Cette observation montre l'importance du suivi au RHEED de la désoxydation, et l'inconvénient de ce type de nettoyage. En effet, pour une désoxydation thermique, il suffit de porter la température du substrat au-dessus de la température de désorption de l'oxyde pour être certain de l'enlever, alors qu'une désoxydation par une exposition à un plasma hydrogène prend un certain temps et un arrêt prématuré peut conduire à une désoxydation partielle de la surface.

En prenant les précautions nécessaires, le nettoyage de la surface par une exposition à un plasma hydrogène remplit les conditions que nous attendions : non-rugosification de la surface lors de la désorption de l'oxyde et faible contamination de l'interface de reprise d'épitaxie.

3.4 Conclusion

Les reprises d'épitaxie doivent de plus en plus souvent être effectuées sur des surfaces ayant subi préalablement des étapes de technologie contaminantes. Après avoir rappelé les techniques de nettoyage qui ont été jusqu'ici utilisées pour préparer les substrats de GaAs pour l'épitaxie, nous venons de montrer dans ce chapitre l'intérêt que pouvait apporter un traitement ex-situ par plasma O_2SF_6 dans la perspective de la reprise d'épitaxie. Cette méthode permet en effet d'oxyder et de décontaminer efficacement les surfaces de GaAs, même polluées par des étapes technologiques.

La désoxydation *in situ* de la surface GaAs est le second point clé de la réussite d'une reprise d'épitaxie. En effet l'interface de reprise d'épitaxie doit être lisse à l'échelle atomique et propre. De ce point de vue, nous venons de montrer que l'apport de la cellule d'hydrogène a permis de répondre à ces deux exigences. De plus, cette méthode de désoxydation est réalisée à faible température ce qui peut être intéressant pour certaines applications où les recuits thermiques doivent être évités (structures à boîtes quantiques par exemple).

4 Chapitre 4 : Epitaxie sur surface structurée

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur la reprise d'épitaxie sur surfaces micro- et nano-structurées de GaAs, en relation avec les résultats publiés. Nous allons tout d'abord détailler les études que nous avons menées sur surfaces microstructurées qui nous ont permis de nous assurer des bonnes conditions de reprise d'épitaxie sur les motifs réalisés en appliquant les techniques développées dans les deux chapitres précédents, et de préciser comment se déroule l'épitaxie sur les différents plans adjacents présents sur ces surfaces. Nous discuterons ensuite des résultats que nous avons obtenus sur la structuration sur surfaces nano-structurées, en particulier sur l'influence de l'orientation des motifs obtenus.

4.2 Epitaxie sur surfaces microstructurées

4.2.1 Etat de l'art

Un certain nombre de travaux ont été menés depuis 1990 sur la reprise d'épitaxie sur surfaces microstructurées. Les motifs sont alors réalisés par photolithographie. Cette méthode de fabrication est répandue, maîtrisée, rapide et facile à mettre en œuvre. Selon les publications, les motifs formés dans une résine photosensible sont ensuite transférées dans le semiconducteur par gravure sèche, de type RIE ou ICP, ou par attaque chimique.

Le motif le plus simple à qualifier est le ruban. En effet, cette géométrie permet de cliver l'échantillon perpendiculairement aux motifs et de les observer sur la tranche par microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier l'évolution de la morphologie de surface pendant la croissance. Ces motifs sont généralement réalisés sur des surfaces planes (001) selon les deux directions $\langle 110 \rangle$. Ces deux directions sont en effet les deux directions préférentielles de diffusion pour les atomes III adsorbés, avec des longueurs de diffusion fortement anisotropes. En plus, elles sont perpendiculaires aux plans de clivage ce qui facilite la préparation des échantillons pour l'observation MEB. Quelques travaux concernent également des rubans orientés selon les deux directions $\langle 100 \rangle$ du plan de surface (001), à 45° des précédentes. Si les motifs sont transférés par gravure sèche, les flancs seront proches de la verticalité. Dans le cas de rubans orientés $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, ces flancs seront respectivement proches de plans $\{110\}$ et $\{100\}$. La profondeur des motifs dans les publications est généralement importante, de l'ordre du micromètre à quelques micromètres.

Si les motifs sont transférés dans le substrat par gravure chimique, on peut obtenir des flancs plus ou moins inclinés suivant la solution d'attaque choisie, comme nous l'avons montré au chapitre précédent. Les plans peuvent aller des plans $\{111\}$ et $\{110\}$ à des plans formant un angle plus faible avec le plan initial de surface (001), de type $\{113\}$ ou $\{114\}$, qui sont des plans de faible énergie pour GaAs (cf chapitre 1). On peut aussi obtenir une surface d'inclinaison intermédiaire qui ne correspond à aucun plan cristallin de faibles indices de Miller. L'évolution des motifs en cours de croissance est liée à l'orientation initiale des flancs des motifs. Elle dépend aussi de la différence des longueurs de diffusion sur les plans (terrasse et flancs) adjacents. Elle conduit souvent à la formation de bourrelets, appelés dans la littérature « oreilles », en bord de terrasses. Ces oreilles sont formées si la longueur de diffusion des espèces adsorbées sur les terrasses est faible, relativement à la largeur des terrasses et à la longueur de diffusion des espèces sur les facettes. L'extension de ces oreilles a été exploitée pour évaluer les longueurs de diffusion sur les différents plans adjacents, et leur dépendance aux conditions de croissance.

Les premiers travaux menés sur l'épitaxie de GaAs par EJM sur surfaces structurées, à partir de 1990, ont montré que la mise en compétition de terrasses (001) avec des plans $\{111\}$ conduisait à un apport de matière des flancs vers les terrasses [Hata 1990A].

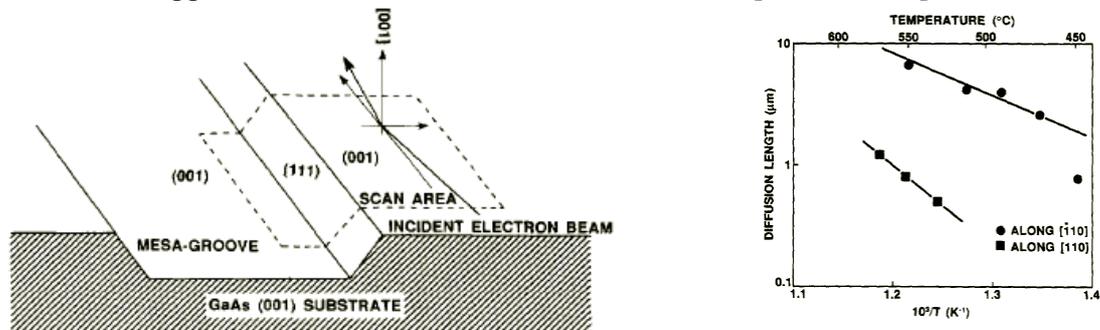


Figure 69 : Résultats pionniers de Hata et al, démontrant par μ RHEED l'anisotropie des longueurs de diffusion sur (001) suivant les deux directions $[-110]$ et $[110]$ [Hata 1990A]

Cette démonstration a été faite en étudiant la variation de vitesse de croissance sur les terrasses à proximité des arêtes de flancs par μ -RHEED. Ces auteurs ont également mis en évidence la différence de longueurs de diffusion selon les deux directions $[110]$ et $[-110]$: dans leurs conditions expérimentales (560°C , $V/III=30$ (BEP)), les longueurs de diffusion (λ_d) sont respectivement de l'ordre de 1 et 8 μm . [Hata 1990B]

Shen et al [Shen 1994] ont ensuite étudié plus précisément l'effet de la pression d'arsenic et de la température sur la diffusion d'adatoms sur les motifs du même type, sans relever d'anisotropie aussi importante entre les deux orientations $\langle 110 \rangle$ de motifs (seulement de l'ordre de 1,5). Ils ont observé les mêmes tendances que Hata et al pour les motifs orientés selon $[-110]$. En revanche, pour les motifs orientés perpendiculairement, selon $[110]$ avec des flancs alors de type $(111)B$, leurs résultats montrent que l'apport de matière du flanc vers la terrasse (001) n'est obtenu que pour les faibles pressions d'arsenic. Quand l'arsenic augmente, la tendance s'inverse. Ce résultat peut s'expliquer à partir de la dépendance des longueurs de diffusion à leur taux de couverture par l'arsenic. Depuis lors, il a été montré que les surfaces $(111)B$ présentent une longueur de diffusion beaucoup plus grande quand elles sont riches-Ga. [Guerret-Piécourt 1998]

Lopez et Nomura [Lopez 1995] se sont intéressés au cas des motifs alignés selon une direction $\langle 100 \rangle$ et présentant des flancs $\{011\}$. Les mêmes tendances que celles observées par Hata et al ont été observées. Ces auteurs ont de plus mesuré un taux d'incorporation

encore plus faible sur les flancs $\{011\}$ que sur les flancs $\{111\}$ à conditions expérimentales (T° , V/III) comparables.

En 1997, Yamashiki et al [Yamashiki 1997] ont confirmé les résultats obtenus par Shen et al [Shen 1994] sur l'effet important de la pression d'As pour les motifs orientés selon $[110]$ et ont démontré l'influence de la longueur des flancs sur la morphologie de surface finale. En effet, l'attaque chimique développe en bas des motifs des « gouttières », orientées (001) en leur centre, et (001) vicinal à proximité des motifs, avec une forte densité de marches atomiques alignées parallèlement à l'arête des flancs. Ces marches sont des sites de nucléation préférentiels pour les adatoms Ga. Quand les flancs sont de largeur inférieure au double de la longueur de diffusion des adatoms, ces derniers vont pouvoir migrer sur les différents plans, terrasses, flancs et fonds de motifs. Ils s'incorporeront alors sur le bord des marches en bas des motifs plutôt que sur les terrasses planes (001) supérieures. La variation de la vitesse de croissance sur les terrasses supérieures à proximité des arêtes des flancs sera de ce fait moins importante. Kayser [Kayser 1991] avait, dès 1991, alerté la communauté sur l'effet résultant de l'augmentation de vitesse de croissance en bord de terrasses : la formation d'« oreilles » qui modifiait la forme du front de croissance. Kayser avait quantifié ce phénomène pour l'épitaxie sélective par MOMBE et montré que la formation des oreilles, qu'il considérait comme néfaste, pouvait être évitée en utilisant des motifs à terrasses suffisamment étroites.



Figure 70: Effet de la longueur de diffusion des espèces III sur la terrasse sur le développement sur la formation des oreilles

En 1997, Lee et al [T.W.Lee 1997] ont démontré (par MOVPE dans le cas de l'InP) l'effet de la désorientation du substrat initial et de la désorientation de l'arête des motifs sur ce mécanisme. L'utilisation de surfaces vicinales l'accroît en diminuant la longueur de diffusion sur les terrasses, tandis que l'utilisation de rubans désorientés, en créant des marches sur les flancs, diminue l'apport de matière vers les terrasses, donc diminue les oreilles. Lee et al ont choisi pour leur démonstration des conditions expérimentales qui conduisent à une absence d'oreilles dans le cas d'une surface (001) exacte, avec des arêtes de motifs $[-110]$.

La désorientation de l'arête n'aura donc aucun rôle dans le cas des surfaces nominales. Dans le cas d'une surface vicinale, avec des arêtes de motifs orientés suivant $[-110]$, les oreilles sont présentes, comme la longueur de diffusion en terrasse est plus faible que la moitié de sa largeur. Elles sont symétriques car les deux flancs sont équivalents cristallographiquement et l'apport de matière vers les surfaces est donc le même. Désorienter le ruban aura alors une grande influence, car cela augmentera la densité de marches sur un des flancs, et donc y limitera la longueur de diffusion des espèces, et partant, l'apport de matière vers la terrasse. Les oreilles deviendront donc asymétriques. En revanche, leur extension sur la terrasse sera équivalente puisqu'elle ne dépend que de la longueur de diffusion sur la terrasse.

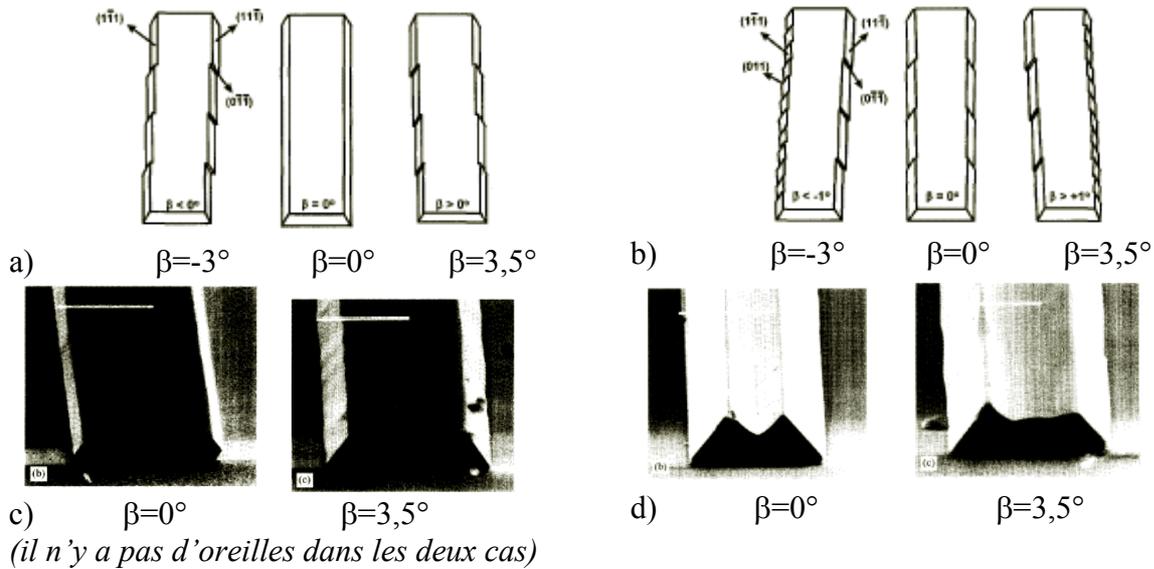


Figure 71: Effet de l'orientation du substrat et de la désorientation des motifs sur le développement des oreilles: substrats nominal (a) et vicinal (b), β correspond à l'angle de l'arête des motifs avec la direction cristallographique $[-110]$ [T.W.Lee 1997]

En 1993, Madhukar et al [Madhukar 1993] sont les premiers à se pencher sur la formation des oreilles en présence de facettes $\{113\}$ lors de la croissance sur surfaces (001) structurés par des motifs orientés selon $\langle 110 \rangle$. Ces auteurs proposent une autre interprétation pour expliquer leur formation basée sur la différence du type d'interaction entre les atomes adsorbés et les marches de surface qui provoquerait un flux descendant des espèces pour les motifs orientés $[110]$ et montant pour l'orientation perpendiculaire, provoquant la formation des oreilles dans le second cas. Ces auteurs prédisent la disparition de la surface plane (001) pour les rubans orientés selon $[-110]$, la morphologie de surface finale étant constituée des plans $\{113\}$ A. Dans l'autre cas, l'expansion de la surface (001) est attendue avec des terrasses de type $\{113\}$ B.

La description de Madhukar et al est originale, et son interprétation est rarement utilisée. En effet, elle ne prend pas en compte l'existence de facettes de type $\{111\}$ qui est souvent mise à contribution dans le développement des motifs.

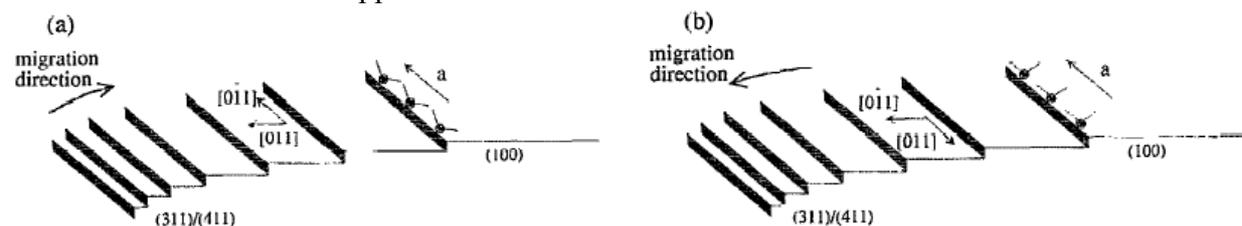


Figure 72 : Schéma de surfaces structurées avec arêtes orientées selon $[0-11]$ (a) et $[011]$ (b) et indication du sens de migration des espèces, selon la proposition de Guha et al. [Madhukar 1993] (attention les indices de Miller sont différents sur l'image car la surface est (100) et non (001) comme dans le manuscrit)

En 1995, Koshiba et al [Koshiba 1995] indique comment tirer parti de l'existence des oreilles pour des motifs orientés suivant $[110]$ obtenus sur des rubans initialement composés de flancs verticaux, obtenus par RIE. Dans ce cas, la croissance ne se fait que sur les terrasses, avec très peu d'échanges avec le pied du ruban. Elle développe préférentiellement en bord de terrasses des facettes de type $\{111\}$ B, sans oreilles. En diminuant suffisamment la largeur des motifs, il est possible d'obtenir le développement des deux flancs (111) qui finissent par coalescer offrant une arête sur laquelle peut être réalisé un fil quantique. Cette idée est le

pendant de celle de Kapon et al, qui exploite la formation d'un fil au fond de tranchées {111}A par MOVPE. [Kapon 1989, 1992]

Koshiba et al ont étudié comment peut être optimisé le profil de l'arête en fonction des conditions de croissance et des matériaux déposés GaAs et AlAs et montre que la largeur de l'arête peut être stabilisée à 20nm. Plus récemment, ces auteurs ont estimé le rapport des vitesses entre les facettes (111)B et (001) à 0,2. On peut penser que ce rapport est augmenté par le fait que la seule direction de migration des adatoms III perpendiculairement aux marches se produit vers le haut, c'est-à-dire vers la terrasse. En considérant qu'il n'y a pas de différence énergétique au déplacement des adatoms vers le haut et le bas des terrasses (barrière de Erlich-Schwöebel), on aurait obtenu, dans les cas où l'échange aurait pu se faire avec le pied des terrasses, un rapport double.

Depuis 2000 et avant le début de ma thèse (2005), les seuls autres travaux en EJM concernant l'épitaxie III-V sur surfaces microstructurées ont été menés en Grande-Bretagne, à l'Imperial College de Londres (Williams et al) et au Cavendish Laboratory de Cambridge (Atkinson et al.). Williams et al ont tout d'abord étudié comment se déroule l'épitaxie EJM de GaAs sur des motifs micrométriques de forme carrée et d'arêtes $\langle 100 \rangle$ [Williams 2001]. L'avantage d'utiliser des motifs ainsi orientés réside dans le fait que les plans (100) et (010) sont équivalents chimiquement, ce qui permet l'obtention de motifs symétriques. Leurs résultats montrent qu'il est possible, en exploitant le développement préférentiel de facettes {011}, d'obtenir des micro-pointes parfaites à quatre flancs inclinés symétriquement (Figure 5).

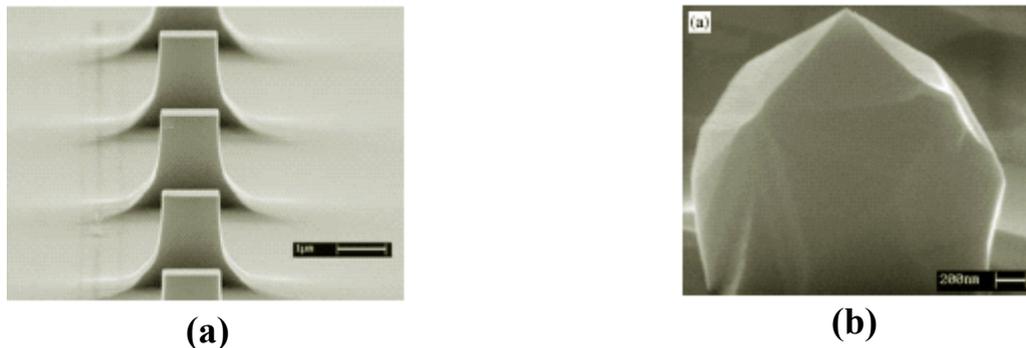


Figure 73 : Surface (001) structurée suivant les directions {100} (a), donnant après reprise d'épitaxie EJM des pointes de flancs inclinés {011} (b) [Williams 2001]

Plus récemment, début 2005, ces auteurs ont approfondi l'étude des conditions de réalisation de motifs de largeurs micrométriques, toujours pour les motifs orientés $\langle 100 \rangle$, et montré l'influence de la présence d'AlAs qui contrarie le développement des facettes {011} [Williams 2005A] et [Williams 2005B]. Atkinson et al ont développé leurs études sur des motifs orientés dans les directions [01-1]. Atkinson et al ont précisé la nature des flancs développés en bord de terrasses. [Atkinson 2005] Ces plans sont de type {114}A et (111)A.

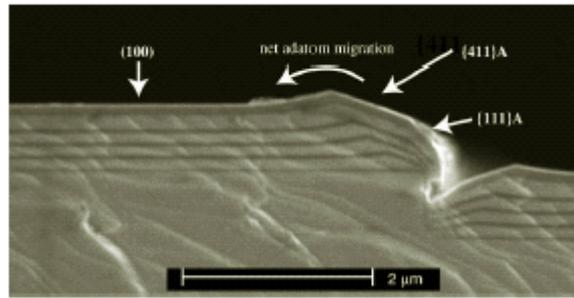


Figure 74 : Surface (001) structurée suivant la direction [-110], donnant après reprise d'épitaxie EJM des flancs inclinés {114}A et {111}A [Atkinson 2005]

Leurs résultats indiquent que les plans (111)A ont la plus faible vitesse de croissance. Ces auteurs précisent l'influence des conditions d'épitaxie : température et flux As. Ces auteurs ont montré que la longueur de diffusion des adatoms en fonction de la pression d'arsenic varie différemment suivant les plans. Cette différence peut être décrite par l'inégalité : $(001) > (114)A > (111)A$, ce qui signifie que la surface (001) est la plus sensible à ce paramètre. En revanche l'inégalité $(114)A > (111)A > (001)$ permet de décrire la sensibilité à la température des longueurs de diffusion des adatoms sur les différents plans.

Le développement du sujet en était à ce point au départ de mes travaux de thèse. Les autres résultats de la littérature pendant ma période de thèse sont discutés avec mes travaux.

4.2.2 Echantillons étudiés

Nous avons structuré les surfaces GaAs (001) par photolithographie optique pour obtenir des rubans orientés selon [-110] et selon [110] pour étudier l'influence de l'anisotropie de la surface du GaAs selon ces directions, dans nos conditions de structuration et de préparation des surfaces de GaAs. Ces motifs ont d'abord été obtenus dans de la résine photosensible par photolithographie optique et révélation, et ensuite transférés par attaque chimique. Les profondeurs d'attaque que nous avons réalisées sont de l'ordre de 100 nm à 2µm, donc une gamme plus étendue que celles étudiées dans la littérature. Notre but était en effet de rendre possible la diffusion des adatoms de part à d'autre des flancs de manière à observer la contribution des gouttières au pied des microrubans et leur remplissage éventuel. Nous souhaitons en effet étudier les échanges atomiques entre surfaces adjacentes, que nous rencontrerons dans les motifs nanométriques comme nous en avons discuté au chapitre 1. La nature des flancs des motifs est donc de première importance. [Fricke 1999]

Les solutions d'attaque utilisées ont donc été de deux types :

- une solution chimique $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (8 : 1 : 100) pour avoir des flancs de forte inclinaison (45°)
- une solution chimique $H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (3 : 1 : 100) qui forme des flancs dont l'orientation fait un angle de $22,1^\circ$ avec la surface des terrasses (001), donc proches de plans {113} et {114} qui sont connus pour être des plans de croissance favorables (cf chapitre 1).

Ces surfaces microstructurées ont ensuite été préparées à l'aide de la technique que nous avons mise au point. Tout d'abord, une oxydation décontaminante a été réalisée *ex-situ* à l'aide d'un plasma $O_2 : SF_6$, suivie d'une désoxydation à température modérée ($475^\circ C$) par plasma d'hydrogène à l'intérieur de la chambre d'épitaxie. L'épitaxie a ensuite été réalisée,

pour obtenir les structures que nous avons arrêtées (les conditions d'épitaxie seront spécifiées quand seront présentés les résultats).

Mais avant d'étudier l'épitaxie sur surfaces structurées, nous allons tout d'abord discuter de l'importance de l'optimisation de la reprise d'épitaxie, que nous avons contrôlée sur surfaces planes (001). Nous allons présenter l'effet dévastateur induit par la présence de contaminants sur les surfaces de reprise.

4.2.3 Contamination et reprise d'épitaxie

Même si l'on ne peut éliminer toute trace d'oxygène et de carbone de l'interface de reprise d'épitaxie comme on l'a vu au chapitre 2, il est essentiel de minimiser autant que possible leur niveau. Il est en effet nécessaire d'éviter la formation de défauts dans le cristal pendant la croissance de couches après la reprise d'épitaxie. Ces défauts perturbent la morphologie des surfaces (protubérance ou trous locaux) et peuvent agir comme pièges de recombinaison pour les porteurs injectés. La surface de GaAs est connue pour être particulièrement réactive aux contaminants, beaucoup plus sensible que le silicium ou le phosphore d'indium par exemple.

En épitaxie par jets moléculaires de GaAs, une surface polluée peut conduire au développement de défauts étendus qu'on appelle les défauts ovales. Ce type de défauts a été très étudié dans les années 1970-80 car ils étaient fréquemment observés en densité importante dans les couches homoépitaxiées. Ces défauts sont de deux types : ce peut être une simple protubérance allongée dans la direction $[-110]$, sous laquelle le cristal semble intact, ou un défaut présentant une morphologie plus complexe, qui indique la présence locale de régions polycristallines (macles).

Ce dernier type de défauts traduit la présence d'une contamination plus importante. La longueur de ces défauts est de l'ordre de l'épaisseur épitaxiée. Ces défauts étaient attribués à la présence de contaminants, carbone, Ga_2O_3 , et/ou As_2O_3 situés à l'interface d'épitaxie [Bafleur 1982A], [Chai 1985], [Weng 1987] avec le substrat. La qualité des surfaces des substrats, leur nettoyage, et également les charges d'éléments, III et V, n'avaient pas encore été optimisés comme ils le sont de nos jours. Les défauts, type dislocations, présents dans les substrats sont également des lieux préférentiels pour l'absorption d'impuretés. Leur densité (que l'on mesurait en comptant les figures d'attaque après attaque chimique, d'où la dénomination : etch pit density (EPD)) était à cette époque de l'ordre de 1000 à 5000/cm². Elle est maintenant de l'ordre de 50-100/cm² et 500-1000 /cm² dans les substrats respectivement dopés n et non dopés. Aussi, aujourd'hui, ces défauts sont plus rares sur les plaquettes après homoépitaxie. Leur présence en densité notable atteste de la présence d'un contaminant et le problème, quand il se produit, est pris en considération avec sérieux.

