



**HAL**  
open science

# Composants optoélectroniques à microcavités verticales sur GaAs : Technologies avancées pour de nouvelles fonctions

Moustapha Conde

► **To cite this version:**

Moustapha Conde. Composants optoélectroniques à microcavités verticales sur GaAs : Technologies avancées pour de nouvelles fonctions. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT : . tel-00357498

**HAL Id: tel-00357498**

**<https://theses.hal.science/tel-00357498>**

Submitted on 30 Jan 2009

**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.

Année 2008

**UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER**

**U.F.R Physique Chimie Automatique**

**THESE**

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE**

délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

***Discipline : Optoélectronique, technologie et composants de l'électronique***

**par**

**Moustapha CONDÉ**

**Composants optoélectroniques à microcavité verticale sur GaAs :  
Technologies avancées pour de nouvelles fonctions**

---

***Directeurs de thèse :***  
***Chantal FONTAINE***  
***Guilhem ALMUNEAU***

---

**Soutenue le 18 Novembre 2008 devant le jury composé de :**

<b>Pr. Adnen MLAYAH</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. Jean Christophe HARMAND</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Frédéric GENTY</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Xavier MARCADET</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr. Sylvain BARBAY</b>	<b>Examineur</b>



*A la mémoire de mes grands-parents  
qui, bien que physiquement disparus,  
continuent et continueront à vivre  
à jamais dans mon cœur.*



## **Remerciements**

*Mon grand-père me disait souvent que quelle que soit la valeur du présent fait à un homme, il n'aura qu'un mot pour témoigner de la gratitude envers son bienfaiteur, et ce mot c'est : Merci !*

*Alors dans les lignes qui vont suivre, je vais employer autant de fois que possible ce mot magique pour dire toute ma reconnaissance aux hommes et aux femmes qui, par leurs soutiens divers et variés m'ont permis de mener à bien la thèse présentée dans ce manuscrit.*

*Le LAAS-CNRS ayant été le lieu de la réalisation de mes travaux, je me dois tout d'abord de dire merci, pour m'y avoir accueilli, à Messieurs Malik Ghallab et Raja Chatila, les deux directeurs qui se sont succédé pendant ma présence au laboratoire.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Messieurs Frédéric Genty et Jean Christophe Harmand d'avoir accepté, en tant que rapporteurs, de juger mon travail.*

*Je remercie également Messieurs Xavier Marcadet, Sylvain Barbay et Adnen Mlayah d'avoir fait partie de mon jury de soutenance.*

*Mais la réussite et la qualité d'une thèse sont aussi les expressions d'un bon encadrement et sur ce plan je puis dire que je ne pouvais pas mieux tomber. C'est pourquoi, je voudrais ici adresser à Madame Chantal Fontaine et Monsieur Guilhem Almuneau, mes directeurs de thèse, l'expression de ma profonde gratitude. Leur passion de la recherche, leur sens de l'expertise, leur disponibilité et leurs qualités humaines m'ont été d'une aide incommensurable. Et je considère comme une grande chance d'avoir pu profiter de leurs connaissances scientifiques et leurs expériences personnelles.*

*Le résultat d'une recherche scientifique est très souvent le fruit d'un travail d'équipe. Ceci dans mon cas, a été incarné par Madame Véronique Bardinal à qui je voudrais dire toute ma reconnaissance pour sa contribution à travers ses idées et son savoir-faire, mais aussi pour sa gentillesse.*

*Aux sieurs Alexandre Arnoult et Guy Lacoste, je voudrais dire grand merci pour leur professionnalisme et leur disponibilité qui m'ont permis de réussir mes croissances par épitaxie par jets moléculaires.*

*Je remercie Monsieur Stéphane le Blond du Plouy et ses collègues du service TEMSCAN de l'université Paul Sabatier, pour les longues heures passées à réaliser les premières images MEB de mes structures VCSEL.*

*Pour avoir réalisé les analyses TEM de mes échantillons, que Messieurs Pier Francesco Fazzini et Cristiano Fuccio soient assurés de toute ma gratitude.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur Claude Armand pour les profils SIMS.*

*Que Monsieur Olivier Gauthier Lafaye soit vivement remercié d'avoir donné de son temps pour la réalisation de mes réseaux sub-longueur d'onde par lithographie électronique.*

*Que le post-doctorant Isaac Suarez trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour sa participation active à ces travaux.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Thierry Camps et Madame Corinne Vergnenègre pour leur convivialité, leur enthousiasme et pour toutes nos discussions fructueuses.*