En reprise d'épitaxie, on rencontre le même problème si le nettoyage de la surface n'est pas suffisant. Nous avons observé ce problème dans nos premiers échantillons quand le nettoyage par plasma H n'avait pas été complètement optimisé. Une surface avec une grande densité de défauts ovales est présentée sur l'image AFM (Figure 75). La présence de ces défauts nous a indiqué que la propreté (à l'échelle atomique) de la surface de notre échantillon après sa préparation (plasmas O_2 : SF_6 *ex-situ* + H *in-situ*) n'était pas suffisante. L'image en microscopie en transmission (b), prise par A. Ponchet (CEMES), correspond à une zone de cet échantillon où ces défauts étaient en grande densité. On observe deux zones où le contraste sur l'image « en aile d'oiseau » indique une perturbation locale du cristal, mais pas de désorientation particulière liée à un maillage de l'échantillon. Un léger renflement en

surface est présent au-dessus de ces défauts. Une image du même type avait été obtenue par Christophe Vieu, lors d'une étude ancienne sur la reprise d'épitaxie. La présence d'un marqueur d'AlAs avait également permis de repérer une déformation de la surface, en aile d'oiseau. Sur cette image, nous avons pu repérer clairement que ce défaut prenait naissance à l'interface de reprise. L'interprétation avancée par l'équipe est que les défauts ovales résultent d'un retard à la nucléation du GaAs sur les zones les plus polluées d'une surface, constituées d'agrégats de contaminants. L'allongement des défauts dans la direction $[-110]$ résulte de l'anisotropie des vitesses de croissance dans les deux directions $\langle 110 \rangle$. Ce retard à la croissance conduirait au développement de défauts bordés de facettes qui, en se développant, déborderaient peu à peu sur la zone localement contaminée.

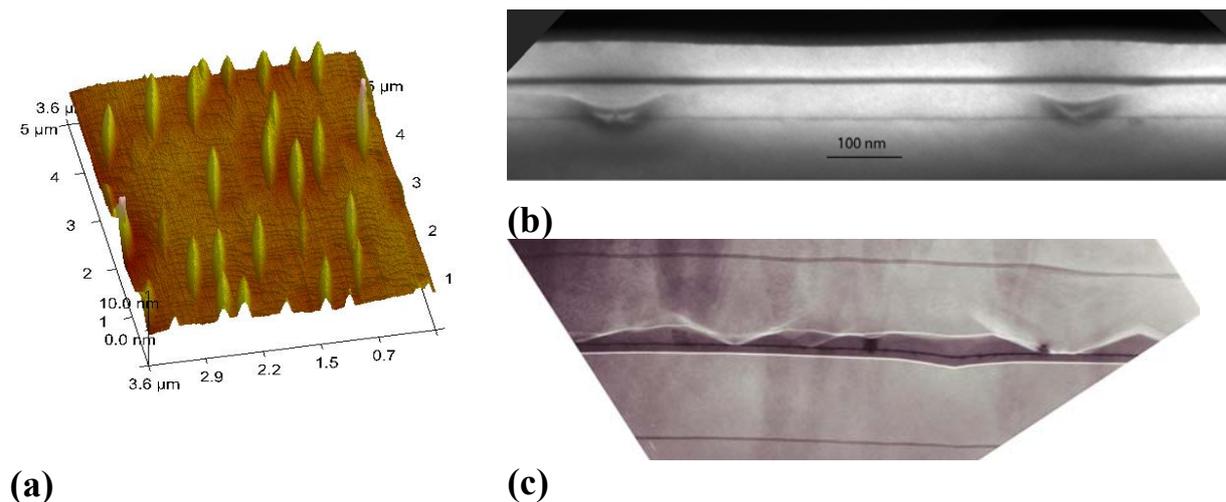


Figure 75 : Images AFM de défauts ovales orientés suivant $[-110]$ après une préparation non optimisée observée par microscopie à force atomique (a) et électronique en transmission (A. Ponchet, CEMES) (b). Image ancienne obtenue par C. Vieu en MET obtenue sur une reprise sur une surface contaminée.

Si la perturbation est suffisamment petite, la coalescence des facettes permet de recouvrir la zone interfaciale contaminée, et conduit l'épitaxie, par le jeu de la compétition des facettes et du plan de surface, au développement du léger renflement de la surface inhérent à ces défauts. Ce renflement est très faible, puisqu'il correspond à la présence sur la surface d'une zone d'une légère vicinalité. Cette interprétation est en accord avec les analyses MET menés sur nos échantillons contaminés. En effet, le recouvrement est facilité en présence d'un marqueur d'AlAs. On observe des formes contrastées en aile d'oiseau sur les images obtenues en MET par C. Vieu (les lignes blanches correspondent au marqueur AlAs). L'absorption d'AlAs sur la zone contaminée y paraît directe. Sur l'image obtenue sur notre échantillon par A. Ponchet, le contraste est plus complexe. Le marqueur était un puits de GaInAs/GaAs. A l'observation attentive des défauts observés, il semble dans ce cas que le recouvrement du défaut soit intervenu avant la croissance du ternaire. Les formes en « aile d'oiseau » sur les images de MET sont des projections sur le plan d'observation d'une tranche découpée dans un défaut ovale lors de la préparation de l'échantillon. L'image obtenue par C. Vieu correspond à une tranche de l'échantillon qui contient le cœur du défaut, puisqu'on peut observer sa présence jusqu'à l'interface. Il semble que le cœur du défaut soit aussi présent dans l'échantillon observé par A. Ponchet, puisqu'il arrive aussi à l'interface de reprise (ligne grisée).

En revanche, si la zone interfaciale contaminée est plus grande, la perturbation provoquera le maillage du cristal de GaAs en croissance. En effet, la formation de macles $\{111\}$ peut s'opérer très facilement par un désordre dans l'empilement atomique par rotation des liaisons de 180° à l'incorporation (une seule liaison est présente à la surface $\{111\}$,

perpendiculaire à la surface). Des zones maclées, de différentes orientations, sont présentes dans les défauts les plus gros. [Bafleur 1982B] Ces gros défauts ne sont pas observés sur l'échantillon pollué en plus grande densité que sur les échantillons épitaxiés sur substrats prêts à l'emploi (500(substrats n) à 1000 (substrats n.i.d.) /cm² environ). La reprise d'épitaxie sur surface insuffisamment décontaminée conduit seulement à l'augmentation des défauts ovales de premier type.

La densité de défauts ovales dans les échantillons que nous préparons a pu être minimisée grâce à l'optimisation que nous avons menée sur la préparation des surfaces contaminées. L'amélioration importante a été en particulier obtenue par l'enregistrement RHEED de la désoxydation sous plasma hydrogène. Il semble en effet que la désoxydation que nous réalisons avant la mise en œuvre de ce contrôle n'était pas systématiquement menée à son terme. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, la durée du plasma varie suivant les échantillons et nous ne sommes pas parvenus à rendre reproductible ce paramètre. D'où l'importance du contrôle objectif de la complétion de la désoxydation que nous offre le suivi RHEED. Nous contrôlons régulièrement la qualité de nos reprises par les microscopies optique et à force atomique. Maintenant, la densité de défauts ovales dans les échantillons que nous préparons est de l'ordre de 2 à 5.10³/cm², encore légèrement plus élevée par rapport à l'EPD affichée pour les substrats que nous utilisons (10³/cm²), mais acceptable.

4.2.4 Morphologie des motifs après reprise d'épitaxie

Nous retrouvons les tendances observées dans la littérature. Dans notre cas, la reprise d'épitaxie sur les motifs se produit sur toutes les facettes : terrasses supérieures, flancs inclinés et gouttières entre les motifs, contrairement aux résultats publiés pour les motifs réalisés par voie sèche [Atkinson 2005]. Les formes caractéristiques des morphologies des motifs après reprise de GaAs (590°C, V/III=2, vd=0,7μm/h) sont présentées sur la Figure 76.

La première constatation que nous pouvons faire est que les motifs alignés suivant [110] ne présentent pas d'oreilles repérables à cette échelle contrairement aux motifs orientés perpendiculairement. Ce résultat peut s'expliquer en termes d'anisotropie des longueurs de diffusion selon les deux directions. En effet, rappelons que les longueurs de diffusion dans les directions [110] et [-110] ont été évaluées comme très fortement anisotropes, étant respectivement d'environ 1,5μm et 10μm à 600° d'après Hata et al. [Hata 1990A], dans leurs conditions expérimentales. La largeur des terrasses est initialement de 3μm. Cette valeur se situe entre les valeurs des longueurs de diffusion mesurées par ces auteurs : plus faible que la longueur de diffusion selon [-110] intervenant pour les motifs alignés suivant [110] et plus grande que la longueur de diffusion selon [110] intervenant pour les motifs alignés suivant [-110]. Aussi, des oreilles sont présentes sur les terrasses seulement dans le second cas, pour lequel la longueur de diffusion perpendiculaire aux motifs y est bien plus faible que leur largeur. Dans le cas perpendiculaire où nous n'observons pas d'oreilles, une explication alternative peut être proposée. Il est possible que l'apport d'espèces se produise préférentiellement vers le bas des rubans comme le proposent Madhukar et al [Madhukar 1993]. Pour simplifier la discussion, nous avons indexé, sur le schéma associé à chaque coupe, l'orientation des différents plans qui se développent (Figure 76 c et d).

Pour les motifs orientés selon la direction [110], au départ de l'épitaxie, les flancs des motifs sont des surfaces B, riches en arsenic. Si ces surfaces sont du type (100) vicinal, elles possèdent une vitesse d'incorporation des espèces III supérieure à celle de la terrasse (100)

voisine, et donc une vitesse de croissance plus élevée. Un plan $\{113\}B$ se développera peu à peu sur les bords de la terrasse (cf [Madhukar 1993]), ce que nous observons. En dessous n'apparaît pas de plan d'orientation précise, mais plutôt une surface courbe. On observe sous le motif final la trace du motif initial, avant reprise d'épitaxie. On constate que l'angle des flancs s'adoucit. On n'observe jamais dans cette direction la formation de facettes $\{111\}B$.

Pour les motifs alignés selon $[-110]$ et dans les conditions utilisées (géométrie du motif, et conditions expérimentales), un plan $\{113\}A$ se développe sur une grande longueur à chaque bord de la terrasse, puis sur chaque flanc une surface intermédiaire relativement courte, « courbe » (de type $\{112\}A$ avec une grande densité de marches de chaque côté, et qui disparaîtra quand la croissance sera poursuivie), puis un plan $\{111\}A$ est présent en bas des flancs. Dans l'exemple présenté, les terrasses sont constituées au centre d'une surface qui correspond à un plan (001) nominal, bordé par une zone où l'inclinaison augmente vers le bord, traduisant la présence de marches de plus en plus denses vers le bord, et formant la partie interne des oreilles. On note que la terrasse est de largeur inférieure à la terrasse initiale, la facette $\{113\}A$ s'étendant au-dessus des bords de la terrasse initiale. Certains auteurs ont noté la présence de facettes $\{114\}$ adjacentes à la terrasse [Ikpi 2005]. Lors de nos études de croissance GaAs sur surfaces microstructurées, nous n'avons jamais observé cette orientation de facettes, qui pourtant correspond à un plan de faible énergie [Marquez 2004]. L'orientation des facettes sera toujours de type $\{113\}$ (angle de $25,24^\circ$ avec la terrasse). Dans les deux cas, de part et d'autre des motifs, on observe une surface vicinale (001) dont l'inclinaison diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du motif.

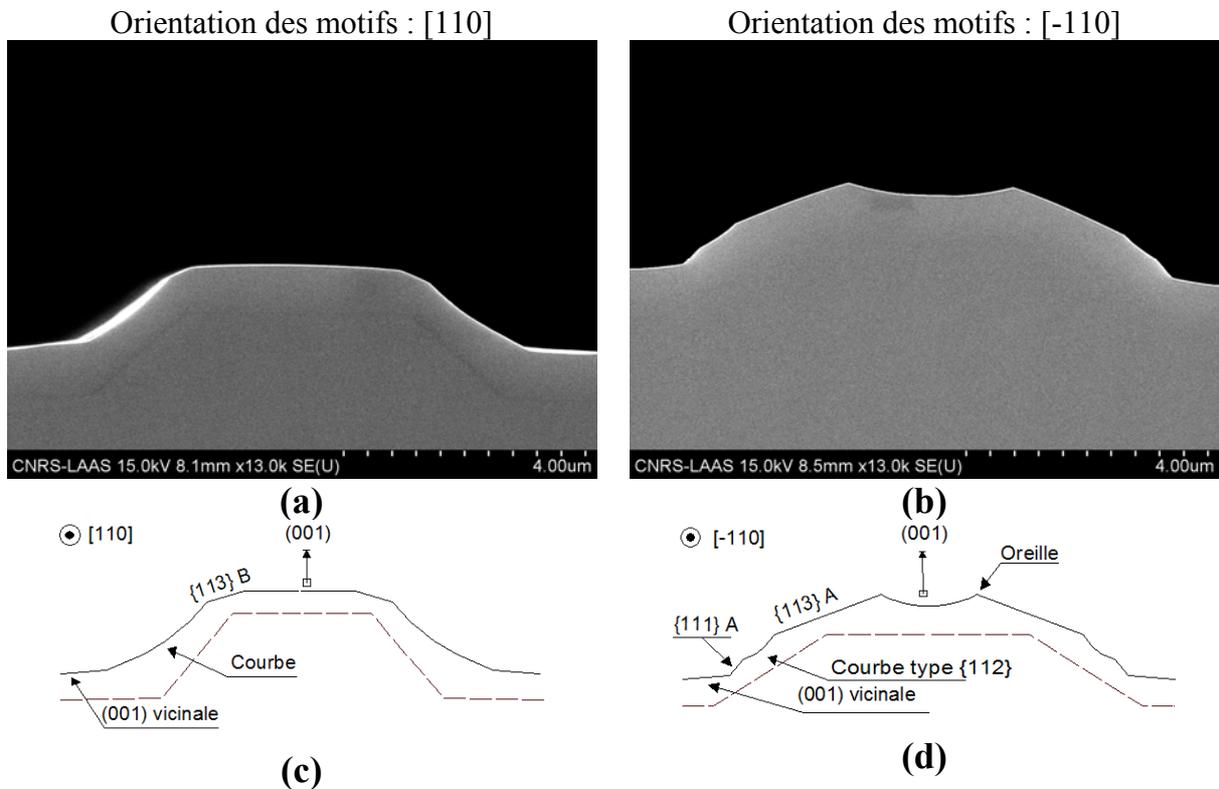


Figure 76 : Images MEB en coupe transversales et schémas explicatifs montrant l'évolution des motifs alignés selon $[-110]$ (a et c), et selon $[110]$ (b et d)

4.2.5 Influence des paramètres de croissance

4.2.5.1 Influence de la température de croissance

La température de croissance influe sur la longueur de diffusion des adatoms. Les données de Hata et al [Hata 1990] pour les surfaces planes (001) indiquent que leur diminution dépend de la direction, et qu'elle est plus affirmée pour la direction [110] (environ d'un rapport de 4,5), que pour [-110] (environ d'un rapport de 1,8). La compétition entre les différents plans adjacents peut de plus compliquer l'interprétation des résultats. En effet, la balance entre les différents plans peut être modifiée par la température, dans la mesure où l'énergie de chaque surface peut dépendre de ce paramètre, si l'ordre atomique en surface est modifié par un changement de reconstruction. Toutefois, dans les conditions dans lesquelles nous travaillons ($V/III=2$), les surfaces (001) en croissance présentent la même reconstruction, de type (2x4). Il en est de même pour les surfaces (111)B qui sont pour ces rapports de flux reconstruites ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) [Woolf 1993]. Les reconstructions des surfaces $\{113\}/\{114\}$ sont plus complexes et très sensibles à la température, mais nous devrions nous trouver dans une zone de reconstruction stable ((2x2) et (8x1) respectivement pour les surfaces $\{113\}$ A et B). [Wang 2002] [Marquez 2008]

Nous avons comparé l'effet de la température, en gardant les autres paramètres inchangés : taille des motifs, épaisseur de matériau déposé et flux III et V ($V/III=2$ et $v_d=0,7\mu\text{m/h}$). Nous avons mesuré une dépendance assez importante en température du développement des plans $\{113\}$ A sur les flancs des motifs orientés [-110]. Ces plans $\{113\}$ A s'étendent sur $2,1\mu\text{m}$ quand la croissance est réalisée à 590°C . Pour une température de croissance de 520°C , la longueur de ce plan est réduite à $1,3\mu\text{m}$ (Figure 77 a et b). En revanche, l'extension des plans $\{113\}$ B pour les motifs orientés selon [110] n'est pas modifiée par la température appliquée lors de la reprise d'épitaxie : nous avons mesuré une longueur comparable, environ 500nm , pour les échantillons épitaxiés respectivement à 590°C et 520°C (Figure 77 c et d).

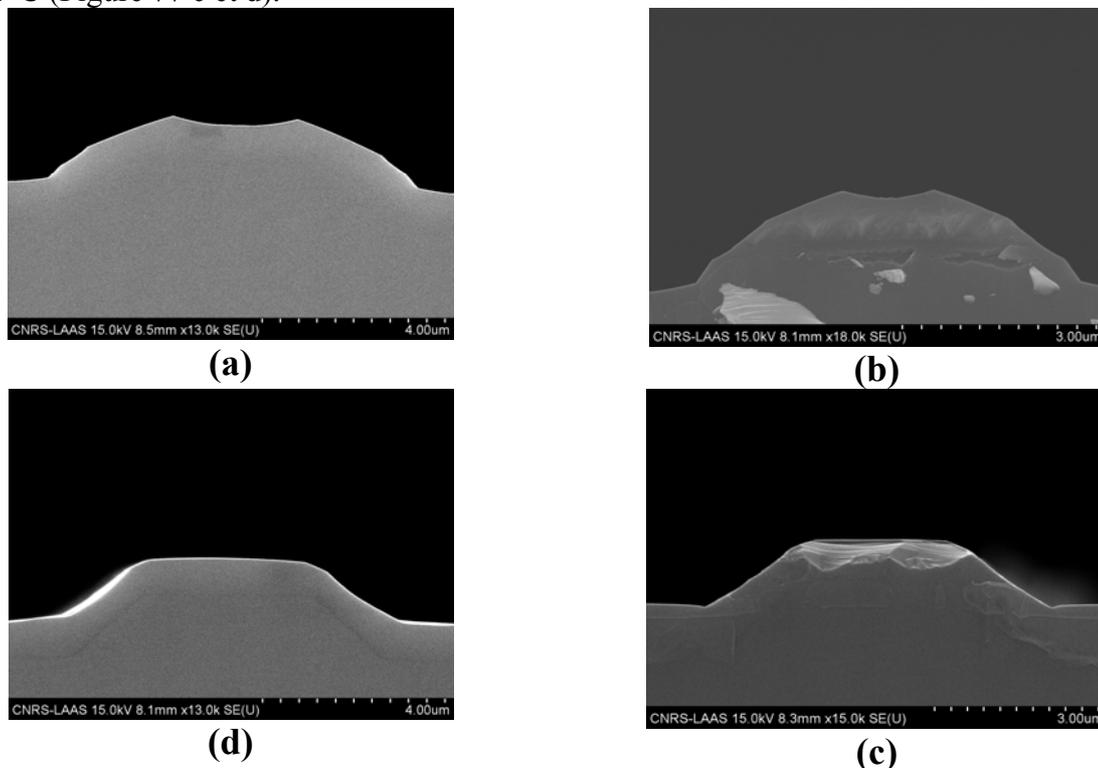


Figure 77 Images MEB en coupe transversales montrant l'influence de la température d'épitaxie sur l'évolution des motifs alignés selon [-110] à 590°C (a), et 520°C (b) et selon [110] à 590°C (c) et 520°C (d).

Cette comparaison nous montre donc que le développement des facettes pour les rubans alignés selon $[-110]$ est affecté par la température, contrairement à la géométrie perpendiculaire. Ce résultat pourrait provenir d'une réduction importante de la longueur de diffusion des espèces adsorbées III sur les terrasses (001) et/ou d'une augmentation de leur longueur de diffusion sur les facettes $\{113\}A$, qui nécessiterait alors impérativement un changement de reconstruction. Toutefois, l'observation des images indique une autre interprétation liée à une transformation plus efficace du flanc intermédiaire courbe en plan $\{113\}A$ à haute température.

4.2.5.2 Influence de la présence d'hydrogène

L'ajout d'Hydrogène lors de la croissance augmente la longueur de diffusion des adatoms sur la surface en épitaxie par jets moléculaires. [Morishita 1995] [Hata 1997] La présence de cet élément peut donc conduire à modifier le développement des différents plans sur les flancs des motifs en modifiant la balance entre les longueurs de diffusion des espèces adsorbées sur les différents plans en compétition. Dans la mesure où une pression résiduelle d'hydrogène est présente après nettoyage, nous avons vérifié si cet effet surfactant intervenait en réalisant des couches de GaAs dans les mêmes conditions expérimentales (T , V/III , V_d), sous flux (intentionnel) d'hydrogène et sans flux d'hydrogène (avec la pression résiduelle présente dans le bâti, après désoxydation) (Figure 10).

Nous mesurons une longueur du plan $\{113\}A$ de $2,05\mu\text{m}$ à 590°C alors que précédemment nous avons mesuré une longueur de ce plan sans hydrogène lors de la croissance à $2,1\mu\text{m}$. A basse température (520°C), nous mesurons une longueur de $1,37\mu\text{m}$ alors que nous avons mesuré une longueur de $1,3\mu\text{m}$. La présence d'Hydrogène lors de la croissance n'a donc pas d'influence notable sur le développement des plans $\{113\}A$ dans nos conditions expérimentales. Le développement des plans $\{113\}B$ avec ou sans surfactant lors de la croissance est également de même ordre.

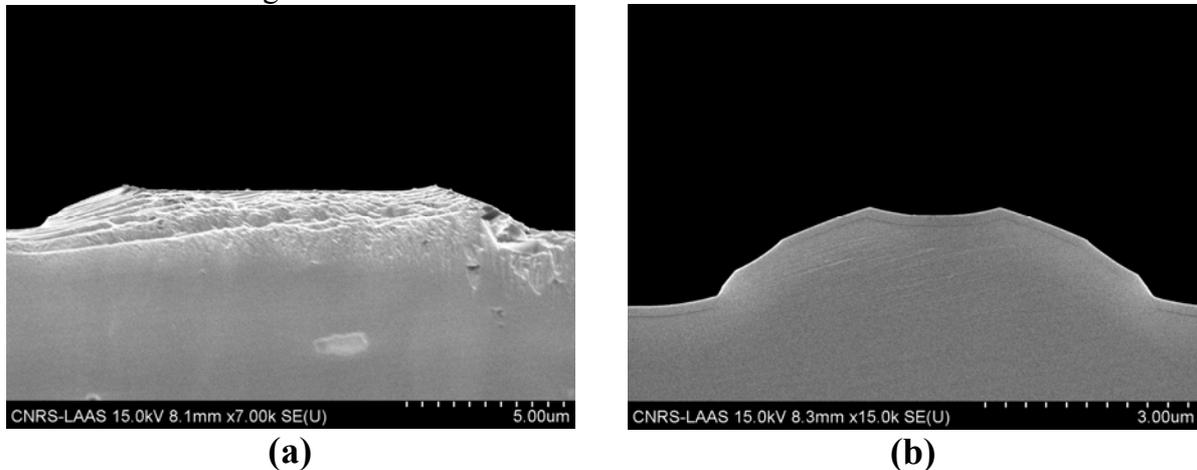


Figure 78 Influence de la présence d'Hydrogène lors de la croissance, à 590°C (a), et à 520°C (c), motifs orientés selon $[-110]$.

La quantité d'hydrogène atomique à la surface du GaAs lors de la croissance, même quand la cellule plasma produit de l'hydrogène atomique pendant la croissance, n'est donc pas suffisante pour obtenir une croissance assistée d'un surfactant, telle que celle rapportée par les autres auteurs. Pour ce qui concerne notre étude, les tendances que nous observons après nettoyage par plasma hydrogène ne sont pas liées à la présence de cet élément.

4.2.5.3 Influence de la présence d'un réseau d'AlAs

Les travaux de Williams et al indiquent que l'AlAs modifie le développement de facettes pour des motifs structurés suivant $\langle 100 \rangle$ [Williams 2005A] et [Williams 2005B]. Nous avons observé le même phénomène dans le cas de motifs orientés suivant $\langle 110 \rangle$, quand l'épitaxie est faite à 520°C. Nous avons épitaxié des structures contenant une multicouche AlAs/GaAs avec des épaisseurs de 40nm d'AlAs et de 150 nm de GaAs. Les couches d'AlAs étaient destinées à servir de marqueurs de l'évolution de la croissance lors de nos observations au MEB. Or nous avons constaté que la présence de ces couches d'AlAs avait une influence sur la morphologie finale du motif pour la température d'épitaxie la plus basse. Les conditions de croissance utilisées pour l'élaboration des échantillons à multicouches étaient semblables à celles utilisées pour les homoépitaxies ($V/Ga=2$, $T=590^\circ\text{C}$ ou 520°C , $V_d=0,7\mu\text{m/h}$).

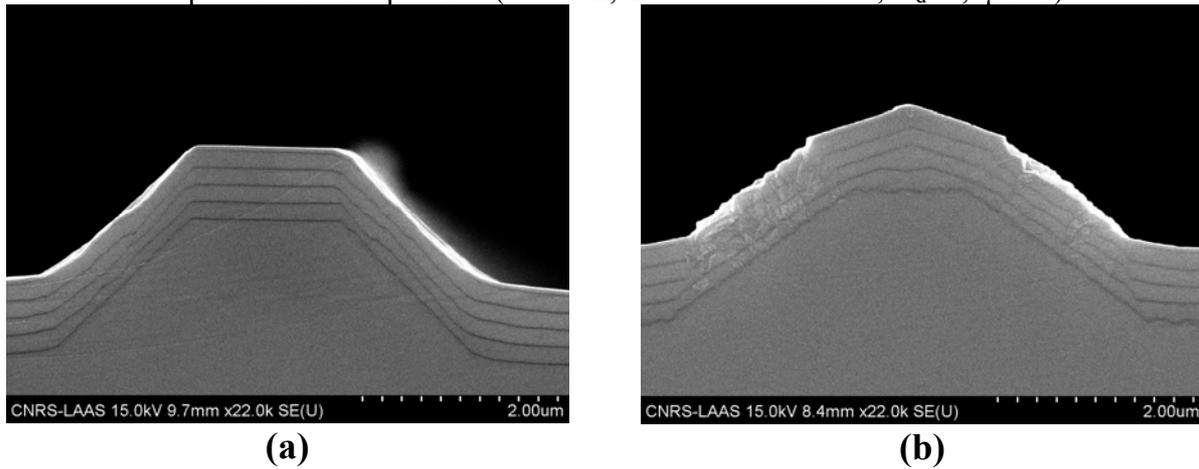


Figure 79 : Influence de la présence d'AlAs sur la croissance à 520°C sur des motifs orientés [110] (a) et [-110] (b).

La Figure 79 illustre la modification de l'évolution de la croissance induite par la présence du réseau d'AlAs pour une surface structurée en motifs orientés dans la direction [110] à 520°C.

La croissance n'a pas développé de plans cristallographiques particuliers sur les facettes, se contentant de propager dans l'épaisseur les surfaces du ruban initial pour l'orientation de motifs [110] (a et b). On n'observe pas l'élargissement de la terrasse obtenu dans le cas de l'homoépitaxie. Pour les motifs orientés perpendiculairement, les plans $\{113\}B$ ont pu se former à proximité de la terrasse (Figure 80 (b)). Dans les deux cas, les flancs restent crantés, comme s'ils étaient formés d'escaliers irréguliers constitués de deux plans d'orientation différente. La morphologie est donc différente pour les échantillons à multicouches GaAs/AlAs élaboré à faible température. Cette différence est raisonnablement liée à la faible valeur de la longueur de diffusion de l'aluminium à cette température. Pourtant, entre chaque dépôt d'AlAs, une couche mince de GaAs a été réalisée où les tendances observées dans le cas de l'homoépitaxie ne sont pas retrouvées. La présence d'AlAs modifie donc le mode de croissance du GaAs à 520°C.

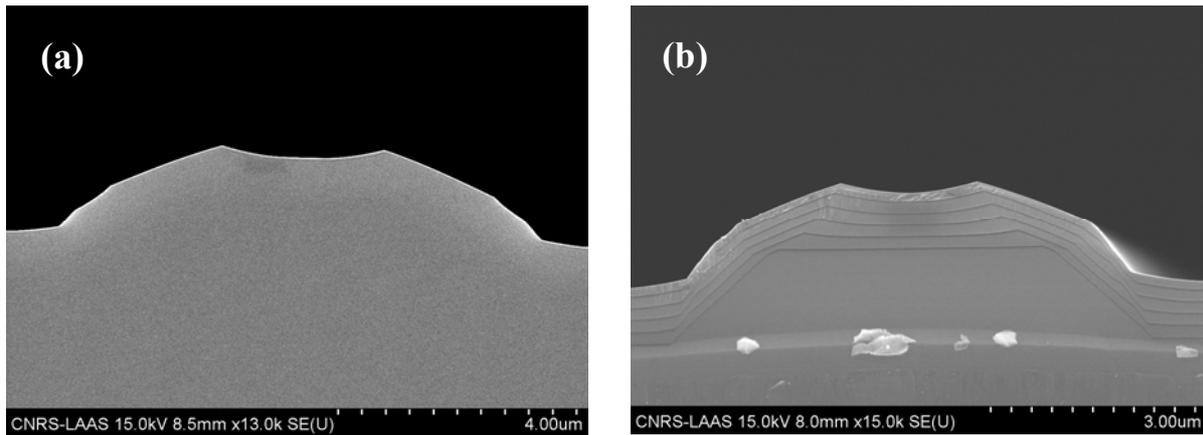


Figure 80 : Influence de la présence de couche d'AlAs sur le développement des facettes des motifs orientés selon [-110] à 590°C

En revanche, la présence d'AlAs ne modifie pas le déroulement de la croissance à 590°C, au moins selon la direction [-110] que nous avons étudiée : on retrouve la même géométrie que pour l'homoépitaxie (Figure 80). Les plans $\{113\}A$ se développent de part et d'autre du ruban. A 590°C, la longueur de diffusion de l'aluminium est donc suffisante pour ne pas modifier l'évolution du front de croissance.

4.2.6 Evolution et optimisation de la forme des motifs

Nous venons de montrer que la croissance sur surface structurée permet le développement de plans bien identifiés suivant la géométrie des motifs de départ. Les tendances observées sur la formation préférentielle des différents plans lors de l'épitaxie de GaAs et AlAs nous indiquent qu'il est possible de trouver des conditions pour lesquelles la forme des rubans après épitaxie sera optimisée par le développement de facettes composées uniquement de plans cristallographiques stables de type $\{113\}A - \{111\}A$ et $\{113\}B - \{111\}B$ dans le cas de rubans alignés selon les directions respectivement [-110] et [110]. Cette optimisation sera obtenue plus facilement si les flancs de départ sont proches de directions $\{113\}$ ou $\{111\}$.

Les images MEB, présentées sur la Figure 81 illustrent des reprises effectuées à 580°C ($V_{III}/III = 2$, $V_d = 0,7 \mu\text{m/h}$ (surface plane (001))) pour des motifs à motifs [-110] constituées de multicouches GaAs/AlAs. On y observe les tendances générales que nous avons déjà décrites pour la croissance sur ce type de motifs. La morphologie obtenue sur la Figure 81 (b) est plus avancée que celle de la Figure 81-a. Cela provient à notre avis de la plus faible inclinaison des flancs au départ de la reprise. On observe le développement progressif des plans $\{111\}A$, dans la partie basse des flancs de motif, conformément à la littérature. Sato et al [Sato 2005] ont observé une évolution de ces flancs (111)A en cours de croissance encore plus marquée que dans notre cas. Le développement préférentiel de ces plans est dû à la faible vitesse de croissance qui est obtenue sur ces plans, beaucoup plus faible que sur les autres plans (001) et $\{113\}A$ [Atkinson 2005]. Sur la Figure 81-b la vitesse de croissance de GaAs est mesurée 1,25 fois plus élevée sur (001) (vicinale, creux des motifs) que sur les facettes $\{113\}A$. Elle est encore plus faible pour $\{111\}A$. [Sato 2005]

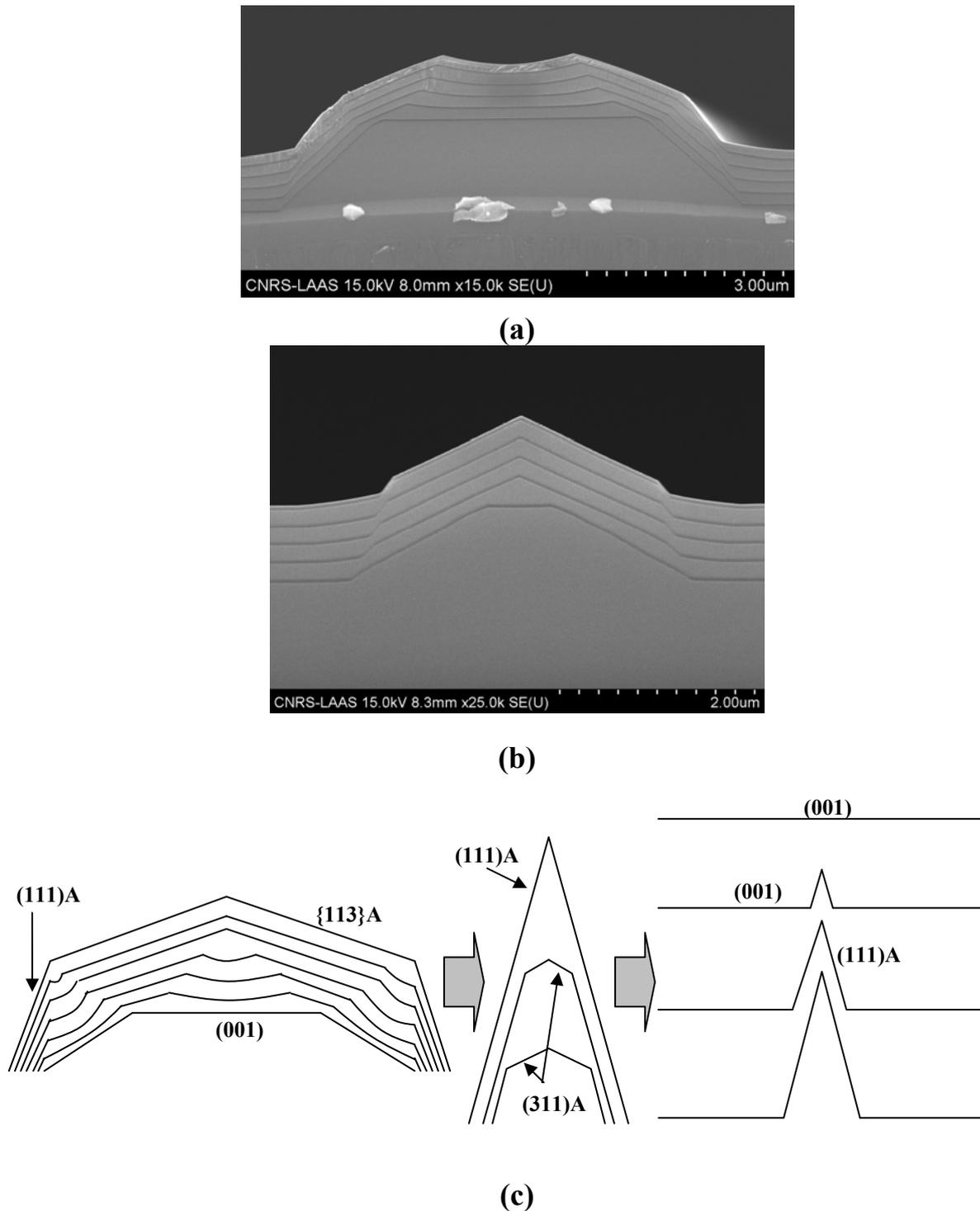


Figure 81 : Images MEB illustrant l'évolution de la croissance pour des motifs orientés selon [-110] présentant deux angles des flancs initiaux d'angles différents : 40° (a) et 32° (b) ; Schéma de cette évolution (c)

Aussi, si l'on continue la croissance après ce stade, dans le cas de motifs orientés dans la direction [-110], la compétition entre les grandes facettes $\{113\}A$ et les plans $(111)A$, qui commencent à se développer en bas des motifs, va se poursuivre au détriment des facettes $\{113\}A$, dont la longueur va progressivement se réduire. Cela pourra conduire, -si les motifs sont au départ suffisamment étroits et le dépôt suffisamment épais,- jusqu'à leur disparition et l'obtention d'une pointe avec des flancs de type $(111)A$ comme le discutent Sato et al [Sato 2005] (schéma de la Figure 81). Par la suite, si la croissance se poursuit encore, ces pointes

avec des plans (111)A seront également recouvertes. En effet, leur vitesse de croissance étant inférieure à celle de la surface (001) qui constitue la base inférieure entre motifs, cette dernière va finir par rattraper les pointes, pour aboutir à une surface (001) plane.

Nous avons pensé qu'on devait pouvoir toutefois éviter la formation des plans {111}A en utilisant des rubans possédant des flancs de faible inclinaison, inférieure à $25,24^\circ$, l'angle formé entre les plans {113}A et la surface (001). On réaliserait ainsi des motifs de terrasses (001) et de facettes {113}A. Ces dernières conduiraient à la formation de pointes comme précédemment, mais bordées de plans {113}A, qui seraient peu à peu rattrapées par le fond de motif (001) dont la vitesse de croissance est plus rapide, suivant le modèle présenté sur la Figure 82 (a).

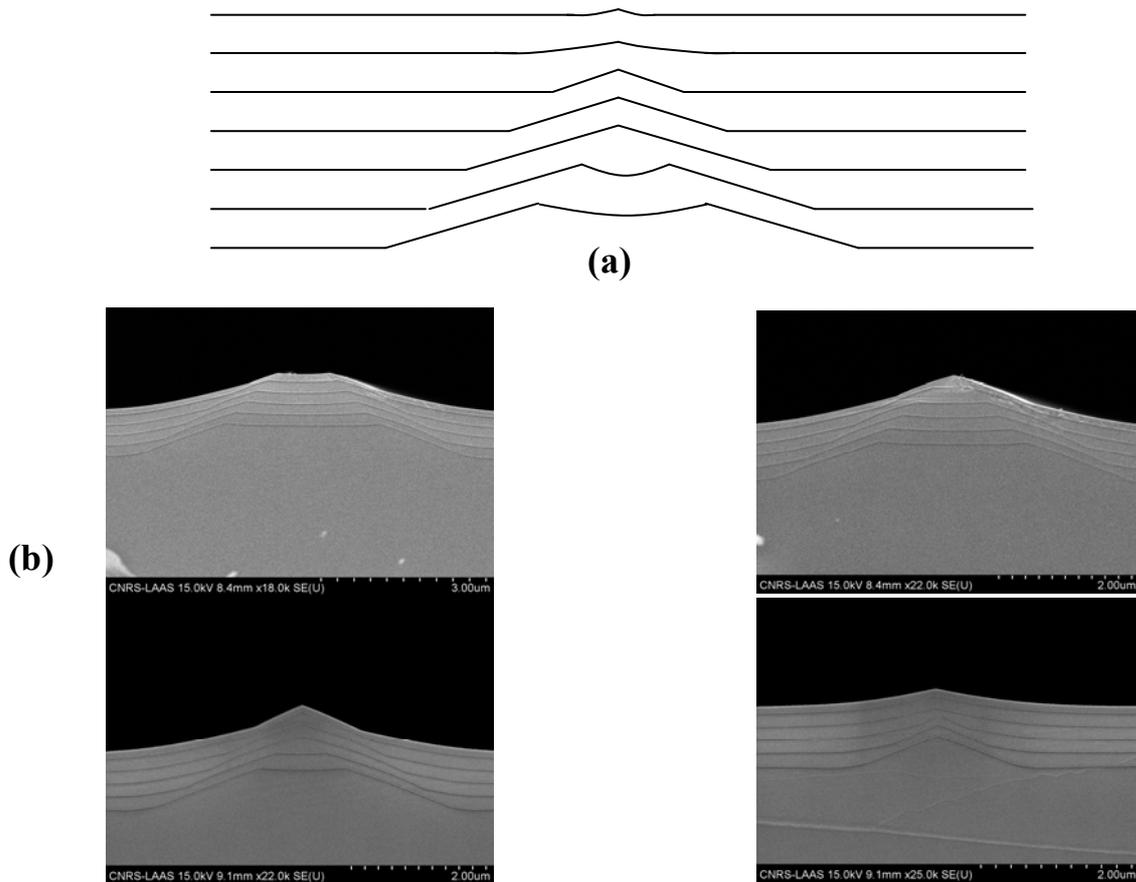


Figure 82 : Schéma de l'évolution prévue de la forme des motifs orientés selon [-110] avec un angle de départ inférieur à celui des surfaces {113} ($<22^\circ$) (a) ; évolution observée en fonction de la largeur de la ligne de départ (b)

Nous avons montré au chapitre 2 que des rubans possédant des flancs de faible inclinaison pouvaient être obtenus en ajustant la durée de l'attaque réalisée avec une solution $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$. Nous avons réalisé un échantillon pour cette démonstration. Le résultat que nous avons escompté a été obtenu, comme le montre la Figure 83 (b). On observe que le fond de motif est constitué de 2 plans (001) vicinaux qui se rejoignent à mi-distance de deux motifs. L'aplanissement de la surface en plan (001) nominal se fera dans la suite de la croissance.

La croissance sur les motifs orientés selon la direction [110] présente des caractéristiques différentes. Même si l'angle des flancs des motifs initiaux est important, les facettes évoluent vers des plans {113}B. Sur l'image MEB (Figure 83) typique d'une reprise

optimisée effectuée à 590°C et à 0,7µm/h (surface plane) sur un motif à motifs orientés [110] possédant des flancs d'inclinaison initiale supérieure à celle d'un plan {113}B, on peut observer que les vitesses de croissance sont différentes sur les différents plans adjacents. Ainsi, elle est plus élevée sur les facettes que sur la terrasse plane (001). On note que la vitesse de croissance est plus forte sur les flancs au départ de la croissance. Leur orientation ne correspond pas à un plan d'indices de Miller faibles. Ces facettes possèdent une forte densité de marches type-As le long desquelles la vitesse d'incorporation est très grande.

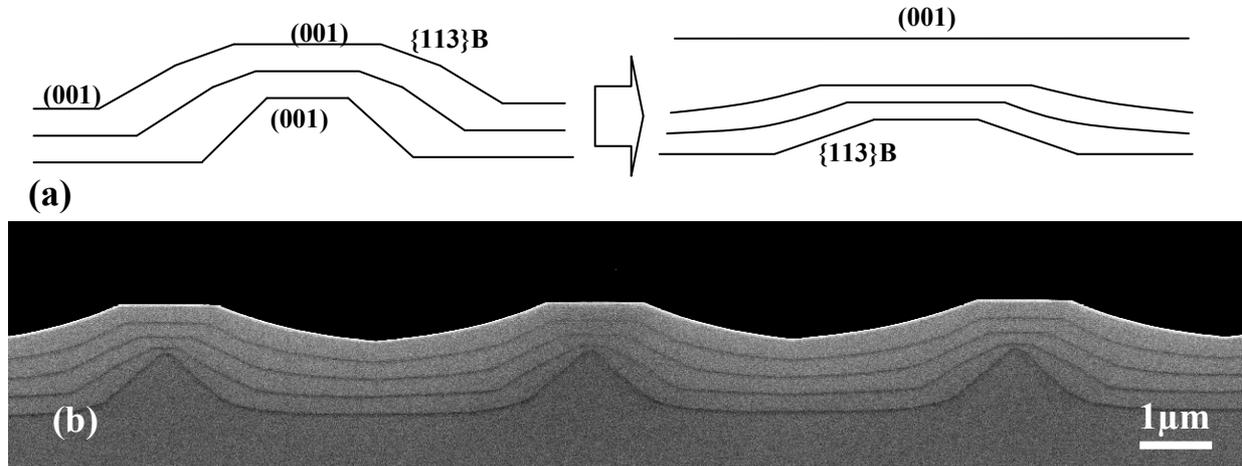


Figure 83 : Evolution de la croissance pour les motifs orientés selon la direction [110] (a), image MEB illustrant cette évolution (b).

Par un mécanisme de croissance par avancée de marches, les facettes {113}B, adjacentes à la terrasse (001), se développent au détriment de cette dernière (Figure 83-b). La vitesse de croissance sur ces plans se stabilise à une valeur 1,5 fois plus élevée que sur la terrasse (001).

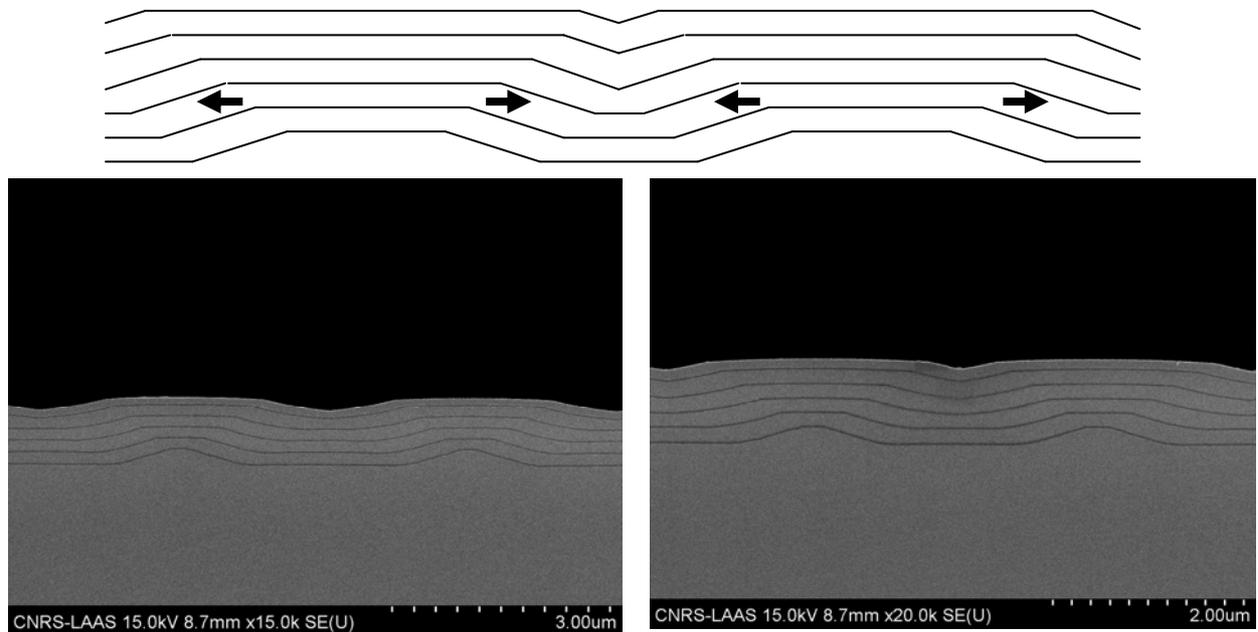


Figure 84 : Coupe MEB montrant l'évolution de la forme des motifs orientés selon la direction [110] avec un angle de départ (env. 17°) inférieur à celui formé par des flancs {113}/{114} et la surface (001)

Comme la vitesse de croissance sur les flancs est supérieure à celle des plateaux (terrasses et fond de motifs (001)), les terrasses des rubans vont s'élargir, tandis que leur fond va se rétrécir. On observe qu'en creux des rubans, de part et d'autre de leurs flancs {113}B, la

surface (001) évolue vers une surface vicinale qui présente une vitesse de croissance plus grande, ce qui conduit progressivement au remplissage des fonds de motifs, d'autant plus efficacement que la distance inter-motifs se rétrécit simultanément. L'étape finale de l'évolution de la croissance sur une surface structurée par des motifs orientés selon [110] est l'obtention d'une surface plane (001), selon le schéma de la Figure 84 (a) et l'observation de la Figure 84 (b).

En résumé, il est impossible dans les conditions de croissance usuelles de l'épitaxie de GaAs-GaNAs (500°C-600°C) par jets moléculaires de conserver une structuration de la surface quelle que soit l'épaisseur déposée. On finit par aboutir à une surface plane (001) quelle que soit la structuration initiale. Toutefois le lissage dépend du volume de matière nécessaire à combler le motif, et l'épaisseur à déposer sera plus faible pour des motifs moins profonds et/ou plus denses. Les résultats nous indiquent que la formation d'une surface plane par lissage total du motif interviendra à une épaisseur bien inférieure pour une structuration en motifs orientés selon [110]. Ce peut être un avantage si on veut localiser des objets à basse dimensionnalité par l'utilisation de surfaces structurées et ensuite lisser la surface pour poursuivre l'épitaxie sur surface plane (001). De même, ce sera intéressant si l'on veut réaliser une structure à réseau au sein d'un composant car elle pourra ensuite retrouver une surface plane.

Orienter les motifs suivant [-110] devrait être plus intéressant si on veut localiser des objets à basse dimensionnalité -lignes ou boîtes quantiques- en haut des motifs, puisque la croissance conduit au développement de pointes en haut de tels rubans. La condition pour obtenir la localisation est bien entendu que les mécanismes de croissance qui seront mis en jeu lors de l'élaboration de ces matériaux contraints soient favorables à leur localisation en haut de ruban.

Par ailleurs, l'évolution des profils de surfaces devrait aussi se faire plus facilement sur des surfaces structurées à l'échelle nanométrique. Le comblement des motifs sera aussi obtenu par une épaisseur de dépôt beaucoup plus faible. Enfin, dans le cas des motifs orientés [-110], on ne rencontrera plus à cette échelle le problème d'oreille en terrasse des motifs ni celui de surfaces vicinales en fond de motif.

Nous allons maintenant étudier cette possibilité après avoir décrit les résultats que nous avons obtenus pour des boîtes quantiques épitaxiées sur les surfaces microstructurées que nous venons de traiter.

4.2.7 Boîtes quantiques d'InAs sur surfaces microstructurées

Une équipe anglaise [Ikpi 2005] a réalisé la nucléation de boîtes quantiques d'InAs sur GaAs en haut de mésas sur des rubans alignés suivant [-110].

Afin d'étudier cette possibilité, nous avons épitaxié des boîtes quantiques d'InAs sur une surface de GaAs microstructurée dans les deux directions [110] et [-110] sur une profondeur de 100nm à l'aide de la solution $H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O$ ($\theta=27^\circ$). Pour cette reprise d'épitaxie, la croissance d'une couche tampon de 90nm, a d'abord été réalisée à 590°C ($V/In=2$, $V_d=0,7mc/s$) suivie, après diminution de la température à 520°C, de l'épitaxie de boîtes InAs (très fort $V/In=35$, $V_d=0,04mc/s$). A partir de la mesure de la durée nécessaire à la transition 2D-3D (d_{tr}), la durée du dépôt d'InAs a été choisie : $d_{tr}+20\%$. L'échantillon a ensuite été refroidi rapidement (échelon).

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature. On observe sur les images AFM de Figure 85-a que les boîtes quantiques sur les motifs orientés [110] se sont développées préférentiellement sur les flancs des mésas. Sur le haut de la mesa, les îlots se

sont seulement développés sur les arêtes du motif, où leur contrainte est la plus faible (cf chapitre 1). Les flancs des motifs sont de type $\{113\}B$. On sait que sur ces surfaces de ce type sont mesurées les plus grandes densités de boîtes quantiques. [Fréchengues 1999]

Pour les motifs orientés perpendiculairement, dans la direction $[-110]$, les boîtes sont localisées sur la terrasse et en fond de motif (Figure 85 (b)). Il n'y a pas de boîte sur les flancs. Sur la terrasse, les boîtes sont plus denses vers les bords, dans la zone d'orientation vicinale, où la densité de marches atomiques est la plus dense. Leur densité diminue vers le centre où elle devient très faible dans la partie centrale d'orientation nominale. La longueur de diffusion des espèces In sur la surface est suffisante pour leur permettre de s'incorporer dans les sites de nucléation les plus favorables, c'est-à-dire en bordure des marches atomiques superficielles.

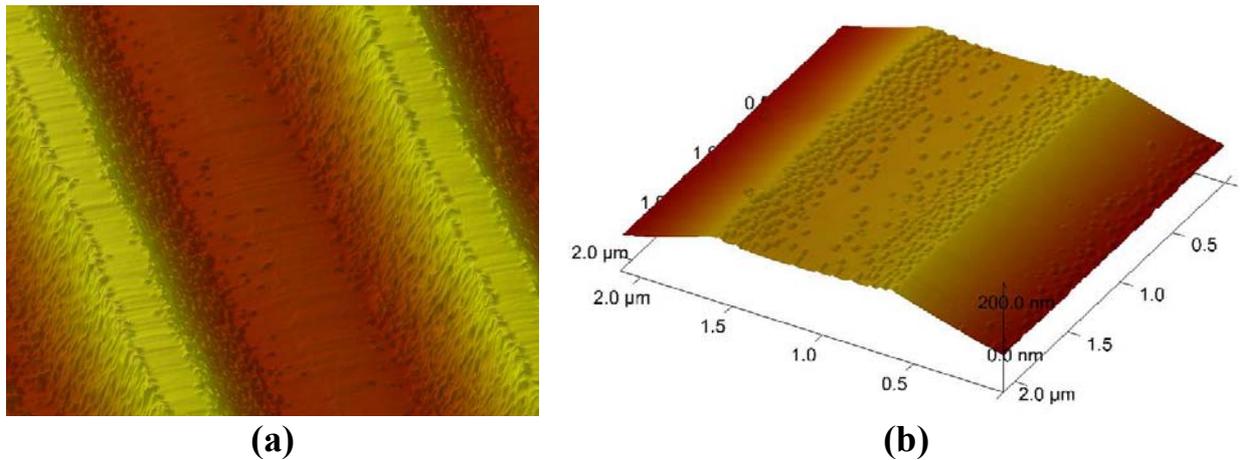


Figure 85 : Images AFM de boîtes quantiques d'InAs formées sur des motifs GaAs orientés selon $[110]$ (a) et selon $[-110]$ (b)

L'absence de boîtes sur certaines zones est liée aux propriétés énergétiques de ces surfaces, mais aussi aux effets cinétiques présents lors de la mise en compétition des différents plans des motifs. Dans le cas des rubans alignés selon $\{113\}A$, la longueur de migration des espèces III sur les plans $\{113\}A$ est supérieure à celle obtenue sur (001) et le taux d'incorporation sur les terrasses $\{001\}$ est plus important. Les adatoms III devraient s'incorporer préférentiellement sur les surfaces (001) des zones structurées, c'est-à-dire, sur les hauts et bas des rubans. L'épaisseur critique 2D-3D, qui est d'après la littérature du même ordre pour les différentes surfaces, y sera atteinte plus rapidement. Les boîtes quantiques devraient donc être formées préférentiellement sur les terrasses et entre les motifs. C'est effectivement le résultat que nous trouvons. Nous observons de plus que la densité de boîtes est plus grande vers les bords de la terrasse. Ce résultat est dû à la présence d'une grande densité de marches qui diminue vers le centre de la terrasse, d'orientation (001) nominale, et par l'apport d'atomes des flancs sur la terrasse. Dans le cas de rubans orientés suivant $[110]$, les longueurs de diffusion des espèces adsorbées III sont grandes sur les différentes surfaces, et le taux d'incorporation est plus élevé sur les facettes $\{113\}B$. L'épitaxie des atomes d'In devrait donc s'y réaliser préférentiellement, et la vitesse de croissance de l'InAs y être plus importante. Cependant, dans ce cas, d'après la littérature, la transition 2D-3D est plus grande pour cette orientation. [Sanguinetti 2000] Cette augmentation n'est pas suffisante pour empêcher la formation des boîtes sur ces facettes.

4.3 Epitaxie sur surface nanostructurée

4.3.1 Géométrie et élaboration des échantillons

La dernière étape a consisté en l'étude de l'organisation de boîtes quantiques d'InAs sur GaAs sur les surfaces nanostructurées. Nous avons discuté dans le premier chapitre comment l'organisation des boîtes peut être dirigée en présence de motifs nanostructurés à partir de considérations théoriques qui prennent en compte la mise en oeuvre de mécanismes d'incorporation (nombre de liaisons établies) et de minimisation de la contrainte de l'atome absorbé III. Dans le cas de boîtes InAs/GaAs, les études de Lee et al [H. Lee 2000] [H. Lee 2001] ont démontré que l'épitaxie des boîtes pouvait se produire en bas ou en haut des motifs. Pour obtenir le second cas, il serait nécessaire d'élaborer préalablement aux boîtes un « contraigneur », qui module la contrainte en surface, par relaxation du ternaire GaInAs aux arêtes des motifs. Nous avons également présenté les résultats de Catherine Priester qui indiquent que l'InAs, qui forment les boîtes dès 1,8 monocouche atomique d'épaisseur déposée, resterait bidimensionnel si les plots étaient suffisamment petits pour que la relaxation élastique de la contrainte puisse s'opérer sur les rubans sans nécessiter de mettre en oeuvre la transition 2D-3D. Nous avons conclu dans le chapitre 1 que la présence d'un puits « contraigneur », de même type de contrainte (compression), que les boîtes ne devrait pas être nécessaire à l'organisation des boîtes. Sa présence modifiera juste l'épaisseur à laquelle elles seront formées (et leurs propriétés optiques). Nous avons toutefois choisi de réaliser l'épitaxie d'InAs sur des motifs nanométriques via la croissance d'une couche de GaInAs intermédiaire (contraigneur) afin d'étudier les morphologies et les comparer aux résultats de Lee.

Il est important de rappeler qu'à cette échelle, les atomes auront une longueur de diffusion beaucoup plus élevée que les dimensions et le pas des motifs. La cinétique ne sera donc pas le facteur limitant du mécanisme d'épitaxie. L'incorporation sera donc d'abord régie par les mécanismes thermodynamiques et donc par la compétition entre les différents sites de nucléation sur les surfaces adjacentes.

Cette étude a été réalisée à plusieurs étapes de ma thèse. Au départ, nous avons étudié l'épitaxie de GaAs sur des motifs que nous avons transférés dans le semiconducteur à l'aide de la solution $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$. La préparation de la surface n'était pas encore optimisée et la croissance a produit des morphologies que nous avons reliées par la suite à une mauvaise désorption d'oxyde (paragraphe suivant). Dans la dernière partie de ma thèse, après optimisation de la préparation des surfaces, nous avons utilisé l'attaque chimique dans une solution de $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$. (3 : 1 : 100). En effet, elle permet d'obtenir lors du transfert des motifs dans le GaAs un angle entre les flancs des motifs et la surface du substrat, de l'ordre de celui qui correspond aux facettes $\{113\}/\{114\}$ que nous avons trouvé être les plus favorables dans l'étude de l'épitaxie sur surfaces structurées à l'échelle microscopique. Nous avons donc étudié la croissance des puits GaInAs/GaAs et des boîtes InAs/GaAs sur ce type de motifs. Le choix des motifs a été fait pour cette démonstration en fonction du résultat que nous souhaitons obtenir. Nous espérons planariser la surface dans les champs de motifs de pas les plus petits, réaliser des motifs optimisés en pointes pour la seconde dimension de motifs, et obtenir des terrasses (001) pour les champs de motifs de pas les plus grands.

Des échantillons nanostructurés ont tous été réalisés sur le masqueur électronique RAITH de la salle blanche du LAAS par Emmanuelle Daran. Les motifs ont consisté en des champs de motifs orientés selon $[-110]$ et selon $[110]$ de pas variables. La dose et la durée d'insolation ont été sélectionnées pour l'étude finale pour obtenir les largeurs d'ouverture de la résine à la surface de GaAs que nous souhaitons mettre à nu pour l'attaque (cf chapitre 3).

Pour la première étude de la reprise de GaAs, les pas et la profondeur finale des motifs n'avaient pas particulièrement été optimisés (pas de 250 à 500nm, profondeur de 70nm). En revanche, pour les deux dernières étapes, nous avons recherché des motifs de géométrie que nous pensions les plus appropriés pour notre étude. La durée du transfert chimique des motifs dans GaAs dans la solution de $H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O$ a été ajustée pour obtenir des motifs de profondeur 35nm dans le GaAs.

La nanostructuration que nous avons visée est présentée sur la Figure 86.

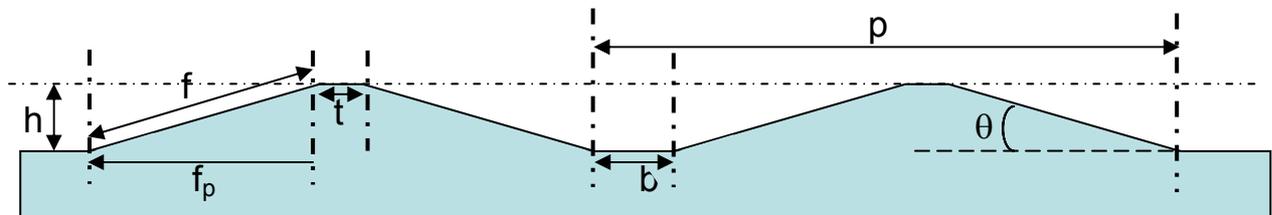


Figure 86 : Surface nanostructurée avec côtes

La valeur des différentes côtes est indiquée sur le tableau ci-dessous. Pour les côtes estimées (b et t), nous avons fait l'hypothèse que l'attaque chimique est uniforme sur la profondeur (identique, même en haut et bas du motif).

p	t _{initial} (mesuré dans résine)	θ (mesuré)	f	f _{pr}	t (estimé)	b (estimé)
200nm	110nm	21°	97nm	91nm	20nm	0
300nm	210nm				120nm	100nm
400nm	310nm				220nm	200nm

Table 1 : côtes estimées des motifs correspondant à la Figure 86

Après transfert, l'angle des facettes avec la surface (001) a été mesuré de l'ordre de 21° alors que les plans {113} et {114} forment respectivement un angle de 25,24° et 19,47° avec (001). Les flancs initiaux devraient donc correspondre dans cet échantillon à des plans {114} vicinaux.

Ces échantillons ont été nettoyés à l'aide du traitement plasma $O_2:SF_6$, puis introduits dans la chambre de croissance. Un plasma d'hydrogène a permis de désoxyder la surface à basse température avant la croissance.

Plusieurs types de structures ont été épitaxiés :

- une couche simple de 60MC de GaAs (étude de la morphologie du GaAs à mi-thèse sur des motifs non encore optimisés)
- une couche de 50MC de GaAs, une couche de ternaire $Ga_{0,83}In_{0,17}As$ de 20MC recouvert d'une couche de 150MC de GaAs (étude de l'épitaxie du ternaire et de ses propriétés de luminescence)
- une couche de 70MC de GaAs, une couche de ternaire $Ga_{0,83}In_{0,17}As$ de 20MC d'épaisseur, assurant le rôle de « contraignant », et enfin un plan de boîtes quantiques d'InAs en surface (arrangement en surface des boîtes sur les différentes surfaces nanostructurées).

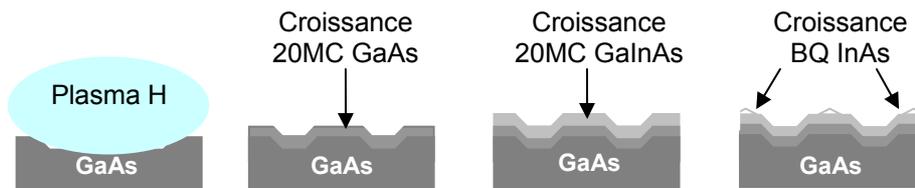


Figure 87 : Etapes de la structure finale visée : nettoyage in situ et épitaxie des différents matériaux

Nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur ces échantillons élaborés successivement.

4.3.2 Epitaxie de GaAs sur des motifs nanostructurés

La première étude a consisté en la reprise d'épitaxie de GaAs. Une première couche de 60 monocouches a été épitaxiée à 520°C sur une surface structurée à l'aide de la solution chimique $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ dont les motifs consistent en des champs de rubans orientés selon $[-110]$ et selon $[110]$ de largeurs 120nm et 150nm à un pas de 200nm. Les images AFM de la Figure 88 montrent la surface des champs de motifs orientés selon $[110]$ (a) et selon $[-110]$ (b) après épitaxie.

Nous interprétons la morphologie obtenue pour les motifs des deux orientations comme résultante d'un problème de désoxydation de la surface. Cette étude avait en effet été conduite avant l'optimisation de ce procédé hautement sensible. Nous observons que la croissance s'est effectuée pour les deux types de motifs perpendiculaires entre les motifs transférés chimiquement. D'après nous, aucune croissance ne s'est produite à leur niveau du fait de la présence d'une couche d'oxyde résiduelle. Nous n'avons pas insisté sur les problèmes rencontrés lors de notre étude. Toutefois, pendant l'optimisation des traitements de surface, nous avons observé une difficulté de nettoyage pour les motifs gravés avec la solution $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$. Nous avons associé ces problèmes au fait que l'oxydation est sensible à l'orientation de surface. Par exemple, les plans $(111)B$ s'oxydent plus facilement que le plan (100) . [Piqueras 1978] [Garcia 1995] Or, la solution $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ conduit à la formation de facettes (45°) d'orientation proche de plans $\{111\}$ ($54,3^\circ$). La désoxydation sur les flancs des rubans peut de ce fait y être plus délicate.

Les facettages observés sont cohérents avec l'anisotropie des longueurs de diffusion dans les deux directions $\langle 110 \rangle$: les deux facettages sont observés dans la direction $[-110]$, de plus grande diffusion pour les espèces adsorbées Ga. Les angles que nous avons mesurés correspondent à un facettage suivant des plans $\{511\}A$ pour les motifs orientés suivant $[110]$, tandis que dans l'autre direction, on obtient des plans $\{113\}A$. Cette différence n'est pas pour le moment pas expliquée.

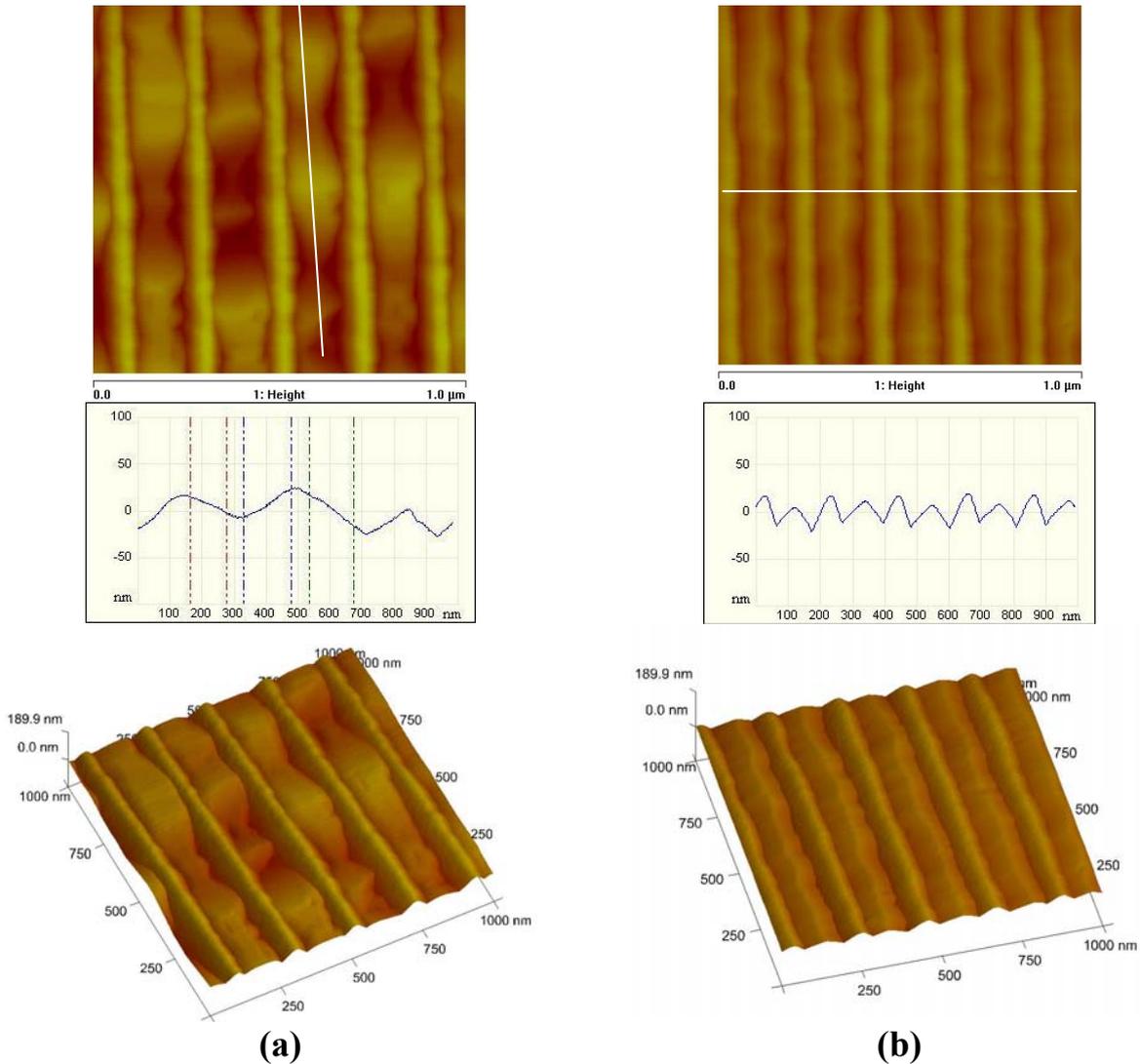


Figure 88 : Image AFM vue de dessus, profil associé et vue en 3D, de champs de motifs orientés selon [110] (a) et [-110] (b) de pas de 250nm après reprise d'épitaxie de 60MC de GaAs

Cette croissance a été par la suite reproduite (attaque avec $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) en prêtant un soin particulier à l'étape de désoxydation. Les morphologies obtenues sont présentées sur la Figure 89. Ces images confirment les tendances observées pour l'épitaxie sur les motifs de taille micrométrique : dans le cas de motifs orientés selon [110], la compétition entre les différentes surfaces en croissance favorise une expansion de la terrasse (001) en haut des motifs. Alors que dans la direction orthogonale, selon [-110], on obtient des motifs en forme de pointes, comme cela avait été le cas précédemment à l'échelle micrométrique. Cependant les flancs obtenus ne sont pas réguliers. Cette irrégularité pourrait être due à une légère désorientation de la direction des motifs de la direction cristallographique [-110] lors de la réalisation des échantillons qui conduiraient à des flancs de géométrie plus complexes. Les angles entre les terrasses et les flancs sont généralement proches de l'angle formé par les plans $\{113\}A$ avec (001) (angle $25,23^\circ$). Les facettes sont donc du même type que celles mesurées pour les motifs de dimension micrométrique pour la géométrie étudiée ($p=250\text{nm}$, $\theta_{\text{initial}}=45^\circ$) et l'épaisseur de GaAs que nous avons déposée (60 MC).

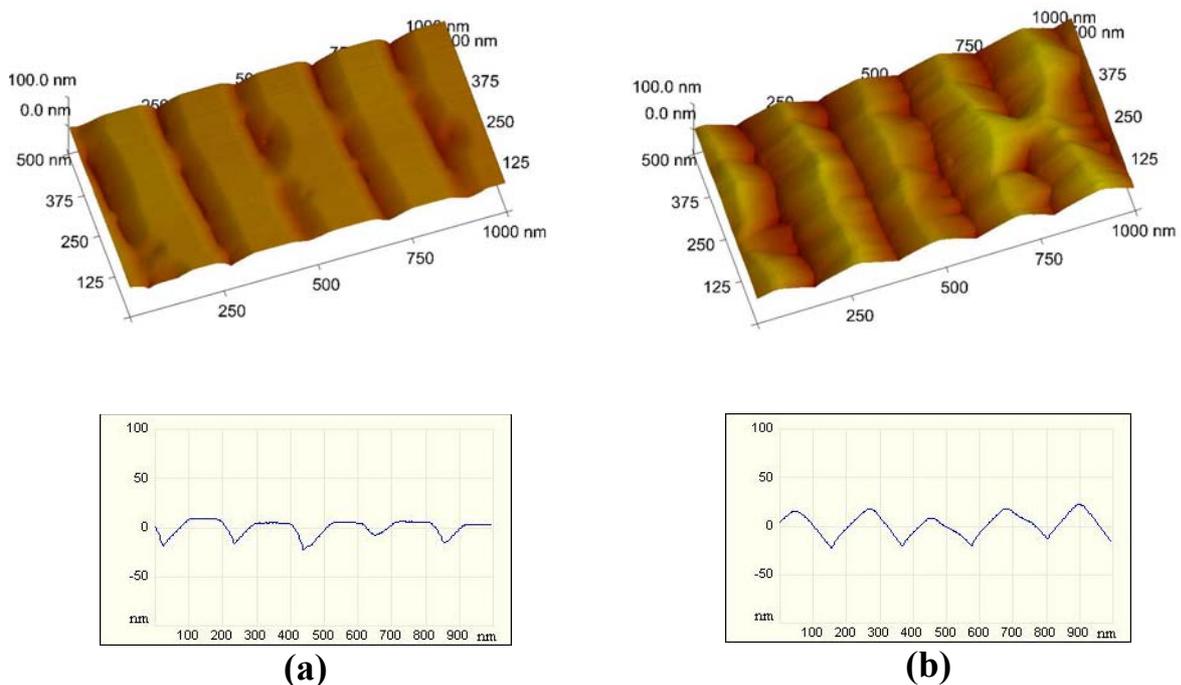


Figure 89 : Images AFM et profils associés de couches de GaAs de 60nm d'épaisseur sur des motifs nanostructurés selon [110] (a) et selon [-110] avec un pas de 250nm (b).

4.3.3 Puits quantiques de GaInAs sur motifs nanostructurés

Notre objectif visé est d'étudier l'organisation de boîtes quantiques InAs sur une surface structurée sur laquelle a été déposée un puits GaInAs. Ce puits est réalisé avant les boîtes quantiques comme pour la géométrie publiée par Lee et al [H. Lee 2000, H. Lee 2001], et obtenu l'alignement des boîtes.

Aussi, dans une première étape, nous avons fait croître un puits GaInAs sur une surface structurée optimisée suivant la géométrie de la Figure 87 et caractérisé ses propriétés de luminescence. Cette caractérisation, si le puits émet, nous permettra de valider les étapes permettant d'aboutir à la reprise d'épitaxie.

L'échantillon étudié comprenait six types de motifs : trois champs de motifs aux pas de 200nm, 300nm et 400nm orientés selon les deux directions perpendiculaires : [110] et [-110], avec une hauteur de motifs de 35nm. Les terrasses des rubans initiales mesurent 30nm de large au pas 200nm, 130nm au pas de 300nm et 230nm au pas de 400nm dans le GaAs.

Sur la surface désoxydée, 60 monocouches atomiques (MC) de GaAs ont d'abord été épitaxiées avant le puits GaInAs (20MC, 17%In) recouvert de 100 MC de GaAs. L'épaisseur totale est relativement importante (180MC, environ 60nm), supérieure à la profondeur des motifs (35nm).

Les images AFM des différentes surfaces nanostructurées après reprise d'épitaxie sont présentées sur la Figure 90. Nous constatons que la croissance a reproduit le champ de motifs pour les champs Z5 et Z9 alors qu'elle l'a recouvert pour le champ Z1 (Figure 90-a) qui correspond au champ dont les motifs sont les plus proches et les plus étroits (pas 200nm). En effet, ce dernier champ de motifs le plus fin n'est plus identifiable ; La surface est très lisse, on observe des îlots 2D présents en surface. Il apparaît donc que la matière déposée a permis de lisser la surface structurée. Dans les deux autres cas, les motifs sont encore bien dessinés et

réguliers, avec une profondeur de 5 et 10nm respectivement pour les pas 300 et 400nm. L'angle des flancs des motifs a été fortement atténué. On déduit une valeur d'environ 4 et 6° respectivement pour les motifs de pas 300 et 400nm. Il apparaît donc que le lissage des motifs nanométriques se produit comme prévu pour les motifs micrométriques (paragraphe 1.2.5), en atténuant progressivement l'angle des flancs.

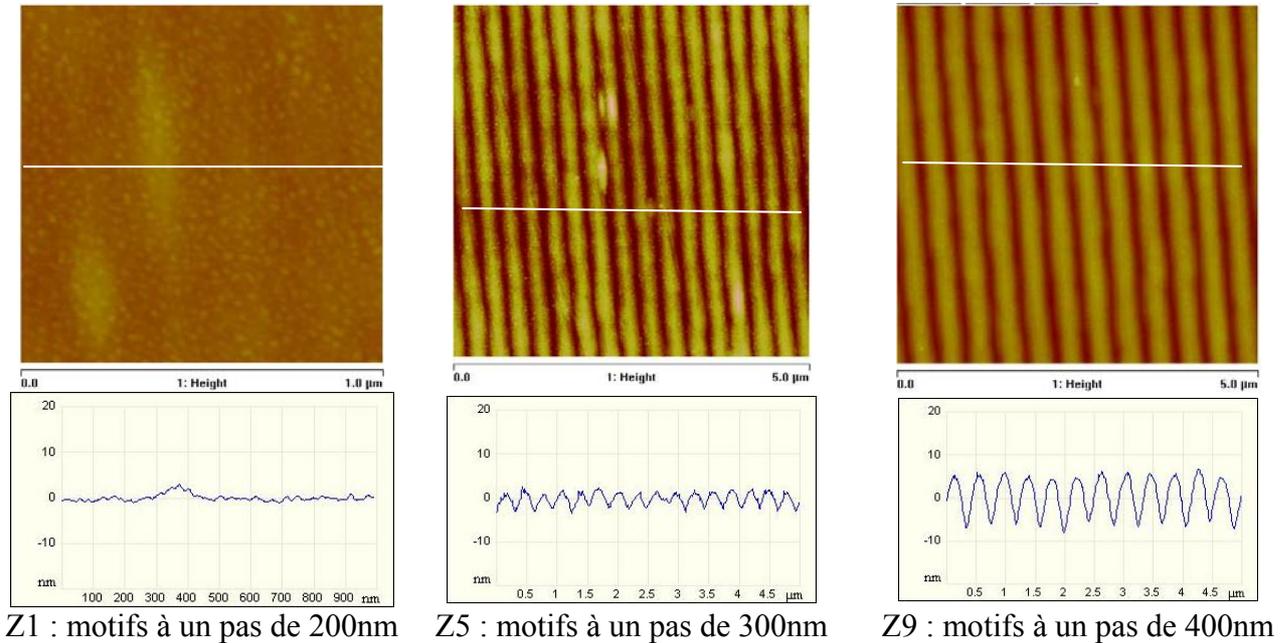


Figure 90 : Images AFM et profils associés d'une structure à puits quantique consistant en 50MC de GaAs, 20MC de GaInAs (xIn =17%) et 150MC de GaAs, motifs orientés selon [-110].

Les propriétés d'émission de ces échantillons ont été étudiées par spectroscopie de photoluminescence à température ambiante. Nous avons obtenu une émission des puits de GaInAs et ce, quel que soit le champ observé comme le montre la Figure 91. Les caractéristiques de photoluminescence du puits quantique (longueur d'onde d'émission, largeur à mi-hauteur) sont du même ordre sur les différents plots et sur la surface plane. La structuration de surface n'affecte pas les caractéristiques du puits. Pourtant, nous nous attendions à une modulation de sa composition et/ou de sa contrainte perpendiculairement aux arêtes de motifs mise en œuvre pour de minimiser les contraintes sur les reliefs qui aurait du modifier ces caractéristiques d'émission. Toutefois l'analyse de spectroscopie de luminescence est faite à température ambiante et sur une surface beaucoup trop grande (quelques micromètres carrés) pour que nous puissions mettre en évidence ces différences. Le contenu en indium est également faible (17%) ; il n'est peut-être pas suffisant pour conduire à une modulation de composition de l'indium qui puisse être mesurée. [Wang 2004]

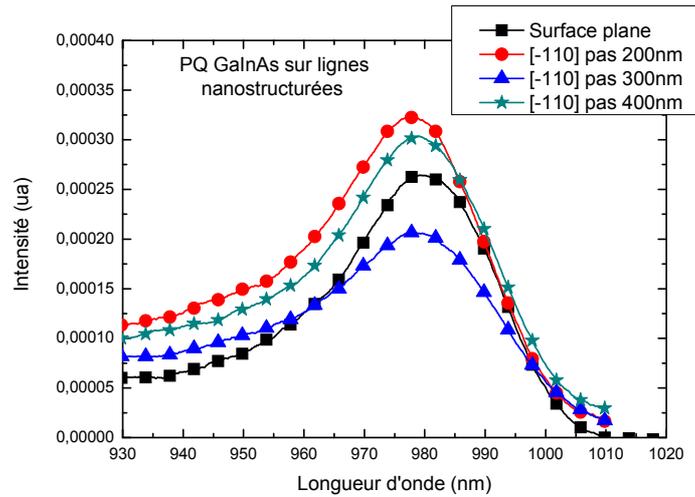


Figure 91 : Spectre de photoluminescence d'un puits quantique de GaInAs épitaxié sur les surfaces nanostructurées après 20nm de GaAs (a), le puits quantique référence réalisé dans des conditions standards.

Le fait que nous obtenions une bonne qualité de luminescence (de même ordre que la référence) témoigne que le nettoyage après le process technologique a été correct, et nous permet de valider les étapes technologiques la croissance.

Nous n'avons pas étudié la croissance de puits quantiques sur surface structurée par des motifs orientés selon la direction [110].

4.3.4 Localisation des boîtes quantiques

La dernière partie de notre étude a consisté à faire croître des boîtes quantiques sur les surfaces structurées. La croissance a été réalisée sur la surface nanostructurée par les motifs orientés [-110] et [110] (géométrie optimisée du paragraphe 2.1). La température a été fixée à 520°C pour l'ensemble de l'épitaxie. Après l'épitaxie de 70MC de GaAs, la couche de GaInAs ($x_{In}=0,17$, 20MC) a été réalisée. L'épitaxie des boîtes quantiques a alors été menée. La transition 2D-3D a été repérée par RHEED sur la surface plane, entourant les motifs nanométriques (couvrant seulement 2mm² sur la surface de l'échantillon). Cette transition a été observée dès le dépôt de 1,1MC d'InAs au lieu de la valeur, 1,8MC, habituellement mesurée. Cette différence s'explique par la présence du ternaire GaInAs. En effet, l'épitaxie de GaInAs conduit à la mise en œuvre de phénomènes de ségrégation d'indium, conduisant à la présence d'atomes d'In flottants en surface. [Gérard 1993] [Dehaese 1995] Lors de la croissance d'InAs qui résulte en la formation des boîtes sur cette surface enrichie en indium, les atomes flottants participent à la croissance du binaire, conduisant la transition à se produire pour une quantité d'atomes d'In qui paraît plus faible. La croissance des boîtes a été menée pour une durée excédant de 20% la durée nécessaire à l'observation de la transition.

La Figure 92 présente les images AFM des morphologies de surfaces dans les différents champs de motifs nanostructurés. Des caractéristiques différentes sont relevées en fonction des orientations des motifs et de leurs dimensions, en cohérence avec les tendances que nous avons observées pour les boîtes réalisées sur surfaces micrométriques.

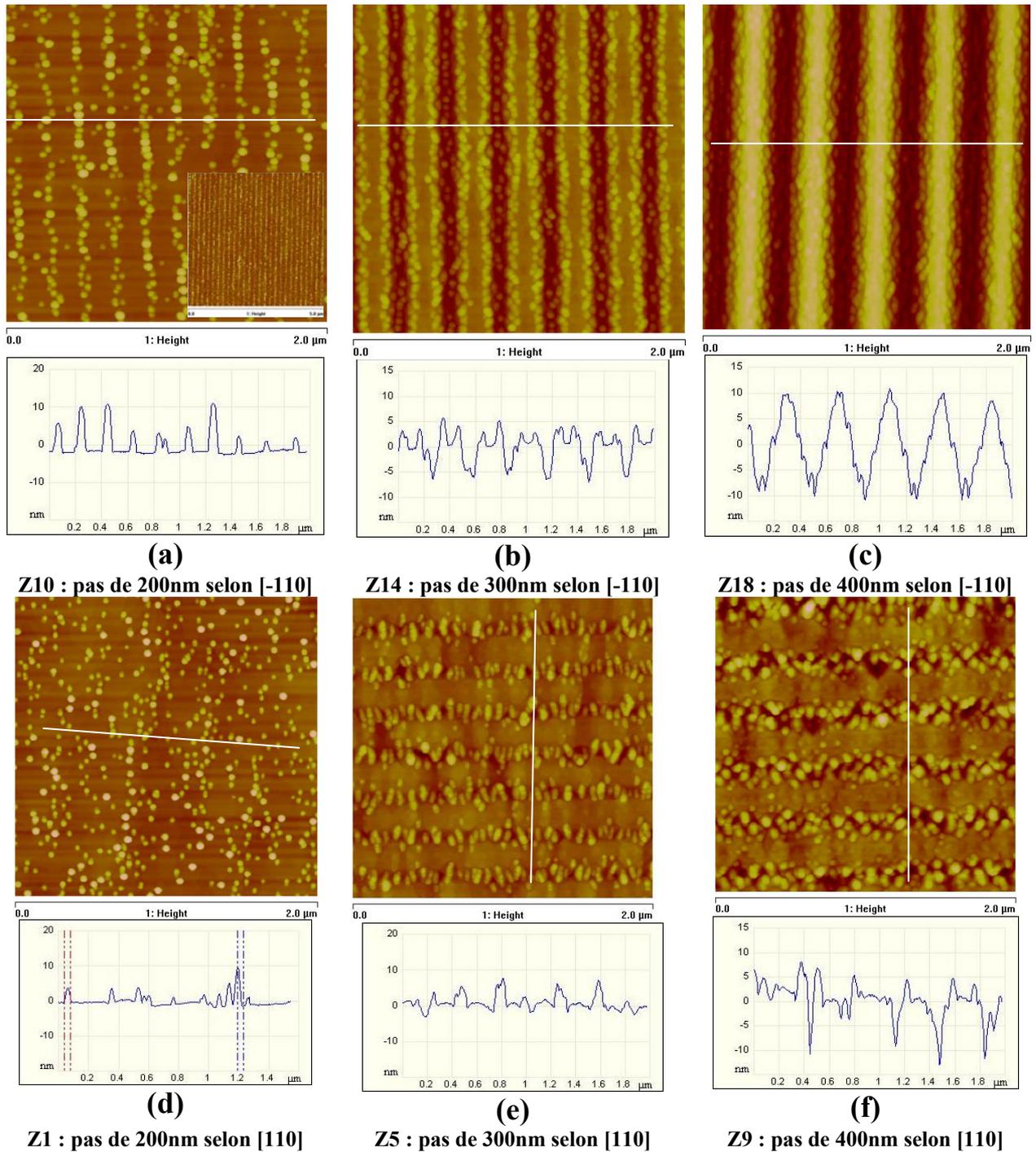


Figure 92 : Images AFM (profils associés) de localisation de boîtes quantiques d'InAs sur les différents motifs nanostructurés

Nous retrouvons le résultat publié par Lee et al [H. Lee 2000], [H. Lee 2001] : les boîtes quantiques s'alignent entre elles selon la direction [-110] quelle que soit la direction des motifs. Lorsque les motifs sont orientés selon [-110] (Figure 92 a, b et c), on obtient une organisation des îlots en colonnes parallèles aux motifs. L'échantillon où les motifs sont espacés de 400nm présente un profil en dent de scie. La forme en pointe des motifs correspond à l'évolution observée pour les motifs micrométriques de cette direction. Quand on mesure les côtes de ce profil (hauteur 18nm et pas de 400nm), on en déduit un angle de 5° entre le flanc et la surface nominale (001). Les flancs ne sont donc plus des plans $\{113\}A$, mais des plans (001) vicinaux dont les marches atomiques seraient espacées de 30nm. Cette

évolution confirme le résultat que nous avons déjà observé dans le cas des puits quantiques réalisés sur les mêmes surfaces structurées (paragraphe 2.3). De ce fait, les boîtes se trouvent pour ce motif sur les flancs vicinaux, où se trouvent une grande densité de marches, sites préférentiels de nucléation. Dans le cas des motifs distants de 300nm, les motifs sont constitués d'une terrasse bordée de deux flancs inclinés. Ce résultat est surprenant dans la mesure où il ne correspond pas à l'évolution de la morphologie attendue pour cette orientation ni à l'observation précédente et celle des puits quantiques réalisés sur ces mêmes motifs (aussi paragraphe 2.3). Quand on étudie plus attentivement sa géométrie, on constate que la largeur de la terrasse vaut environ 75nm et la hauteur des motifs 6nm, ce qui conduit à un flanc formant un angle de 3° avec la terrasse nominale (001). Cette observation nous indique que la dernière évolution du motif avant son aplanissement serait l'élargissement de la pointe en terrasse d'orientation (001) nominale, au détriment de facettes vicinales, que nous n'avons pas observé dans le cas des motifs microstructurés, n'ayant pas réalisé une couche épitaxiée suffisamment épaisse.

L'interprétation de ce résultat nous est facilitée par l'observation d'une coupe transverse de ce champ de rubans par microscopie électronique en transmission effectuée par Anne Ponchet (CEMES-CNRS) (Figure 93). L'interface de reprise y est visible. Le motif présente dès le départ une forme de pointe et l'angle des flancs est faible (mesurée de l'ordre de 20° max au niveau de la pointe) ce qui conduit à une croissance préférentielle sur les flancs et entre les motifs initiaux, contribuant à les combler. La couche de ternaire de GaInAs déposée ensuite sur la surface de GaAs, qui peut être décrite par deux plans (100) vicinaux d'un angle de 5° se rejoignant à la ligne médiane entre motifs, est également localisée préférentiellement entre les pointes des motifs. Il est difficile sur l'image MET de différencier les boîtes InAs du ternaire sous-jacent, qui présentent le même contraste relativement au GaAs sous-jacent. Toutefois, on observe trois boîtes, une située sur la ligne médiane en bas des motifs, et deux situées symétriquement sur les flancs opposés, les trois étant positionnées sur le matériau GaInAs.

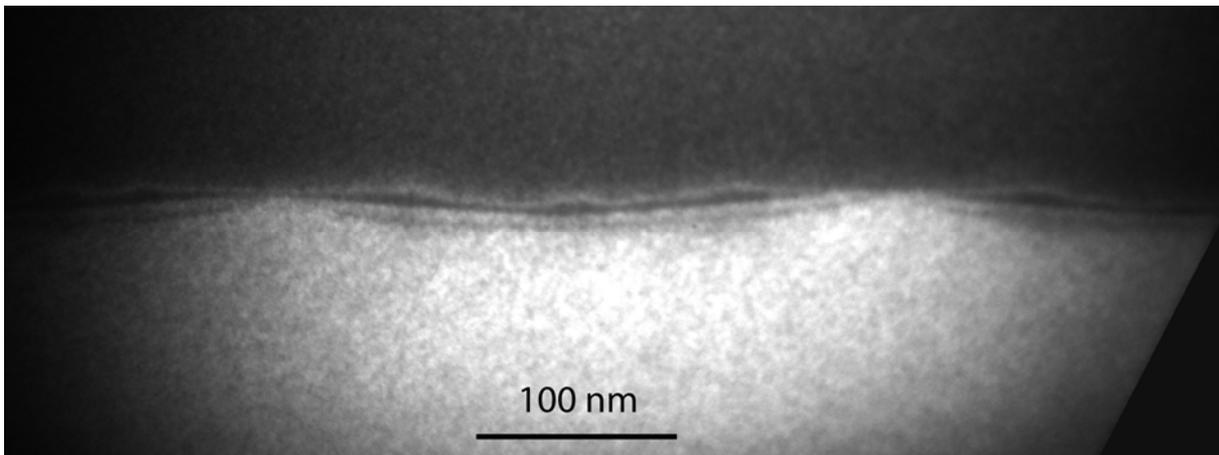


Figure 93: Image en coupe transverse par microscopie électronique en transmission d'un champ de rubans à un pas de 300nm.

Leur localisation paraît être dirigée par des considérations de minimisation de contrainte, dans la mesure où leur formation s'est produite sur le ternaire GaInAs, symétriquement par rapport aux motifs. Seule une modélisation fine de l'état de contrainte du système global pourrait permettre de préciser la répartition des contraintes entre les différents matériaux : GaAs, GaInAs et les boîtes superficielles. La situation peut ici être compliquée

par une modulation en composition du GaInAs et de l'enrichissement des boîtes en Ga, qui contribuerait à la minimisation des contraintes. Ce type de phénomène pourrait expliquer le peu de contraste observé entre ces deux matériaux. Cette information pourrait être obtenue en effectuant une analyse chimique sur cet échantillon [Bruls 2002].

Cette image MET nous montre combien il est délicat d'interpréter les mécanismes qui régissent l'organisation de boîtes quantiques sur une surface structurée uniquement en s'appuyant sur des images AFM, qui correspondent à une vue de dessus. La MET est particulièrement bien adaptée à l'étude de ce type d'échantillons. Toutefois, la préparation de coupes transversales est très difficile à réussir dans la mesure où les zones structurées sont réduites ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) ; aussi, cette image est la seule que nous ayons aujourd'hui de nos échantillons.

Les autres échantillons seront donc interprétés à partir de l'observation de leur surface par AFM et de l'analyse que nous venons de faire sur l'image MET obtenue sur l'échantillon qui possède un pas de motifs de 300nm. Pour ce qui concerne l'échantillon dont les motifs ont les pas les plus faibles, -périodicité de 200nm- (Figure 92 (a)), le profil indique que la surface est plane sous le plan de boîtes quantiques comme nous le souhaitions. Ce résultat est spectaculaire ; il signifie que nous avons déposé la quantité idéale de matière pour combler les motifs nanostructurés, et que nous avons tout de même réalisé une ingénierie de la contrainte par le puits de GaInAs, puisque les boîtes s'y sont organisées en lignes. Nous sommes parvenus à réaliser une « organisation dirigée » des boîtes quantiques sur une surface plane, en tirant parti de la présence du GaInAs contraint. Remarquons que ce résultat est cohérent avec les résultats publiés sur la formation de chaînes de boîtes GaInAs/GaAs, qui sont toujours alignées suivant $[-110]$. [Nötzel 2004] [Wang 2004]

En nous appuyant sur l'observation du motif au pas de 300nm par MET, nous pouvons proposer une interprétation de ce résultat expérimental. Si l'on considère que l'épitaxie du GaInAs n'a également eu lieu pour cet échantillon qu'entre les motifs, un comblement du motif par ce matériau s'est produit, résultant en une ingénierie de la contrainte permettant l'organisation des boîtes quantiques que nous avons représentée par un schéma, Figure 94.

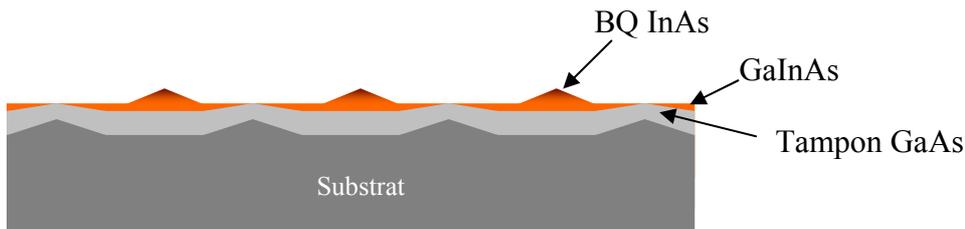


Figure 94: Vue schématique de la croissance sur le motif au pas de 200nm orientée selon $[-110]$

En ce qui concerne les motifs orientés selon la direction $[110]$, les images AFM nous montrent une organisation différente, due à l'anisotropie de la surface du GaAs. L'interprétation que nous pouvons en faire nous paraît moins hasardeuse que dans le cas précédent. En effet, les tendances que l'on relève sont en cohérence avec les prévisions. Toutefois, seule une analyse par MET permettrait de valider l'explication que nous proposons :

Dans ce cas, nous avons vu que les flancs des motifs nanométriques sont au départ constitués de plans type $\{113\}/\{114\}B$. La croissance se fait au profit de ces plans lorsqu'ils sont en compétition avec des plans (001). La vitesse de la croissance sur ces plans a été en

effet mesurée supérieure à celle du plan (001) sur les motifs microstructurés, pour lesquels nous avons montré que l'intervalle entre les motifs se remplit par l'avancée des flancs. L'indium devrait donc aussi s'incorporer préférentiellement sur les flancs des motifs ; c'est le résultat que nous observons pour les deux motifs les plus distants (Figure 92-e et -f). A partir des côtes mesurées sur le profil de la morphologie de la surface nanostructurée avec des pas de 400nm, nous trouvons un angle pour les flancs de l'ordre de 27° , très proche de l'angle fait par les plans $\{113\}$ et le plan (001) nominal. Ces plans semblent donc se préserver lors de la reprise d'épitaxie sur une surface structurée à l'échelle nanométrique. Ce résultat indique que, pour les motifs orientés suivant [110], l'incorporation des atomes d'indium devrait s'effectuer préférentiellement sur les sites favorables thermodynamiquement que sont ces surfaces $\{113\}$ B. La nucléation des îlots se produit effectivement sur les flancs et en bordure des rubans (surfaces (001) vicinales). Il faut aussi souligner que les boîtes sont toujours regroupées en colonne selon [-110] perpendiculairement à l'arête des rubans. La Figure 92-e indique que, pour les motifs de dimensions intermédiaires, la surface est pratiquement plane. Ce résultat est à notre avis dû au fait que l'aplanissement de la surface nanostructurée se fait très rapidement quand les motifs sont orientés suivant [110] car l'avancée des flancs $\{113\}$ B et leur comblement est rapide, plus rapide que sur les champs dont les motifs sont orientés suivant la direction perpendiculaires [-110] comme l'ont montré nos études sur surfaces microstructurées (cf paragraphe 2.1.5). Dans ce cas, on observe l'alignement des boîtes dans les tranchées recouvertes. Comme pour l'échantillon de motifs perpendiculaires les plus denses (Figure 25-a), l'épitaxie de la couche de GaInAs conduit à une modulation de la contrainte en surface et à l'organisation dirigée des boîtes. Ce résultat est confirmé par l'observation de l'échantillon de motifs alignés selon [110] et de périodicité de 200nm. Pour ce dernier (Figure 92-d), un résultat différent est obtenu que pour le champ de motifs perpendiculaires qui lui correspond (Figure 92-a). Ici aussi, la surface a bien été planarisée, mais on n'observe aucune organisation. Le comblement des motifs a dans ce cas dû intervenir dès le premier dépôt de GaAs (60MC). En effet, si ce comblement était intervenu lors de la croissance du puits GaInAs contraint élaboré avant les boîtes, on aurait eu le même type de morphologie que celui observé dans l'échantillon intermédiaire (Figure 92-e). Cette observation nous laisse penser que la profondeur de gravure était insuffisante pour l'épaisseur de GaAs épitaxiée sur la surface de reprise dans le cas du champ de motifs de plus faibles dimensions alignés suivant cette direction [110]. Un transfert plus profond aurait permis de localiser la croissance des îlots d'InAs.

Nous n'avons hélas pas observé de luminescence sur ces échantillons. Nous pensons que les boîtes que nous avons observées sont trop grosses et peut-être relaxées plastiquement. Le contrôle de la transition 2D-3D a été faite sur la surface plane de l'échantillon (la zone nanostructurés ne couvre qu'un millimètre). La contrainte du ternaire sous-jacent conditionnant la relaxation élastique, il est donc probable que la quantité d'InAs nécessaire à cette formation soit différente sur une surface structurée. Une étude spécifique d'optimisation de la quantité d'InAs à déposer pour l'obtention de boîtes luminescentes devra être réalisée à la suite de mes travaux.

4.3.5 Discussion et perspectives

Nous venons de montrer que nous pouvons diriger le positionnement de boîtes quantiques sur des surfaces nanostructurées en utilisant des géométries adéquates pour les motifs. Il faudra en effet utiliser des pas de motifs suffisamment faibles. Les résultats que nous avons obtenus sont cohérents avec les travaux théoriques. En effet, le positionnement

des boîtes sera provoqué sur des considérations de minimisation d'énergie de contrainte, ou d'incorporation préférentielle sur les plans (terrasses ou facettes) qui présentent la vitesse d'incorporation la plus grande. Nous avons confirmé qu'il est possible de réaliser une ingénierie de la contrainte en déposant un matériau contraint (ternaire GaInAs) avant les boîtes quantiques. Nous n'avons pas étudié le cas de motifs autres que les bandes orientées selon $\langle 110 \rangle$. L'étude de l'épitaxie de boîtes quantiques sur plots serait intéressante car elle permettrait d'étudier les limitations à la transition 2D-3D prédites par C. Priester [Turala 2007]. Nous ne pouvions les observer pour les géométries que nous avons étudiées dans la mesure où la longueur de nos motifs était macroscopiques (centaine de micromètres). Sur la base de nos résultats, nous interprétons les résultats de H. Lee et al [H. Lee 2001, 2005] liés à la même origine. Leurs motifs présentent en effet une longueur suffisamment grande, bien que submicrométrique, pour provoquer la formation des boîtes. Des plots plus courts devraient être utilisés pour cette démonstration.

Toutefois nous avons observé que l'anisotropie de la surface de GaAs dans les directions $\langle 110 \rangle$ rend le développement des motifs lors de l'épitaxie et la localisation de boîtes très dépendants de l'orientation des motifs. Aussi, à notre avis, l'obtention de boîtes localisées sur les terrasses nécessite impérativement l'utilisation de champs de plots dont la géométrie devra être finement optimisée. La condition majeure que nous proposons pour cette optimisation est que les champs de plots devront être disposés en quinconce, de manière à toujours favoriser la migration des atomes dans la direction $[-110]$ (Figure 95). C'est en effet la direction qui conduit à la localisation des boîtes sur les terrasses. Comme c'est également la direction de plus grande longueur de migration des éléments III, les atomes adsorbés devraient préférentiellement migrer dans cette direction vers le haut des terrasses. Cette condition a été remplie par le groupe de Petroff [H. Lee 2001, 2005], qui est le seul à notre connaissance à avoir publié cette démonstration. Les autres conditions à remplir reposent sur les pas et profondeur de motifs les plus favorables, qui devront être déterminés par une étude exhaustive de l'influence de ces paramètres.

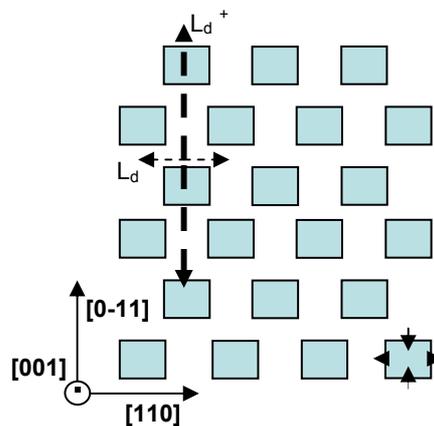


Figure 95 : Proposition sur la disposition du réseau de plots nécessaire à la démonstration de la localisation de boîtes sur les terrasses, et l'étude de l'inhibition de la transition 2D-3D. Sont indiquées également les longueurs de diffusion (L_d^+ et L_d^-) dans les deux directions $\langle 110 \rangle$ et, dans le plot de droite, le sens de développement des motifs lors l'épitaxie.

Quelles que soient les géométries de motifs que nous utiliserons, nous serons toutefois limités par les longueurs de diffusion des espèces III, qui détermineront la capacité d'obtenir

la localisation des boîtes quantiques. Par le mécanisme de structuration physique (surface à reliefs), il sera impossible d'éviter leur formation dans des zones étendues de la surface, de dimensions supérieures à cette grandeur. Il sera donc impossible d'obtenir des motifs contenant des champs de boîtes qui soient isolés, dans des zones supérieures à quelques micromètres. Seule l'épitaxie dans des nanotrous [Kiravittaya 2005, 2005B] ou l'épitaxie sélective peut permettre de répondre à cette exigence.

4.4 Reprise d'épitaxie de GaAs sur des surfaces avec masque micro structurés de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$

4.4.1 Etat de l'art

L'épitaxie sur des surfaces partiellement masquées, généralement par SiO_2 , a été beaucoup étudiée au long du développement de l'épitaxie. Toutefois, ces démonstrations ont pendant longtemps été faites pour l'épitaxie en phase vapeur. En effet, pour cette technique, les espèces adsorbées, moléculaires, ne se décomposent que sur les zones de surfaces non recouvertes par SiO_2 . La croissance sélective est donc obtenue naturellement. En épitaxie par jets moléculaires dans les conditions usuelles expérimentales, au contraire, les espèces se condensent à la surface, même sur SiO_2 et la croissance du III-V a lieu sur toute la surface ; la qualité du matériau y sera très dégradée, polycristalline. Des conditions expérimentales qui conduisent à la sélectivité de l'épitaxie de GaAs ont pu toutefois être identifiées. Les premières démonstrations consistaient à intercaler entre le substrat et les sources un masque, ce qui était très délicat. [Nagata 1977] En 1987, K. Okamoto et al [Okamoto 1987] ont démontré que la croissance sélective du GaAs pouvait être obtenue à condition d'opérer l'épitaxie à 700°C , à une température où la désorption des espèces adsorbées de Ga est effective. Par la suite, T. Sugaya et al [Sugaya 1992] ont obtenu une sélectivité à 580°C en utilisant une faible vitesse de croissance ($0,28\mu\text{m}/\text{h}$) et surtout en exploitant les propriétés surfactantes de l'hydrogène. Ils ont démontré également que la sélectivité de la croissance de GaAs était meilleure si le masque était du Si_3N_4 plutôt que du SiO_2 . Plus récemment, X. Mei et al [Mei 2002] ont réalisé la croissance sélective de boîtes quantiques dans des surfaces de GaAs recouvertes d'une couche mince à nano-pores d' Al_2O_3 obtenue à l'aide de la technique d'anodisation d'aluminium (cf chapitre 2). T. Schallenberg et al [Schallenberg 2004] ont démontré la possibilité d'utiliser un masque surélevé obtenu, après lithographie optique de bandes micrométriques, par attaque préférentielle d'une couche de $\text{Ga}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{As}$ ($1,4\mu\text{m}$) recouverte d'une couche de GaAs (140 nm), pour localiser des boîtes d'InAs. Mais depuis 2001, la majorité des articles publiés sur la croissance sélective de GaAs par EJM l'ont été par l'Université de New Mexico. Ces auteurs ont mené une étude systématique des conditions et des possibilités offertes par l'épitaxie localisée de GaAs sur des surfaces GaAs avec masques de SiO_2 . Ils ont ainsi montré que l'évaporation de Ga gouvernait le mécanisme de sélectivité, la suppression d'arsenic ne jouant aucun rôle, et que l'utilisation d'une faible vitesse de croissance pour une gamme de température de $T_s=595-630^\circ\text{C}$ conduisait à une sélectivité parfaite de la croissance dans le cas de motifs nanostructurés [S. C. Lee 2001]. Ils ont par la suite précisé les caractéristiques morphologiques des nano-boîtes de GaAs ainsi réalisées. [S. C. Lee 2002] et démontré la réalisation de nanofils de GaAs. [S. C. Lee 2005A] Enfin, ils ont également explicité les conditions de croissance sélective de Ga(In)As sur surfaces microstructurées [S. C. Lee 2004] et montré qu'il était possible de d'obtenir des micromurs de GaAs orientés [110]. [S. C. Lee 2005B]

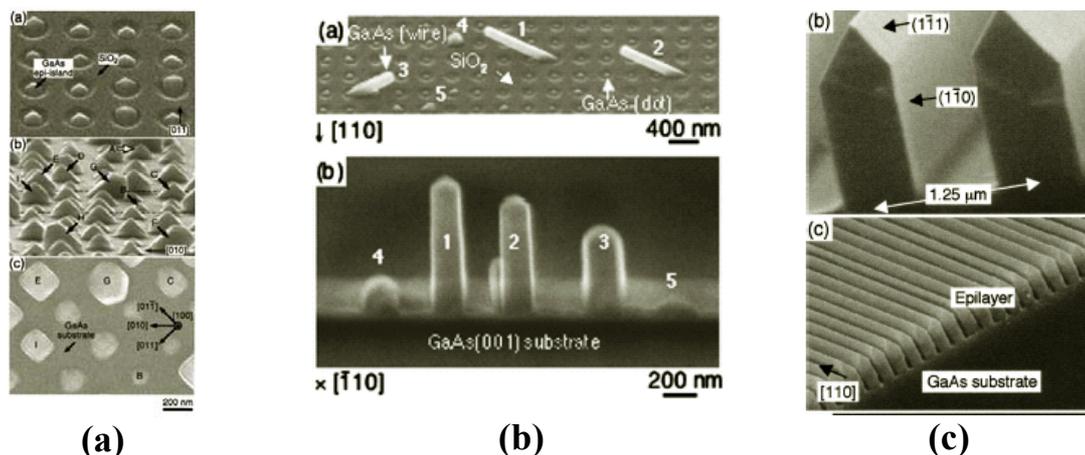


Figure 96 : Résultats obtenus à l'Université de New Mexico sur l'épitaxie sélective de Ga(In)As/ sur surface de GaAs avec masques de SiO₂ : croissance de nanoplots [S. C. Lee 2002] (a) et de nanofils [S. C. Lee 2005] (a) ; obtention de micromurs orientés [110] [S. C. Lee 2005B] (c)

Séduits par ces résultats, nous nous penchons sur l'application de notre technique de préparation par plasma à la croissance sélective de GaAs sur isolant. Nous avons en effet en main une technique de préparation qui devrait être très puissante en vue de cette application. En effet, nous savons (cf chapitre 2) que le plasma O₂ permet de nettoyer la surface de SiO₂ de ces résidus de résine, et qu'il permet de former un oxyde propre à la surface du GaAs. Ce traitement devrait donc être efficace pour la préparation de surfaces de GaAs recouvertes d'un masque de SiO₂ micro ou nanostructuré en vue de l'épitaxie localisée de Ga(In)As. Mais, en plus, nous avons montré que le traitement par plasma micro-onde O₂SF₆ permet d'éliminer le Si₃N₄ en surface du GaAs. Par conséquent, nous devrions être en mesure de supprimer la couche de Si₃N₄ après la reprise d'épitaxie pour reprendre une nouvelle fois l'épitaxie sur les plots de Ga(In)As dégagés par attaque plasma O₂ :SF₆. Nous avons mené l'étude préparatoire à cette démonstration.

4.4.2 Echantillons réalisés

Pour mener cette étude, nous avons décidé d'utiliser le nitrure de silicium, Si₃N₄, comme diélectrique plutôt que l'oxyde de silicium, SiO₂. En effet, les publications indiquent une meilleure sélectivité pour ce diélectrique. [Sugaya 1992] Une couche de Si₃N₄ de 50nm d'épaisseur a donc été déposée par PECVD sur une surface de GaAs. Après avoir formé des motifs linéaires de largeur micrométrique par photolithographie optique dans une résine photosensible, nous avons transféré le motif de la résine au diélectrique par une attaque dans une solution d'acide fluorhydrique tamponnée (buffer HF) diluée jusqu'à la surface sous-jacente de GaAs. Nous avons contrôlé cette phase par une calibration préliminaire et par observation par microscopie à force atomique. La Figure 97 illustre la structuration obtenue à la fin des étapes technologiques préparatoires.

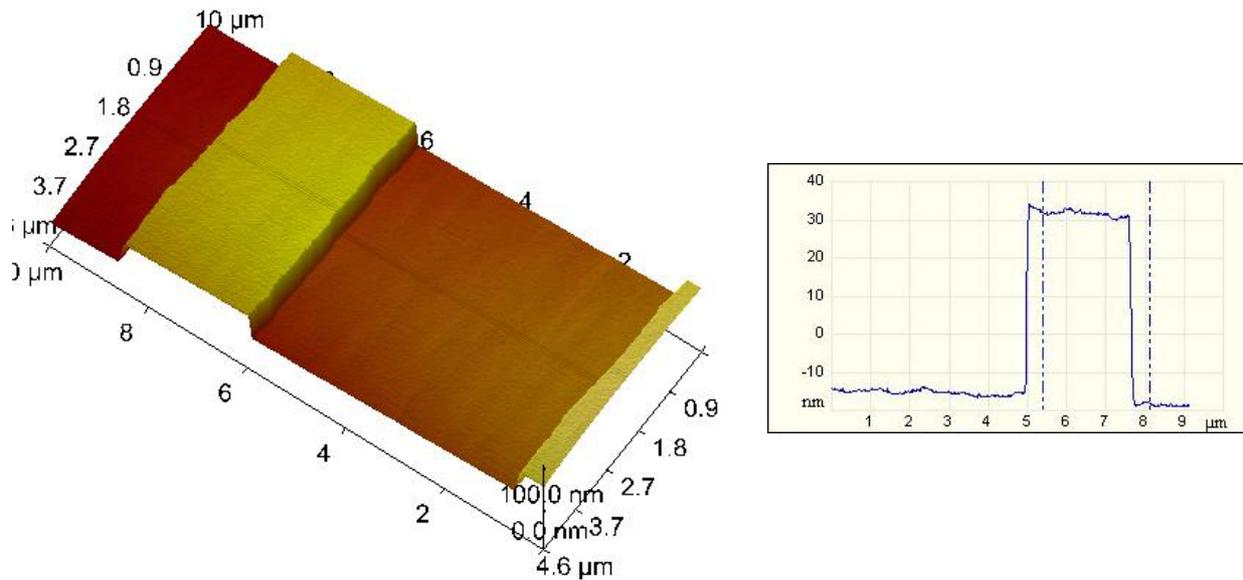


Figure 97 : Image AFM de la structuration de la surface par le dépôt de Si_3N_4

Deux épitaxies ont alors été réalisées. Un échantillon a été laissé tel quel, sans traitement particulier avant épitaxie, sinon la désoxydation thermique. Sur le second a été appliqué le traitement plasma *ex-situ* O_2 et *in-situ* H . 50nm de GaAs ont été épitaxiés dans les conditions de croissance sélective proposées par l'Université de New Mexico ($T_S=630^\circ\text{C}$ et $0,1\mu\text{m/h}$) pour $\text{SiO}_2\text{-GaAs}$.

Les échantillons épitaxiés ont été observés à l'aide des microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 98. L'échantillon A, qui a été désoxydé thermiquement (A), présente une morphologie de surface très perturbée. Ce résultat provient de la contamination de la surface de GaAs avant l'épitaxie. L'échantillon B présente une morphologie de surface meilleure que celle du précédent. Les traitements *ex-situ* par plasma microonde O_2 et *in-situ* par plasma d'hydrogène améliore nettement la morphologie finale de la surface. Toutefois, la morphologie de l'échantillon B indique qu'une amélioration doit être encore apportée. Des essais sont actuellement en cours dans l'équipe pour réaliser cette optimisation.

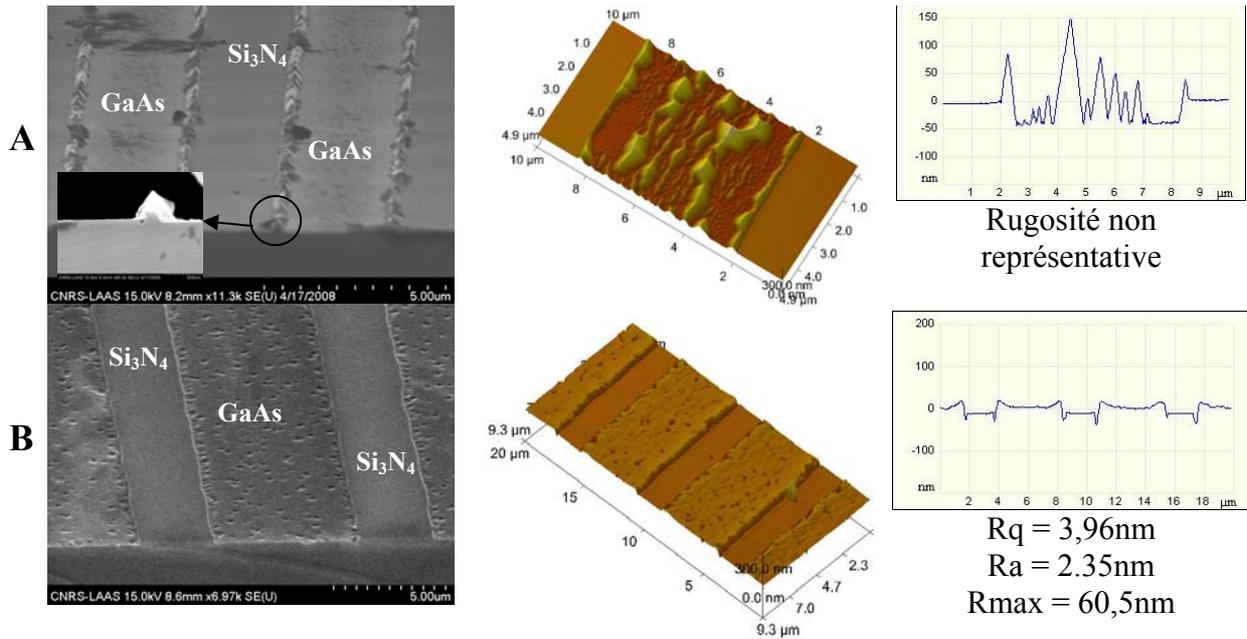


Figure 98 : Résultats obtenus après reprise sur sélective sur GaAs sur les surfaces : (A) non traitées après attaque chimique et (B) traitées à l'aide de notre technique de préparation

4.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus sur la reprise d'épitaxie sur surfaces structurées à échelle micro- et nanométriques, conformes à la littérature. Les tendances sont du même type, pour les deux échelles de structuration. Les morphologies de surface résultent de la compétition entre les différents plans adjacents pour l'incorporation des espèces adsorbées. Nous avons trouvé une grande différence dans le développement des motifs orientés dans deux directions perpendiculaires que nous avons reliée à l'anisotropie des longueurs de diffusion des espèces III adsorbées dans ces deux directions. Les terrasses s'étendent quand les motifs sont orientés selon [110], alors que des pointes se forment pour les motifs orientés perpendiculairement, selon [-110]. Nous avons montré qu'on peut contrôler le développement de la morphologie en sélectionnant les plans des facettes initiaux. Nous avons observé la localisation des boîtes qui se produit également différemment suivant l'orientation des motifs. Dans le cas des échantillons structurés à l'échelle nanométrique, l'utilisation d'une couche ternaire contrainte rend possible l'organisation dirigée des boîtes même quand la surface est planarisée. Nous avons observé par spectroscopie de photoluminescence une émission correcte sur les structures à puits et boîtes quantiques. Des études complémentaires sont nécessaires pour affiner ces résultats. Nous nous sommes ouvert une étude sur la croissance sélective de GaAs sur surfaces Si_3N_4 -GaAs qui permettrait de réaliser des motifs de très grands pas. Les résultats préliminaires que nous avons obtenus doivent toutefois être complétés.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait deux objectifs. Il s'agissait tout d'abord de mettre au point la préparation de surfaces micro et nanostructurées de GaAs avec des motifs correspondant à des mésas allongées dans chacune des directions $\langle 110 \rangle$, pour la reprise d'épitaxie par jets moléculaires. Nous visions dans une seconde étape à étudier comment évoluait la forme des motifs lors de l'homoépitaxie en fonction de la géométrie des motifs structurés et des conditions expérimentales, ainsi qu'obtenir la localisation de boîtes quantiques sur des surfaces nanostructurées.

Nous avons tout d'abord mis au point la préparation de surfaces de GaAs (001) structurées à l'échelle micrométrique et nanométrique. Alors que l'obtention de motifs micrométriques s'effectue par photolithographie optique, diverses voies sont disponibles pour réaliser des motifs nanométriques. Initialement nous avons utilisé la technique de lithographie de nanoimpression pour structurer une résine déposée sur la surface de GaAs. Nous avons montré que ce type d'approche permettait d'obtenir des motifs avec les formes et dimensions que nous recherchions. Néanmoins l'obtention de motifs en résine par cette méthode avec la presse chauffante dont nous disposions n'était pas reproductible. Nous avons finalement préféré utiliser la lithographie électronique, outil connu et maîtrisé, pour la suite de nos travaux. Parallèlement, nous nous sommes intéressés à la technique d'anodisation d'aluminium, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr S.W. Ryu, de l'Université de Chonnam (Corée). Notre intérêt dans son utilisation réside dans la potentialité de cette méthode de réalisation de surfaces de GaAs avec des dépressions submicrométriques (50nm-200nm), qui pourraient permettre l'obtention de boîtes quantiques en densité élevée. Nous avons ensuite discuté les conditions de transfert des motifs de la résine dans le semiconducteur. Nous avons choisi dès le départ d'opérer ce transfert par attaque chimique. Aussi, bien que la technique par gravure sèche ait été présentée, nous avons focalisé notre attention sur la géométrie des motifs que permettent d'obtenir les solutions chimiques les plus utilisées pour le GaAs, à des vitesses d'attaque raisonnables, de l'ordre de 50-60nm/min. L'angle des flancs peut ainsi être varié de 20° à 45°.

La seconde étape de ce travail a consisté en l'étude des préparations de surface nécessaires à une reprise d'épitaxie dans de bonnes conditions. Nous avons exploré une approche consistant en un traitement plasma *ex-situ* à base des gaz O₂ et SF₆ et un traitement plasma d'Hydrogène *in-situ*.

Nous avons mené une étude exhaustive sur l'effet du traitement par plasma micro-onde O₂:SF₆ sur la préparation de surfaces de GaAs pour la reprise d'épitaxie, à partir d'analyses XPS et SIMS, effectuées respectivement au LASMEA (Clermont-Ferrand) et à l'INSA (Toulouse).

Nous avons ainsi pu démontrer que ces traitements sont adaptés à cette application. Les surfaces et interfaces après reprises présentent un faible taux de contamination (oxygène et carbone). Les couches d'oxyde formées par plasma sont plus épaisses que l'oxyde naturel. Leur épaisseur peut être modulée en jouant sur la durée du traitement.

L'étude XPS a montré que ces oxydes sont riches en gallium en surface. Le fluor est lié au gallium, localisé à proximité de la surface, avec un maximum à l'interface initiale oxyde naturel/GaAs si la surface n'est pas pré-désoxydée avant traitement. Le fluor est éliminé lors du recuit thermique effectué avant reprise d'épitaxie. Le soufre n'est pas détecté par XPS, mais sa présence est confirmée par l'analyse SIMS de couches homoépitaxiales réalisées après reprise. Dans les conditions que nous utilisons, l'oxydation n'est pas affectée par la composition du plasma, ni par la puissance excitatrice du plasma. L'épaisseur d'oxyde et sa composition ne dépendent pas de ces paramètres.

Enfin, l'utilisation de gaz O_2 et $O_2:SF_6$ peut être très intéressante pour traiter les surfaces de GaAs alors qu'elles ont été recouvertes complètement ou partiellement de Si_3N_4 (ou SiO_2). En effet, le plasma O_2 peut être utilisé pour décontaminer les surfaces des deux matériaux, Si_3N_4 (ou SiO_2) et GaAs, dans le cas par exemple d'une épitaxie sur SiO_2 structuré sur GaAs (reprise localisée). Le plasma $O_2:SF_6$ permettra quant à lui, en une étape, d'éliminer le Si_3N_4 (SiO_2) pour mettre à nu de surfaces de GaAs qui avaient été recouvertes de Si_3N_4 (ou SiO_2) avec une parfaite sélectivité.

Ce traitement de surface s'avère donc parfaitement adapté pour son application à la filière technologique GaAs, en particulier pour la préparation des surfaces pour l'épitaxie.

Nous avons ensuite mené une optimisation de la désoxydation, dans le bâti d'épitaxie, de surfaces de GaAs recouvertes de différents oxydes : naturel, obtenu par rayonnements UV (UVOCS), ou par plasma micro-onde $O_2:SF_6$. Nous avons observé que la désoxydation thermique des surfaces de GaAs, pour les trois types d'oxyde, conduit à leur rugosification du fait d'une consommation du substrat lors de la réaction chimique conduisant à la décomposition de l'oxyde à température élevée. Ce phénomène est rédhibitoire dans le cas de reprises d'épitaxies de faibles épaisseurs ($< 40\text{nm}$) sur des surfaces nanostructurées. Nous avons pu pallier cet inconvénient en utilisant une cellule d'Hydrogène par plasma RF, qui a été mise en place durant ces travaux. L'Hydrogène atomique permet en effet de désoxyder les substrats de GaAs à plus basse température, évitant de ce fait la détérioration de la surface. Une optimisation des conditions du plasma nous a permis d'obtenir, à 475° , des surfaces de planéité atomique dont la contamination est compatible avec une reprise d'épitaxie.

La dernière étape a consisté en la reprise d'épitaxie sur les surfaces structurées désoxydées sous plasma d'hydrogène.

Nous avons étudié l'influence de l'orientation des motifs sur leur évolution en croissance. Nous avons réalisé cette étude avec des motifs aux dimensions micrométriques, mésas allongées, orientées selon l'une des directions perpendiculaires $[110]$ ou $[-110]$ de la surface de GaAs (001). Nous avons qualifié l'évolution de la forme des motifs en observant par microscopie électronique à balayage les faces clivées des échantillons.

Nous avons ainsi pu relever des morphologies du front de croissance qui dépendent de l'orientation des mésas. Les mésas orientées selon $[-110]$, les terrasses des mésas se rétrécissent jusqu'à disparaître pour former une arête reliant deux faces symétriques (section triangulaire), plans cristallins de basse énergie, de type $\{113\}A$. Au contraire, dans le cas des lignes orientées selon $[110]$, les terrasses des rubans s'élargissent progressivement conduisant peu à peu au rétrécissement des vallées inter-rubans dont les flancs sont orientés $\{113\}B$. Cette différence d'évolution provient de l'anisotropie des longueurs de diffusion entre les deux directions $\langle 110 \rangle$ sur les terrasses, mais aussi de la nature des marches qui composent les flancs des mésas initiales, et de celle des plans $\{113\}$ ensuite formés. Dans le premier cas, la vitesse d'incorporation des espèces adsorbées d'éléments III sur la terrasse sera plus grande que sur les flancs et les bords de marche (riches Ga), tandis que l'opposé sera obtenu dans le second cas (riche As). Ces résultats sont cohérents avec la littérature. Ces tendances sont observées pour les deux températures que nous avons étudiées, 590° et 520° .

Nous sommes également en accord avec les résultats publiés pour ce qui concerne l'épitaxie de multicouches GaAs/AlAs, où la présence d'AlAs modifie, à 520°, l'évolution de la morphologie des motifs. A 590°, en revanche, nous n'avons relevé aucune modification, du moins pour ce qui concerne les mésas orientés [-110] à la température la plus haute. Par ailleurs, nous n'avons identifié aucune influence de la pression résiduelle d'hydrogène due à la désoxydation initiale. Enfin, nous avons observé que la croissance finit par aplanir les motifs, quelle que soit leur orientation. Dans le cas des rubans orientés selon [-110], cet aplanissement passe par la disparition des plans {113}A sous l'effet de la progression des vallées inter-rubans, correspondant à des surfaces vicinales (001) où la vitesse d'incorporation est plus grande que sur les facettes {113}A. Dans le cas des rubans perpendiculaires, cet aplanissement est encore plus brutal du fait de la progression latérale rapide des terrasses (001).

La croissance de boîtes InAs sur les rubans de section micrométrique orientés selon [-110] se produit sur les terrasses et dans les vallées. Au contraire, pour les rubans orientés perpendiculairement, selon [110], les boîtes sont localisées préférentiellement sur les facettes des rubans, de type {113}B. Cette observation est le résultat de la mise en compétition de différents plans adjacents lors de l'épitaxie. Les boîtes se forment sur les plans où la vitesse d'incorporation des espèces III est la plus élevée.

Nous avons observé un comportement identique dans l'évolution de la morphologie des mésas à l'échelle nanométrique lors de la croissance de GaAs : formation de pointes selon [-110] et élargissement des terrasses selon [110]. L'épitaxie subséquente d'une couche GaInAs dans l'orientation [-110] conduit à une morphologie du même type, toutefois l'inclinaison des facettes ne correspond plus à un plan {113}A, mais à celle d'un plan vicinal. Ce résultat peut s'expliquer par l'aplanissement des motifs, ou par l'incorporation préférentielle du ternaire contraint sur les facettes provoquant leur changement d'orientation. Des travaux complémentaires devront être menés pour préciser l'origine de cette évolution.

La croissance de boîtes quantiques d'InAs sur des surfaces structurées de GaAs a ainsi pu être réalisée. Nous avons utilisé une couche contrainte intermédiaire de GaInAs, comme l'avait fait le groupe de P. Petroff [H.Lee 2001, 2002] afin d'obtenir une modulation du champ de contrainte de la surface nanostructurée. Les boîtes quantiques sont toujours alignées dans la direction [-110], indépendamment de l'orientation des mésas. Les vallées inter-rubans se combrent à ces dimensions pour des dépôts très faibles, encore plus faibles pour les rubans orientés selon [110] en accord nos résultats obtenus à l'échelle micrométrique. Le positionnement des boîtes quantiques dépend fortement de la géométrie de la structure (surface structurée et dépôt préalable) pour les deux orientations. Ces résultats nous indiquent que des boîtes alignées peuvent être obtenues dans le cas de motifs alignés selon [-110], à condition d'optimiser cette géométrie. En effet, la croissance du ternaire avant comblement module la contrainte en surface. Le cas des motifs de pas les plus faibles (200nm) que nous avons réalisés correspond à cette situation. La surface est plane et les îlots quantiques sont parfaitement alignés dans la direction du ruban initial. Ce résultat est la preuve incontestable que la croissance préalable du ternaire contraint a dirigé la nucléation des boîtes quantiques. Notons qu'il est à ce stade impossible de conclure sur la position de ces boîtes relativement aux motifs initiaux : centre de vallée ou de terrasse. La compréhension de cette géométrie de localisation nécessitera des analyses complémentaires.

Au terme de ces travaux, nous savons donc structurer les surfaces, former un oxyde superficiel propre et les désoxyder avant épitaxie en évitant leur rugosification. Sur ces surfaces, nous pouvons réaliser des motifs allongés de section micrométrique de formes définies par la structuration initiale (orientation, profondeur, largeur, pas, ...), pointes suivant

[-110] et chéneaux suivant [110], et aplanir ces motifs en poursuivant l'épitaxie. Il est maintenant possible pour le groupe Photonique de tirer parti de ces nouveaux savoir-faire et connaissances pour intégrer ces zones microstructurées au sein de composants optoélectroniques originaux.

Pour les motifs nanométriques, nous avons montré que l'utilisation d'une couche ternaire peut conduire à aligner les boîtes quantiques en utilisant des structurations de dimensions nanométriques orientées [-110] adaptées et en épitaxiant auparavant l'épaisseur de matériaux, tampon et puits contraint, qui convient pour aplanir la surface et moduler sa contrainte. L'étape suivante sera ici de poursuivre cette étude pour comprendre cet effet, et démontrer la localisation de boîtes sur des nano-plots, en évitant l'inhibition de la transition 2D-3D prévue par les calculs [Turala 2005]. En vue d'utiliser ces boîtes localisées au sein de composants, il faudra étudier et optimiser auparavant leurs propriétés de luminescence. Toutefois, les mécanismes de localisation des boîtes sur des surfaces structurées de GaAs, par des nanomesas, ne permettront pas, à notre avis, de les obtenir en faible densité. Dans ce cas, il sera préférable d'utiliser un autre type de structuration, qui consiste à former les boîtes dans des nanotrous [Atkinson 2005] ou d'exploiter l'épitaxie localisée sur des surfaces structurées par l'intermédiaire d'une couche diélectrique, [S.C. Lee 2005A] pour laquelle nous avons ouvert une voie de réalisation par épitaxie par jets moléculaires.

Références bibliographiques

A

- [Akatsu 1999] T. Akatsu, A. Plössl, H. Stenzel, U. Gösele, “*GaAs wafer bonding by atomic Hydrogen surface cleaning*”, J. Appl. Phys. 86 (1999) 7146.
- [Allwood 2000] D.A. Allwood, R.T. Carline, N.J. Mason, C. Pickering, B.K. Tanner, P.J. Walker, “*Characterization of oxide layers on GaAs substrates*”, Thin Solid Film, 364 (2000) 33.
- [Alperovich 2004] V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya, D. V. Sheglov, A. V. Latyshev, A. S. Terekhov, “*Surface passivation and morphology of GaAs(100) treated in HCL-isopropanol solution*”, Appl. Surf. Sci. 235 (2004) 249.
- [Androussi 1995] Y. Androussi and A. Lefebvre, C. Delamarre, L. P. Wang, A. Dubon, B. Courboulès, C. Deparis, and J. Massies, “*Plastic stress relaxation in highly strained In_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs structures*”, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3450.
- [Asaoka 2003] Y. Asaoka, “*Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation*”, J. Crystal Growth 251 (2003) 40.
- [Atkinson 2005] P. Atkinson, D.A. Ritchie, “*GaAs facet formation and progression during MBE overgrowth of patterned mesas*”, J. Crystal Growth 278 (2005) 482.
- [Atkinson 2006] P. Atkinson, S.P. Bremner, D. Anderson, G.A.C. Jones, D.A. Ritchie, “*Molecular beam epitaxial growth of site controlled InAs quantum dots on pre-patterned GaAs substrates*”, Microelectr. J. 37 (2006) 1436.

B

- [Bafleur 1982A] M. Bafleur, A. Munoz-Yagüe, “*Crystal, impurity-related and growth defects in molecular beam epitaxial GaAs layers*”, Thin solid Films 101 (1983) 299.
- [Bafleur 1982B] M. Bafleur, A. Munoz-Yagüe, A. Rocher, “*Microtwinning and Growth Defects in GaAs MBE Layers*”, J. Crystal Growth 59 (1982) 531.
- [Bauer 1958] Bauer, Z. Krist., 110, 372 (1958).
- [Barrière 1989] A.S. Barrière, B. Desbat, H. Guégan, L. Lozano, T. Séguelong, A. Tressaud, P. Alnot, “*Physico-chemical characterization of thin films obtained by fluorination of GaAs under 5 bar of fluorine*”, Thin Solid Films, 170 (1989) 259.
- [Bean 1977] J.C. Bean, G.E. Becker, P.M. Petroff, T.E. Seidel, “*Dependence of residual damage on temperature during Ar⁺ sputter cleaning of silicon*”, J. Appl. Phys. 48 (1977) 907.
- [Beasley 1975] J.P. Beasley, D.G. Squire, “*An electron beam maskmaker*”, IEEE Transactions on Electron Devices ED-22 (1975) 409.
- [Beck 2002] M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T.G.I. Ling, M. Keil, L. Montelius, “*Improving stamps for 10nm level wafer scale nanoimprint lithography*”, Microelectronic Engineering, 61-62 (2002) 441.
- [Bedel 1993] E. Bedel, A. Munoz-Yague, C. Fontaine, C. Vieu, “*Improved method for GaAs-(Ga, Al)As epitaxial regrowth*”, Materials Science and Engineering, B21, (1993), 157-160

- [Bender 2004]** M. Bender, U. Plachetka, J. Ran, A. Fuchs, B. Vratzov, H. Kurz, T. Glinsner, and F. Lindner, “*High resolution lithography with PDMS molds*”, Sci. Technol. B 22 (2004) 3229.
- [Ben-Hadj-Hamouda 2007]** A. Ben-Hadj-Hamouda, “*Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées, dynamique des marches: Théorie et modélisation*”, Thèse de Doctorat, LASMEA (2007)
- [Berg 1999]** E. W. Berg, S. W. Pang, “*Cl₂ plasma passivation of etch induced damage in GaAs and InGaAs with an inductively coupled plasma source*”, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 2745.
- [Bermudez 1997]** V. M. Bermudez, “*Investigation of the initial chemisorption and reaction of fluorine (XeF₂) with the GaN(0001)-(1 × 1) surface*”, Applied Surface Science Volume 119, Issues 1-2, September 1997, Pages 147-159
- [Bertru 1997]** N. Bertru, M. Nouaoura, J. Bonnet, L. Lassabatere, E. Bedel, M. Mamy, “*Preparation of GaSb(100) surfaces by ultraviolet irradiation*”, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2043.
- [Binning 1986]** G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, “*Atomic force microscope*”, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [Borgström 2003]** M. Borgström, V. Zela, W. Seifert, “*Arrays of Ge islands on Si(001) grown by means of electron-beam pre-patterning*”, Nanotechnology 14 (2003) 264.
- [Bruls 2002]** D.M. Bruls, J.W.A. M. Vugs, P.M. Koenraad, H.W.M. Salemink, J.H. Wolter, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, Fei Long and S.P.A. Gill, “*Determination of the shape and indium distribution of low-growth-rate InAs quantum dots by cross-sectional scanning tunneling microscopy*”, Appl. Phys. Lett. 81 (2002)1708.
- [Burke 1997]** T.M. Burke, E.H. Linfield, D.A. Ritchie, M. Pepper, J.H. Burroughes, “*Hydrogen radical surface cleaning of GaAs for MBE regrowth*”, J. Crystal Growth 175-176 (1997) 416.
- [Burke 1998]** T.M. Burke, S.J. Brown, M.P. Smith, E.H. Linfield, D.A. Ritchie, M. Pepper, K. B. K. Tang, R. E. Palmer, J.H. Burroughes, “*Hydrogen radical cleaning and low energy electron stimulated desorption of surface contaminants for MBE regrowth of GaAs*”, Appl. Surf. Sci. 123/124 (1998) 308.

C

- [Caroff 2005]** P.Caroff, N. Bertru, A. Le Corre, O. Dehaese and T. Rohel, I. Alghoraibi, H. Folliot, S. Loualiche, “*Achievement of High Density InAs Quantum Dots on InP (311)B Substrate Emitting at 1.55 μm*”, Jpn J. Appl. Phys. 44 (2005) 05L0714.
- [Carpenter 1989]** M.S. Carpenter, M.R. Melloch, B.A. Cowans, Z. Dardas, W.N. Delgass, “*Investigations of ammonium sulfide surface treatments on GaAs*”, J. Vac. Sci. Technol. B 7 (1989) 845.
- [Carrère 2002]** H. Carrère, “*Conception, Elaboration et caractérisation de structures à puits quantiques GaInAsN/GaAs pour composants optoélectroniques émettant à 1.3μm*”, Thèse Doctorat, LAAS-CNRS (2002).
- [Castagné 1987]** J. Castagné, “*Etude des premières étapes de la croissance par jets moléculaires sur les systèmes hétéro epitaxiaux GaAs - (Ca,Sr)F₂ et GaAs/Si*”, Thèse de Doctorat, INSA Toulouse (1987).
- [Castagné 1988]** J. Castagné, E. Bedel, C. Fontaine, A. Munoz-Yague, “*Si substrate preparation for GaAs/Si molecular beam epitaxy at low temperature under a Si flux*”, J. Appl. Phys. 64 (1988) 246.
- [Chai 1985]** Y.G. Chai, Y-C. Pao, T. Hierl, “*Elimination of “pair” defects from GaAs layers grown by molecular beam epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1327.

- [**Chang 1981**] R.P.H. Chang, S. Darack, “*Hydrogen plasma etching of GaAs oxide*”, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 898.
- [**Choi 2004**] W.M. Choi, Ok Park, “*A soft-imprint technique for submicron-scale patterns using PDMS mold*”, Microelectronic Engineering 73-74 (2004) 178.
- [**Chou 1995**] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, “*Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers*”, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3114.
- [**Chou 1996**] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, “*Imprint lithography with 25nm resolution*”, Science 272 (5258) (1996) 85.
- [**Chou 1997**] S.Y. Chou, P.R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, “*Sub-10nm imprint lithography and applications*”, J. Vac. Sci. Technol. B 15(1997) 2897.
- [**Chou 2004**] M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, S. Y. Chou Austin, “*Fabrication of 5nm linewidth and 14nm pitch features by nanoimprint lithography*”, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 5299.
- [**Contour 1985**] J.P. Contour, J. Massies, A. Saletes, P. Staib, “*X-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs (001) surface thermocleaning prior to molecular beam epitaxy*” Applied Physics A 38 (1985) 45.
- [**Croset 2006**] B. Croset, G.Prévoit, “*Elastic relaxations and interactions for vicinal and self-organized surfaces: Role of crystalline anisotropy*”, Phys. Rev. B 73 (2006) 045434.

D

- [**Dagata 1990**] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennett, “*Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*”, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2001.
- [**Dagata 1991**] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, J. Bennett, W. Tseng, “*Pattern generation on semiconductor surfaces by a scanning tunnelling microscope operating in air*”, J. Vac. Sci. Technol. B 9(2) 1991.
- [**Dagata 1992**] J.A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, E.A. Dobisz, J. Schneir, H.H. Harary, “*Integration of scanning tunnelling microscope nanolithography and electronics device processing*”, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 2105.
- [**Day 1993**] H.C. Day and D.R. Allee, “*Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope*”, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2691.
- [**Dehaese 1995**] O. Dehaese, X. Wallart, F. Mollot, “*Kinetic model of element III segregation during molecular beam epitaxy of III-III'-V semiconductor compounds*”, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 52.
- [**Demagnet 1985**] C. M. Demagnet, M. A. Marais, “*A multilayer model for GaAs oxides formed at room temperature in air as deduced from an XPS analysis*”, Surf. Int. Anal. 7 (1985) 13.
- [**Deparis 1988**] C. Deparis, “*Etude de la rugosité aux interfaces d'hétéro structures GaAs-(Al,Ga)As épitaxiées sous jets moléculaires*”, Thèse de Doctorat (1988).
- [**Deparis 1989**] J. Massies, C. Neri, G. Neu, Y. Chen, B. Gil, P. Auvray, A. Regreny, “*Smooth, pseudosmooth, and rough GaAs/AlxGa1-xAs interfaces: Effect of substrate orientation*”, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2605.
- [**DiVentra 2004**] M. DiVentra, S. Evoy, J.R. Heflin, “*Introduction to nanoscale science and technology*”, Kluwer Academic Publisher, 2004
- [**Duke 1996**] C. B. Duke, “*Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface compounds*”, Chem. Rev. 96 (1996) 1237.

E

- [**Einstein 1905**] A.Einstein, Ann.Physik 17 (1905) 132.

[**Eyink 2005**] K. Eyink, L. Grazulis, “*Combined in-situ and ex-situ analysis of hydrogen radical and thermal removal of native oxides from (001) GaAs*”, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 554.

F

[**Fahy 1994**] M.R. Fahy, M.K. Sato, B.A. Joyce, “*Reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations during the growth by molecular beam epitaxy of GaAs (111)A*”, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 190.

[**Fréchengues 1999**] S. Fréchengues, N. Bertru, V. Drouot, B. Lambert, S. Robinet, S. Loualiche, D. Lacombe, A. Ponchet, “*Wavelength tuning of InAs quantum dots grown on (311)B InP*”, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3356.

[**Fricke 1999**] J.Fricke, R. Nötzel, U. Jahn, H.-P. Schönherr, L.Däweritzand, K.H. Ploog, “*Patterned growth on GaAs .311.A substrates: Dependence on mesa misalignment and sidewall slope and its application to coupled wire-dot arrays*”, J. Appl. Phys. 85 (1999) 3576.

G

[**Gallo 2005**] P. Gallo, B. Viallet, E. Daran, C. Fontaine, “*Efficient aminosilane adhesion promoter for soft nanoimprint on GaAs*”, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 183111.

[**Gallo 2006**] P. Gallo, “*Nanostructures III-V pour l'électronique de spin*”, Thèse de Doctorat, LAAS-CNRS (2006).

[**Garcia 1998**] R. García, M. Calleja, F. Pérez-Murano, “*Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation*”, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2295.

[**Gérard 1993**] J.M. Gerard, G. Le Roux, “*Growth of InGaAs/GaAs quantum wells with perfectly abrupt interfaces by molecular beam epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3452.

[**Gerardot 2002**] B.D. Gerardot, G. Subramanian, S. Minvielle, H. Lee, J.A. Johnson, W.V. Schoenfeld, D. Pine, J.S. Speck, P.M. Petroff, « *Self-assembling quantum dot lattices through nucleation site engineering*”, J. Crystal Growth 236 (2002) 647.

[**Gierak 2007**] J. Gierak, A. Madouri, A.L. Bianco, E. Bourhis, G. Patriarche, C. Ulysse, D. Lucot, X. Lafosse, L. Auvray, L. Bruchhaus, R. Jede, “*Sub-5 nm FIB direct patterning of nanodevices*”, Microelect. Engin. 84 (2007) 779.

[**Gong 2002**] Q. Gong, R. Nötzel, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans, J. H. Wolter, “*Self-organized strain engineering on GaAs (311) B: Template formation for quantum dot nucleation control*”, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3254.

[**Gray 1990**] M.L. Gray, C.L. Reynolds, J.M. Parsey Jr., “*Control of sidegating effects in AlGaAs/GaAs heterostructure field effect transistors by modification of GaAs wafer surfaces*”, J. Appl. Phys. 68(1990) 169.

[**Guerret-Piécourt 1998**] C.Guerret-Piécourt and C.Fontaine “*Temperature effect on surface flatness of molecular beam epitaxy homoepitaxial layers grown on nominal and vicinal (111)B GaAs substrates*”, J. Vac. Sci. Technol. B 16 (1998) 204.

[**Guillén-Cervantes 2000**] A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. López-López, E. López-Luna, I. Hernández-Calderón, “*GaAs oxide desorption by annealing in ultra high vacuum*”, Thin Solid Films 373 (200) 159.

H

[**Haitainen 2000**] Haitainen, Ahopelto, Gruetzner, Finck, Pfeiffer, “*Step and stmp imprint lithography using commercial flip chip bonder*”, Proceedings of SPIE 3997, Emerging Lithographic Technologies IV (2000) 874.

- [Hallwachs 1887] Hallwachs W “Über den Einfluß des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper“ Annalen der Physik und Chemie **33** (1888) 301.
- [Hata 1990A] M. Hata, T.Tsu, A.Watanabe, Y. Katayama, „Real-time observation of molecular beam epitaxy growth on mesa-etched GaAs substrates by scanning microprobe reflection high-energy electron diffraction“, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2542.
- [Hata 1990B] M. Hata, T.Tsu, A.Watanabe, Y. Katayama, “Distributions of growth rates on patterned surfaces measured by scanning microprobe reflection high-energy electron diffraction“, J. Vac. Sci. Technol. B **4** (1990) 692.
- [Hata 1997] K. Hata, H. Shigekawa, T. Okano, T. Ueda, M. Akiyama, “ Modeling step bunching formed on vicinal GaAs(001) annealed in AsH₃ and hydrogen ambient“, Phys. Rev. B **55** (1997) 7039.
- [Heidari 2000] B. Heidari, I. Maximov, L. Montelius, “Nanoimprint lithography at 6in. wafer scale”, J. Vac. Sci. Technol. B **18** (2000) 3557.
- [Hertz 1887] H.R. Hertz “Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung“ Annalen der Physik und Chemie **31** (1887) 983.
- [Hsu 1994] Y.Hsu, W.I. Wang, T.S. Kuan, “Molecular beam epitaxial GaAs/AlAs superlattices in the (311) orientation”, Phys. Rev. B **50** (1994) 4973.

I

- [Ide 1994] Y. Ide, M. Yamada, “Role of Ga₂O in the removal of GaAs surface oxides induced by atomic hydrogen”, J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 1858.
- [Iida 1971] S. Iida, K. Ito, “Selective etching of gallium arsenide crystals in H₂SO₄-H₂O₂-H₂O system”, Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science **118** (1971) 768.
- [Iida 1991] M. Iida, H.T. Kaibe, T. Okumura, “Low temperature fluorination of GaAs surface by CF₄ plasma”, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1581.
- [Ingrey 1986] S. Ingrey, W.M. Lau, and N.S. McIntyre, “An x-ray photoelectron spectroscopy study on ozone treated GaAs surfaces”, J. Vac. Sci. Technol. A **4** (1986) 984.
- [Ingrey 1992] S. Ingrey, “III-V surface processing”, J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 828.
- [Ipki 2005] M.E. Ipkı, P. Atkinson, S.P. Bremner, D.A. Ritchie, “Distribution of self-assembled InAs dots on patterned GaAs (100) substrates”, J. Crystal Growth **278** (2005) 113.
- [Irmer 1997] B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, and J. P. Kotthaus, “Fabrication of Ti/TiOx tunneling barriers par tapping force microscopy induced local oxidation”, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1733.
- [Ishikawa 1998] T. Ishikawa, S. Kohmoto, K. Asakawa, “Site control of self-organized InAs dots on GaAs substrates by in situ electron-beam lithography and molecular-beam epitaxy“, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1712.

J

- [Jeon 2004] S. Jeon, E. Menanrd, J.U. Park, J. Maria, M. Meitl, J. Zaumseil, J.A Rogers, “Three dimensional nanofabrication with rubber stamp and comformable photomask”, Advanced Materials Vol.16, Is.15 (2004), Pages 1369 - 1373
- [Jessensky 1998] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, “Self organised formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina”, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1173.
- [Jian 2005] Jian, Fang, Chuu, “Mechanisms of p-GaAs(100) surface by atomic force mocroscepe nano-oxidation”, Journal of Physics D: Applied Physics, **38** (2005) 2424.
- [Jimenez 1994] I. Jimenez and J.L. Sacedon, “Si-indiffusion and O-outdiffusion processes at Si/SiO₂/GaAs-oxides/GaAs structures: Implications in SiO₂ formation and GaAs regrowth”, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 3095.

K

- [**Kapon 1989**] E. Kapon, D.M. Hwang, R. Bhat, “*Stimulated emission in semiconductor quantum wire heterostructures*”, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 430.
- [**Kapon 1992**] E. Kapon, D.M. Hwang, M. Walther, R. Bhat, N.G. Stoffel, “*Two-dimensional quantum confinement in multiple quantum wire lasers grown by OMCVD on V-grooved substrates*”, Surf. Sci. 267 (1992) 593.
- [**Kapsa 2004**] J. Kapsa, Y. Robach, G. Hollinger, M. Gendry, J. Gierak, D. Mailly, “*STM and FIB nano structuration of surfaces to localise InAs/InP(001) quantum dots*”, Appl. Surf. Sci. 226 (2004) 31.
- [**Karmous 2007**] A. Karmous, I. Berbezier, A. Ronda, R. Hull, J. Graham, “*Ordering of Ge nanocrystals using FIB nanolithography*”, Surf. Sci. 601 (2007) 2769.
- [**Kayser 1991**] O. Kayser, “*Selective growth of InP/GaAs in LP-MOVPE and MOMBE/CBE*”, J. Crystal Growth 107 (1991) 989.
- [**Khatiri 2004**] A. Khatiri, J.M. Ripalda, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, C.F. McConville, T.S. Jones, “*Atomic hydrogen of GaAs(001) : a scanning tunnelling microscopy study*”, Surf. Sci. 548 (2004) L1.
- [**KhatiriB 2004**] A. Khatiri, J.M. Ripalda, T.J. Krzyzewski, T.S. Jones, “*Hydrogen adsorption on GaAs(001)-c(4*4)*”, Surf. Sci. 549 (2004) 143.
- [**Kim 1995**] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Lian Li, and J. Kumar, “*Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films*”, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1166.
- [**Kim 2005**] J.S. Kim, M. Kawabe, N. Koguchi, D.-Y. Lee, J. S. Kim, I.-H. Bae, “*Structural and optical properties of InAs quantum dots regrown on atomic hydrogen-cleaned GaAs surface*”, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 261914.
- [**Kiravittaya 2005**] S. Kiravittaya, H. Heidemeyer, O.G. Schmidt, “*Lateral quantum dot replication in three dimensional quantum dot crystals*”, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 263113.
- [**Kiravittaya 2005B**] S. Kiravittaya, A. Rastelli, O.G. Schmidt, “*Self assembled InAs quantum dots on patterned GaAs(001) substrates: formation and shape evolution*”, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 243112.
- [**Ko 1995**] K.K. Ko, S.W. Pang, “*Plasma passivation of etch induced surface damage on GaAs*”, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 2376.
- [**Kumar 1993**] A. Kumar, G.M. Whitesides, “*Features of gold having micrometer to centimetre dimensions can be formed through a combination of stamping with elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching*”, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2002.

L

- [**LaBella 1999**] LaBella, Yang, Bullock, Thibado, Kratzer, Scheffler, “*Atomic Structure of the GaAs (001)-(2x4) Surface Resolved Using Scanning Tunneling Microscopy and First Principles Theory*”, Phys. Rev. Lett. 83, 2989-2992, (1999).
- [**Laruelle 1990**] F. Laruelle, Y. P. Hu and R. Simes, W. Robinson, J. Merz and P. M. Petroff, “*Optical study of GaAs/GaAlAs quantum structures processed by high energy focused ion beam implantation*”, Surf. Sci. 228 (1990) 306.
- [**Lebib 1999**] A. Lebib, Y. Chen, J. Bourneix, F. Carcenac, E. Cambril, L. Couraud, H. Launois, “*Nanoimprint lithography for a large area pattern replication*”, Microelectr. Eng. 46 (1999) 319.

- [J.H. Lee 2006]** J. H. Lee, Zh. M. Wang, G. J. Salamo, “*Ga-triggered oxide desorption from GaAs (100) and non-(100) substrates*”, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 252108.
- [H. Lee 2000]** H. Lee, J. A. Johnson, J. S. Speck, P. M. Petroff, “*Controlled ordering and positioning of InAs self-assembled quantum dots*”, J. Sci. Technol. B 18 (2000) 2193.
- [H. Lee 2001]** H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck, P. M. Petroff, “*Strain-engineered self-assembled semiconductor quantum dot lattices*”, Appl. Phys. Lett 78 (2001) 105.
- [H.H. Lee 1988]** H.H. Lee, R.J. Racicot, S.H. Lee, “*Surface passivation of GaAs*”, Appl. Phys. Lett. 554 (8), Feb 1989
- [S.C. Lee 2001]** S.-C. Lee, K.J. Malloy, S. R. J. Brueck, “*Nanoscale selective growth of GaAs by molecular beam epitaxy*”, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4166.
- [S.C. Lee 2002]** S.C. Lee, K.J. Malloy, L.R. Dawson, S.R.J. Brueck, “*Selective growth and associated faceting and lateral overgrowth of GaAs on a nanoscale limited area bounded by a SiO₂ mask in molecular beam Epitaxy*”, J. Appl. Phys. 92(2002) 6567.
- [S.C. Lee 2004]** S.C. Lee, L.R. Dawson S.R.J. Brueck, A. Stintz, “*Heteroepitaxial selective growth of In_xGa_{1-x}As on SiO₂-patterned GaAs(001) by molecular beam Epitaxy*”, J. Appl. Phys. 96 (2004) 4856.
- [S.C. Lee 2005A]** S.C. Lee, L.R. Dawson S.R.J. Brueck and Y.-B. Jiang, “*Anisotropy of selective epitaxy in nanoscale-patterned growth: GaAs nanowires selectively grown on a SiO₂-patterned (001) substrate by molecular-beam Epitaxy*”, J. Appl. Phys. 98 (2005) 114312.
- [S.C. Lee 2005B]** S.C. Lee, L.R. Dawson and S.R. J. Brueck, “*Epitaxial growth of a nanoscale, vertically faceted, one-dimensional, high-aspect ratio grating in III-V materials for integrated photonics*”, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 071110.
- [T.W. Lee 1997]** T.W. Lee, Moon, Choi, Kim, Yoon, “*Asymmetric growth behaviour of selectively grown InP vicinal (100) surfaces by low pressure metal organic chemical vapour deposition*”, J. Crystal Growth 182 (1997) 299.
- [Lei 2007]** Y. Lei, W. Cai, G. Wilde, “*Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks*”, Progress in Materials Science 52 (2007) 465.
- [Leitch 1999]** A.W.R. Leitch, J. Weber, “*Hydrogen molecules in GaAs after hydrogen plasma treatment*”, Physica B 273-274 (1999) 743.
- [Le Ru 2003]** E. C. Le Ru, J. Fack, and R. Murray, “*Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots*”, Physical Review B 67 (2003) 245318.
- [Liu 2002]** K. Liu, P. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, S. Sun, and J. Michl, “*Simple fabrication scheme for sub-10nm electrode gaps using electron-beam lithography*”, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 865.
- [Lloyd-Hughes 2006]** J. Lloyd-Hughes, S. K. E. Merchant, L. Fu, H. H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus, M. B. Johnston, “*Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs*”, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 232102.
- [Lobo 1998]** C. Lobo, R. Leon, “*InGaAs island shapes and adatom migration behavior on (100), (110), (111), and (311) GaAs surfaces*”, J. Appl. Phys. 83 (1998) 4168.
- [Lopez 1995]** M. López, Y. Nomura, “*Surface diffusion length of Ga adatoms in molecular beam epitaxy on GaAs(100)-(110) facet structures*”, J. Crystal Growth, 150 (1995) 68.
- [Losurdo 2002]** M. Losurdo, P. Capezuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi, “*N₂-H₂ remote plasma nitridation for GaAs surface passivation*”, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 16.
- [Lu 1990]** Z. Lu, M. T. Schmidt, D. Chen, R. M. Osgood, Jr., W. M. Holber, D. V. Podlesnik, and J. Forster, “*GaAs-oxide removal using an electron cyclotron resonance hydrogen plasma*”, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1143.

[Lu 1993] Z.H. Lu, B. Bryskiewicz, J. McCaffrey, Z. Wasilewski, M.J. Graham, “Ultraviolet-ozone oxidation of GaAs(100) and InP(100)”, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (1993) 2033.

[Luo 2006] G. Luo, G. Xie, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Zhang, P. Carlberg, T. Zhu, Z. Liu, “Scanning probe lithography for nanoimprinting mould fabrication”, Nanotechnology 17 (2006) 3018.

M

[Madhukar 1993] S. Guha and A. Madhukar, “An explanation for the directionality of interfacet migration during molecular beam epitaxy growth on patterned substrates”, J. Appl. Phys. 73 (1993) 8662.

[Makela 2001] T. Mäkelä, T. Haatainen, J. Ahopelto, H. Isotalo, “Imprinted electrically conductive patterns from a polyaniline blend”, J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 487.

[Marrian 1992] C.R.K. Marrian, E.A. Dobisz, J.A. Dagata, “Electron-beam lithography with the scanning tunnelling microscope”, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 2877.

[Marquez 2001] J. Márquez, P. Kratzer, L. Geelhaar, K. Jacobi, M. Scheffler, “Atomic Structure of the Stoichiometric GaAs(114) Surface”, Phys. Rev. Lett. 81 (2001) 115.

[Masuda 1996] H. Masuda, M. Satoh, “Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask”, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L126-129.

[Mei 2002] X. Mei, D. Kim, H.E. Ruda, Q.X. Guo, “Molecular-beam epitaxial growth of GaAs and InGaAs/GaAs nanodot arrays using anodic Al₂O₃ nanohole array template masks”, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 361.

[Melngailis 1993] J. Melngailis, “Focused Ion Beam”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms, 80-81 Part 2, (1993) pp. 1271.

[Mochizuchi 1991] K. Mochizuchi, S. Goto, C. Kusano, “(311)A substrates suppression of Be transport during GaAs molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2939.

[Morishita 1995] Y. Morishita, Y. Nomura, S. Goto, and Y. Katayama, “Effect of hydrogen on the surface-diffusion length of Ga adatoms during molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2500.

[Moulder 1992] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben; “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” Edition Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA (1992).

N

[Nagata 1977] S. Nagata, T. Tanaka, “Self-masking selective epitaxy by molecular-beam method”, J. Appl. Phys. 48 (1977) 940.

[Nelson 1979] R.J. Nelson, J.S. Williams, H.J. Leamy, B. Miller, H.C. Casey, Jr., B.A. Parkinson, A. Heller, “Reduction of GaAs surface recombination velocity by chemical treatment”, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 76.

[Newstead 1987] S. M. Newstead, R. A. A. Kubiak, E. H. C. Parker, “On the practical applications of MBE surface phase diagrams”, J. Crystal Growth 81 (1987) 49.

[Nii 1999] K. Nii, R. Kuriyama, T. Hiraoka, T. Kitada, S. Shimomura and S. Hiyamizu, “Larger critical thickness determined by photoluminescence measurements in pseudomorphic In_{0.25}Ga_{0.75}As/Al_{0.32}Ga_{0.68}As quantum well grown on (411)A GaAs substrates by molecular beam epitaxy”, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 1167.

- [Nishi 1999] K. Nishi, H. Saito and S. Sugou, “*A narrow photoluminescence linewidth of 21 meV at 1.35 μm from strain reduced InAs quantum dots covered by $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ grown on GaAs Substrates*”, Appl. Phys. 74 (1999) 1111
- [Nomura 1994] Y. Nomura, Y. Morishita, S. Goto, Y. Katayama, T. Isu, “*Surface diffusion length of Ga adatoms on (-1-1-1)B surfaces during molecular beam Epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1123.
- [Nötzel 1992] R. Nötzel, L. Däweritz, K.H. Ploog, “*Topography of high and low index GaAs surfaces*”, Phys. Rev. B 46 (1992) 4736.
- [Nötzel 2004] R. Nötzel, T. Manoo, J.H. Wolter, “*Self-organized template formation for quantum dot ordering*”, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 1912.

O

- [Ohtake 2004] A. Ohtake, P. Kocán, J. Nakamura, A. Natori, N. Koguchi, “*Kinetics in surface reconstructions on GaAs (001)*”, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 236105.
- [Okada 1996] Y. Okada, J.S. Harris, Jr., “*Basic analysis of atomic scale growth mechanisms for molecular beam epitaxy of GaAs using atomic hydrogen as a surfactant*”, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 1725.
- [Okamoto 1987] A. Okamoto, K. Ohata, “*Selective epitaxial growth of gallium arsenide by molecular beam Epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 512.

P

- [Paget 1996A] D. Paget, J.E. Bonnet, V.L. Berkovits, P. Chiaradia, J. Avila, “*Sulfide-passivated GaAs(001). I. Chemistry analysis by photoemission and relectance anisotropy spectroscopies*”, Phys. Rev. B 53 (1996) 4604.
- [Paget 1996B] D. Paget, A. O. Gusev, and V. L. Berkovits, “*Sulfide-passivated GaAs(001). II. Electronic properties*”, Physical Review B 53 (1996) 4615.
- [Palmer 1994] R.E. Palmer, « *Electron molecule scattering and photodynamics at surfaces* », Surf. Sci. 307-309 (1994) 335.
- [Park 2005] C.H. Park, S.Bae, H.Lee, “*Nano-oxidation of Si using ac modulation in atomic force microscope lithography*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol.284-285, pp. 552-555 (2005)
- [Petit 1992] E.J. Petit, F. Houzay, J.M. Moison, “*Interaction of atomic hydrogen with native oxides on GaAs(100)*”, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 2172.
- [Petit 1994] E.J. Petit and F. Houzay “*Optimal surface cleaning of GaAs(001) with atomic hydrogen*”, J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 547.
- [Pfeiffer 1999] K. Pfeiffer, M. Fink, G. Ahrens, G. Gruetzner, F. Reuther, J. Seekamp, S. Zankovych, C.M. Sotomayor Torres, I. Maximov, M. Beck, M. Graczyk, L. Montelius, H. Schulz, H.-C. Scheer, F. Steingrueber, “*Polymer stamps for nanoimprinting*”, Microelect. Eng. 61-62 (2002) 393.
- [Piqueras 1981] A. Munoz-Yague, J. Piqueras, and N. Fabre, “*Preparation of Carbon-Free GaAs Surfaces: AES and RHEED Analysis*”, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 149.
- [Platen 1999] J. Platen, A. Kley, C. Setzer, K. Jacobi, P. Ruggerone, M. Scheffler, “*The importance of high-index surfaces for the morphology of GaAs quantum dots*”, J. Appl. Phys. 85 (1999) 3597.
- [Ponchet 1995] A. Ponchet, A. Le Corre, A. Godefroy, S. Salaün, A. Poudoulec, “*Stability of (114) and (11-4) facets in III-V compounds under usual MBE conditions*”, Microelectr. J. 26 (1995) 783.

[Ponchet 1998] A. Ponchet, D. Lacombe, L. Durand, D. Alquier, J.-M. Cardonna, “*Elastic energy of strained islands: Contribution of the substrate as a function of the island aspect ratio and inter-island distance*”, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2984.

[Puri 1994] S. Puri, K. Binder, “*Surface effects on spinodal decomposition in binary mixtures and the interplay with wetting phenomena*”, Phys. Rev. E 49 (1994) 5359.

R

[Ritchie 1997] S. Ritchie, S.R. Johnson, C. Lavoie, J.A. Mackenzie, T. Tiedje, R. Streater, “*Semiconductor substrate cleaning and surface morphology in molecular beam epitaxy*”, Surf. Sci. 374(1997) 418.

[Ryu 2005] Du Y. Ryu, K. Shin, E. Drockenmuller, C.J. Hawker, T.P. Russell, “*A generalized approach to the modification of solid surfaces*”, Science 308 (2005) 236.

S

[Saeki 1997] T. Saeki, T. Motokawa, T. Kitada, S. Shimomura, A. Adachi, Y. Akamoto, N. Sano, S. Hiyamizu, “*Extremely flat Interfaces in $In_xGa_{1-x}As/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ quantum wells grown on (411)A GaAs substrates by molecular beam epitaxy*”, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 1786.

[Sanguinetti 2000] S. Sanguinetti, G. Chiantoni, E. Grilli, M. Guzzi, M. Henini, A. Polimeni, A. Patane, L. Eaves and P.C. Main, “*3D island nucleation behaviour on high index substrates*”, Mat. Sci. Eng. B 74 (2000) 239.

[Sato 2005] T. Sato, I. Tamai, H. Hasegawa, “*Growth kinetics and theoretical modelling of selective molecular beam epitaxy for growth of GaAs nanowires on nonplanar (001) and (111)B substrates*”, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 1706.

[Schallenberg 2004] T. Schallenberg, L. W. Molenkamp, S. Rodt, R. Seguin, D. Bimberg, G. Karczewski, “*In situ area-controlled self-ordering of InAs nanostructures*”, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 963.

[Schowalter 1994] L.J. Schowalter, K. Yang and T. Thundat, “*Atomic step organization in homoepitaxial growth on GaAs(111)B substrates*”, J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 2579.

[Schramboeck 2006] M. Schramboeck, A.M. Andrews, T. Roch, W. Schrenk, A. Lugstein, G. Strasser, “*Nano-patterning and growth of self assembled quantum dots*”, Microelectr. J. 37 (2006) 1532.

[Schulz 2000] H. Schulz, D. Lyebiedyev, H.-C. Scheer, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Grützner, J. Ahopelto, “*Master replication into thermosetting polymers for nanoimprinting*”, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 3582.

[Seino 2006] K. Seino, W.G. Schmidt, A. Ohtake, “*Ga-rich GaAs(001) surface from ab initio calculations: Atomic structure of the (4x6) and (6x6) reconstructions*”, Phys. Rev. B 73 (2006) 035317.

[Sewell 1978] H. Sewell, “*Control of pattern dimensions in electron lithography*”, J. Vac. Sci. Technol. B 15 (1978) 927.

[Shen 1994] Xu-Q. Shen, D. Kishimoto, T. Nishinaga, “*Arsenic Pressure Dependence of Surface Diffusion of Ga on Nonplanar GaAs Substrates*”, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 11.

[Shimizu 2006] H. Shimizu, S. Saravana, “*Buffer-material dependence of InAs quantum dots on GaAs substrate*”, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 041119.

[Shin 1989] J. Shin, K.M. Geib, C.W. Wilmsen, “*The chemistry of sulphur passivation of GaAs surfaces*”, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1894.

[Shin 1991] J. Shin, K.M. Geib, C.W. Wilmsen, “*Sulfur bonding to GaAs*”, Journal Vacuum Science and Technology B 9 (4), Jul/Aug 1991) 2337.

- [**Shiramine 2002**] K.I. Shiramine, T. Itoh, S. Muto, T. Kozaki and S.Sato, “*Adatom migration in Stranski-Krastanow growth of InAs dots*”, J. Cryst. Growth 242 (2002) 332.
- [**Shitara 1992**], T. Shitara, J. Zhang, J. H. Neave, B. A. Joyce, “*Ga adatom incorporation kinetics at steps on vicinal GaAs (001) surfaces during growth of GaAs by molecular beam Epitaxy*”, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4299.
- [**Siegbahn 1967**] K.Siegbahn et al, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ser.IV (1967) 20.
- [**Singer 1981**] I. L. Singer, J. S. Murday, L. R. Cooper, “*Surface composition changes in GaAs due to low-energy ion bombardment*”, Surface Science, Volume 108, Issue 1, 2 June 1981, Pages 7-24
- [**Smith 1987**] D.L. Smith , C. Mailhot, “Optical properties of strained-layer superlattices with growth axis along [111] “, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1264.
- [**Smith 1991**] G.W. Smith, A.J. Pidduck, C.R. Whitehouse, J.L. Glasper, A.M. Keir, C. Pickering, “*Surface topography changes during the growth of GaAs by molecular beam epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3282.
- [**Smith 1997**] S.A. Smith, C.A. Wolden, M.D. Bremser, A.D. Hanser, R.F. Davis, W.V. Lampert, “*High rate and selective etching of GaN, AlGaIn, and AlN using an inductively coupled plasma*”, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3631.
- [**SpringThorpe 1987**] A.J. SpringThorpe, S.J. Ingre, B. Emmerstorfer, P. Mandeville, W.T. Moore, “*Measurement of GaAs surface oxide desorption temperatures*”, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 77.
- [**Srolovitz 1989**] D. J. Srolovitz, “*On the stability of surfaces of stressed solids*”, Acta Metallurgica, 37 (1989) 621.
- [**Studer 2002**] V. Studer, A. Pépin, Y. Chen, “*Nanoembossing of thermoplastic polymers for microfluidic applications*”, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3614.
- [**Sugaya 1992**] T. Sugaya, Y. Okada, M. Kawabe, “*Selective growth of GaAs by Molecular Beam Epitaxy*”, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L713.

T

- [**Taguchi 1999**] A. Taguchi and K. Shiraishi, “*Stable adsorption sites and potential-energy surface of a Ga adatom on a GaAs (111)A surface*”, Physical Review B 60 (1999) 11509.
- [**Taguchi 1999**] T. Taguchi and K. Shiraishi, and T. Ito, “*Self-surfactant effect of As on a GaAs (111)A surface*”, Appl. Surf. Sci. 162-163 (2000) 354.
- [**Takahashi 1997**] M. Takahashi, M. Hirai, K. Fujita, N. Egami, K. Iga, “*Growth and fabrication of strained-layer InGaAs/GaAs quantum well lasers grown on GaAs (311)A substrates using only a silicon dopant*”, J. Appl. Phys. 82 (1997) 4551.
- [**Takebe 1993**] T. Takebe, T. Yamamoto, M. Fujii, K. Kobayashi, “*Fundamental selective etching characteristics of HF+H₂O₂+H₂O mixtures for GaAs*”, Journal of the Electrochemical Society 140 (1993) 1169. Erratum: "Fundamental Selective Etching Characteristics of HF + H₂O₂ + H₂O Mixtures of GaAs" [J. Electrochem. Soc., 140, 1169 (1993)], T. Takebe, T. Yamamoto, M. Fujii, K. Kobayashi, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2293.
- [**Tejedor 1998**] P. Tejedor, F.E. Allegretti, P. Šmilauer, B.A. Joyce, “*Temperature-dependent unstable homoepitaxy on vicinal GaAs(110) surfaces*”, Surf. Sci., 407 (1998) 82.
- [**Tejedor 1999**] P. Tejedor, P. Šmilauer, C. Roberts, B. A. Joyce, “*Surface-morphology evolution during unstable homoepitaxial growth of GaAs(110)*”, Physical Review B 59 (1999) 2341.
- [**Tereshchenko 2004**] O. E. Tereshchenko, G. É. Shaibler, A. S. Yaroshevich, S. V. Shevelev, A. S. Terekhov, V. V. Lundin, E. E. Zavarin and A. I. Besyul'kin, “*Low-*

temperature method of cleaning p-GaN(0001) surfaces for photoemitters with effective negative electron affinity”, *Physics of the Solid State* 46 (2004) 1949.

[**Tereshchenko 2006**] O.E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia, E. Placidi, J.E. Bonnet, F. Wiame, A. Taleb-Ibrahimi, “*Chemically prepared well ordered InP(001) surfaces*”, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3160.

[**Thornton 1995**] J.M.C. Thornton, P. Weightman, D.A. Woolf, and C.J. Dunscombe, “*Comparison of the (2x2) reconstructions of GaAs{111} surface*”, *Physical Review B* 51 (1995) 14459.

[**Thibault 2006**] C. Thibault, C. Severac, E. Trévisiol, C. Vieu, “*Microtransfert molding of hydrophobic dendrimer*”, *Microelectr. Eng.* 83 (2006) 1513.

[**Tomkiewicz 2006**] P. Tomkiewicz, A. Winkler, J. Szuber, “*Comparative study of the GaAs (100) surface cleaned by atomic hydrogen*”, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7647.

[**Turala 2007**] A. Turala, “*Croissance localisée de boîtes quantiques d’InAs sur une surface nanostructurée d’Inp (001) pour une application en composants photoniques*”, Thèse de Doctorat (2007).

V

[**Van Buuren 1991**] T. Van Buuren, M.K. Weilmeier, I. Athwal, K.M. Colbow, J.A Mackenzie, T. Tiedje, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, “*Oxide thickness effect and surface roughening in the desorption of the oxide from GaAs*”, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 464.

[**Varekamp 1994**] P. R. Varekamp, W. C. Simpson, D. K. Shuh, T. D. Durbin, V. Chakarian, and J. A. Yarmoff, “*Electronic structure of GaF₃ films grown on GaAs via exposure to XeF₂*”, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 14267.

[**Vasquez 1983**] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthner, “*X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxide removal mechanism of GaAs(100) molecular beam epitaxial substrates in in-situ heating*”, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 293.

[**Vetterhoffer 1996**] J. Vetterhoffer, J. Wagner, J. Weber “*Isolated hydrogen molecules in GaAs*”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 5409.

[**Viallet 2004**] B. Viallet, “*Conception d’un amplificateur optique à 1.3μm: spectroscopie de couches minces de LaF₃ dopé Nd³⁺ et développement de procédés technologiques innovants*”, Thèse de doctorat, LAAS-CNRS, 2005

[**Viallet 2005**] B. Viallet, P. Gallo, E. Daran, “*Nanoimprint process using epoxy siloxane low viscosity prepolymer*”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 72.

[**Vig 1985**] J.R. Vig, “*UV/ozone cleaning of surfaces*”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 1027.

[**Vig 1993**] J.R. Vig, “*Ultraviolet-Ozone cleaning of semiconductor surfaces*”, *Chap. 6*, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning, édité par Werner Kern 1993.

W

[**Wang 1999**] J. Wang, X. Sun, L. Chen, S.Y. Chou, “*Direct nanoimprint of submicron organic light-emitting structures*”, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2767.

[**Wang 1999B**] J. Wang, S. Schablitsky, Z. Yu, W. Wu, S.Y. Chou, “*Fabrication of a new broadband waveguide polarizer with a double-layer 190nm period metal-gratings using nanoimprint lithography*”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17(1999) 2957.

[**Wang 2002A**] Z. M. Wang, V. R. Yazdanpanah, J. L. Shultz, G. J. Salamo, “*GaAs (311) templates for molecular beam epitaxy growth: surface morphologies and reconstruction*”, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2965.

- [Wang 2002B] Z.M. Wang, V.R. Yazdanpanah, C.L. Workman, W.Q. Ma, J.L. Shultz, G.L. Salamo, “*origin of step formation on the GaAs(311) surface*”, Phys. Rev. B 66 (2002) 193313.
- [Wang 2004] Zh.M. Wang, Sh. Seydmohamadi, J.H. Lee, G.J. Salamo, “*Surface ordering of (In,Ga)As quantum dots controlled by GaAs substrate indexes*”, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5031.
- [Wang 2006] Zh.M. Wang, J.H. Lee, B.L. Liang, W.T. Black, V.P. Kunets, Yu.I. Mazur, G.J. Salamo, “*Localized formation of InAs quantum dots on shallow patterned GaAs(100)*”, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 233102.
- [Wasilewski 2004] Z. R. Wasilewski, J.-M. Baribeau, M. Beaulieu, X. Wu, and G. I. Sproule, “*Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga₂O₃ to Ga₂O conversion by exposure to Ga flux*”, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2004) 1534.
- [Weng 1987] S.-L. Weng, “*Ga₂O₃ and particulates: The origins of oval defects in GaAs-related molecular-beam epitaxy*”, J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 725.
- [Williams 2001] R.S. Williams, M.J. Ashwin, J.H. Neave, T.S. Jones, “*Optimising the growth of pyramidal GaAs microstructures on pre-patterned GaAs(0 0 1) substrates*”, J. Crystal Growth 227-228 (2001) 56.
- [Williams 2005A] R.S. Williams, M.J. Ashwin, T.S. Jones and J.H. Neave, “*A comparison between GaAs and AlAs deposition on patterned substrates*”, J. Crystal Growth 278 (2005) 458.
- [Williams 2005B] R.S. Williams, M.J. Ashwin, T.S. Jones, J.H. Neave, “*Ridge structure transformation by group-III species modification during the growth of (Al,Ga)As on patterned substrates*”, J. Appl. Phys. 97 (2005) 044905.
- [Wilk 1997] G.D. Wilk, Y. Wei, H. Edwards, R.M. Wallace, “*In situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature*”, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2288.
- [Wise 2005] S.M. Wise, J.S. Lowengrub, J.S. Kim, K. Thornton, P.W. Voorhees, “*Quantum dot formation on a strain patterned epitaxial thin film*”, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 133102.
- [Woolf 1993] D.A. Woolf, D.I. Westwood, R.H. Williams, “*Surface reconstructions of GaAs (111)A and (111)B: A static surface phase study by reflection high-energy electron diffraction*”, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1370.
- [Wong 1988] H. F. Wong, D. L. Green, T. Y. Liu, D. G. Lishan, M. Bellis, E. L. Hu, P. M. Petroff, P. O. Holtz, and J. L. Merz “*Investigation of reactive ion etching induced damage in GaAs–AlGaAs quantum well structures*”, November 1988 -- Volume 6, Issue 6, pp. 1906-1910
- [Wright 1980] S. Wright, H. Kroemer, “*Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800°C*”, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 210.
- [Wu 1997] D. Wu, L. Liu, J. Marcano, Y. Darici, N. Paul, S. Mergui, “*Temperature studies of sulfur passivated GaAs(100) contacts*”, Mat. Sci. Eng. B 46 (1997) 61.

X

- [Xia 2003] Q. Xia, C. Keimel, H. Ge, Z. Yu, W. Wu, S.Y. Chou, “*Ultrafast patterning of nanostructures in polymers using laser assisted nanoimprint lithography*”, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4417.
- [Xie 2006] X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee, “*Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography*”, Mat. Sci. Eng. R 54 (2006) 1.

Y

- [**Yablonovitch 1988**] E. Yablonovitch, B. J. Skromme, R. Bhat, J. P. Harbison, T. J. Gmitter, “*Band bending, Fermi level pinning, and surface fixed charge on chemically prepared GaAs surfaces*”, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 555.
- [**Yamada 1992**] M. Yamada, Y. Ide, K. Tone, “*Effect of atomic hydrogen on GaAs(001) surface oxide studied by temperature programmed desorption*”, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1157.
- [**Yazawa 1992**] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, K. Hiruma, “*Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers*”, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 6051.
- [**Yamashiki 1997**] A. Yamashiki, X.Q. Shen, T. Nishinaga, “*Arsenic pressure dependence of pure two-face inter-surface diffusion between (0 0 1) and (1 1 1)B in molecular beam epitaxy of GaAs*”, J. Crystal Growth 174 (1997) 539.
- [**Yang 2008**] M. Yang, S. J. Xu, J. Wang, “*Influence of capping layer and atomic interdiffusion on the strain distribution in single and double self-assembled InAs/GaAs quantum dots*”, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 083112.
- [**Yeoh 2004**] T. S. Yeoh, R. B. Swint and V. C. Elarde, J. J. Coleman, “*The role of the InGaAs surface in selective area epitaxy of quantum dots by indium segregation*”, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3031.

Z

- [**Zanetti 2004**] R. Zanetti, R.J. Guest, K.B.K. Tang, R.E. Palmer, M.P. Grimshaw, G.A.C. Jones, “*Electron stimulated desorption of F⁺ ions from MBE grown Ca_{0.6}Sr_{0.4}F₂/GaAs(111)*”, Surf. Sci. 307-309 (1994) 372.
- [**Zankovych 2003**] S. Zankovych, I. Maximov, I. Shorubalko, J. Seekamp, M. Beck, S. Romanov, D. Reuter, P. Schafmeister, A.D. Wieck, J. Ahopelto, C.M. Sotomayor Torres, L. Montelius, “*Nanoimprint-induced effects on electrical and optical properties of quantum well structures*”, Microelectr. Eng. 67-68 (2003) 214.
- [**Zhao 1996**] X. Zhao, R. Kopelman, “*Mechanism of organosilane self assembled monolayer formation on silica studied by second harmonic generation*”, J. Phys. Chem., 100 (26) 11014-11018

Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires – Réalisation de micro- et nanostructures sur GaAs

•
Directrice de thèse : Chantal Fontaine

•
La structuration de surface et la reprise d'épitaxie sont des technologies clé pour le développement des (nano)dispositifs optoélectroniques avancés. Nos travaux de thèse ont visé la préparation de surfaces GaAs micro et nanostructurées pour l'épitaxie et l'étude de la croissance dirigée de boîtes quantiques InAs sur ces surfaces. La lithographie électronique a été retenue pour structurer la résine en surface et une attaque chimique pour le transfert du motif dans le semiconducteur. La décontamination de la surface par plasma micro-onde O₂ : SF₆ a été démontrée. Sa rugosité a été supprimée par désoxydation *in-situ* à basse température avec un plasma d'hydrogène. L'influence de l'orientation et de l'échelle des motifs sur l'épitaxie de GaAs a été précisée. Des boîtes quantiques d'InAs ont été réalisées sur ces surfaces recouvertes d'un puits de GaInAs et leur organisation obtenue. Cette méthode de préparation convient aussi pour l'épitaxie sélective de GaAs sur des surfaces structurées par des motifs de Si₃N₄.

•
Mots clés : semiconducteurs III-V, épitaxie par jets moléculaires, structuration de surface, lithographie, nettoyage de surface, plasmas, boîtes quantiques

Preparation of patterned Surfaces and molecular beam epitaxial regrowth – micro and nanostructure Growth on GaAs

•
Thesis Supervisor: Chantal Fontaine

•
Surface patterning and epitaxial regrowth are key technologies for novel optoelectronic (nano) devices. The aim of this thesis has been to develop a preparation of GaAs micro- and nanopatterned surfaces suited for regrowth and to study the organization of InAs quantum dots on these surfaces. The patterns have been achieved by electronic lithography in a cap resist and transferred into GaAs by chemical etching. Surface decontamination by a O₂: SF₆ micro-wave plasma has been demonstrated. Roughening upon *in situ* deoxidization has been prevented thanks to a low temperature H plasma treatment. Molecular beam epitaxy on these patterned surfaces has been studied. InAs quantum dots have been grown and lateral ordering has been attained. This preparation method has been shown to be efficient for GaAs selective regrowth on Si₃N₄/GaAs patterned surfaces.

Key words: III-V semiconductors, molecular beam epitaxy, surface patterning, lithography, surface cleaning, plasmas, quantum dots