*Merci à tous les membres du groupe TEAM pour leur aide si précieuse pour la réussite des travaux en salle blanche.*

*Merci à tous nos partenaires du projet européen FunFacs dans le cadre duquel s'inscrivait une partie de mes travaux.*

*Je voudrais remercier du fond du cœur tous ces stagiaires, doctorants et post-doctorants dont j'ai croisé les chemins au laboratoire et qui à travers les moments passés ensemble m'ont beaucoup enrichi ; je veux parler de : Cédric Amat, Pascal Gallo, Eric Havard, Olivier Desplats, Patrice Collière, Stéphane Hernandez, Remy Bossuyt, Souad Moundji, Alexandre Larrue, Kristel Chan Shin Yu, Kostas Koukos, Reig Benjamin, Lydie Daccunah, Daniel Ghita, Campos Julien, Kwangmin Song.*

*Pendant ces travaux de thèse, il m'a été donné la chance de séjourner en Corée du sud ; cet épisode restera gravé dans ma mémoire tant l'expérience fut enrichissante. Pour cela je remercie le professeur Yong Tag Lee et son équipe de m'avoir chaleureusement accueilli dans leur laboratoire et merci au LIA pour le financement du séjour.*

*En dehors du monde des laboratoires, parce qu'il y a une vie à l'extérieur pour le chercheur, je tiens à remercier de leurs amitiés et leurs sympathies, Théo et Assiatou, Mbaye, Bangoura, Kamilou, Ibrahima, Jonas et tous mes amis d'ici et d'ailleurs.*

*A ma perle éthiopienne, Gelila Aweke, je voudrais dire merci d'être à mes côtés et merci pour tout l'amour que tu me donnes.*

*Enfin, merci à mes parents, mes frères et sœurs pour leur amour et leur soutien indéfectible qui ont toujours été les moteurs de ma motivation.*

*Encore une fois merci à toutes et à tous pour votre contribution à la réussite de mes travaux au cours de ces trois années riches en enseignements et expériences déterminants pour le futur et qui s'inscrivent désormais en lettres capitales au registre de ma vie.*

# Sommaire

## **Introduction générale.....1**

### **Chapitre 1 : Lasers à cavité verticale émettant par la surface (principe, évolutions et applications).....3**

1.1	Introduction.....	3
1.2	Fonctionnement d'un laser :.....	3
1.3	Laser à émission par la tranche.....	4
1.4	Laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSELs).....	5
1.4.1	Les miroirs de Bragg.....	6
1.4.2	Matériaux utilisés.....	9
1.4.3	La Zone active :.....	10
1.4.4	Problématique de la réalisation des VCSELs par Epitaxie.....	12
1.4.5	Méthodes de confinement.....	15
1.4.5.1	Problématique de l'oxydation thermique humide :.....	16
1.5	Evolutions et applications des VCSELs.....	18
1.6	Conclusion :.....	26

### **Chapitre 2 : Réalisations de structures VCSELs par épitaxie par jets moléculaires.....33**

2.1	Introduction.....	33
2.2	L'Epitaxie par jets moléculaires.....	34
2.2.1	Généralités :.....	34
2.2.2	Description du système d'épitaxie.....	35
2.2.2.1	Géométrie cellules-substrat et uniformité des couches.....	37
2.2.3	Les Outils de contrôle, de calibration et de caractérisation.....	40
2.2.3.1	La diffraction à haute énergie en incidence rasante (RHEED).....	40
2.2.3.2	Spectroscopie de Photoluminescence:.....	41
2.2.3.3	Mesures de réflectivité :.....	42
2.3	Elaboration des structures.....	44
2.3.1	Préparation des substrats avant épitaxie.....	44
2.3.2	Choix des paramètres de croissance.....	44
2.3.2.1	Température de croissance.....	44
2.3.2.2	Vitesse de croissance.....	45
2.3.2.3	Rapport de flux V/III.....	46
2.4	Structures VCSEL aperiodiques pour le pompage optique.....	47
2.4.1	Description des structures à réaliser.....	47
2.4.2	Optimisation de l'épitaxie.....	50
2.4.2.1	Recherche de la position optimale pour l'uniformité des dépôts.....	50
2.4.2.2	Optimisation de la croissance des puits quantiques.....	55
2.4.2.2.1	Problématique.....	55
2.4.2.2.2	Croissance de puits à température modérée.....	56
2.4.2.2.3	Influence du flux d'As.....	58
2.4.2.3	Optimisation finale pour la croissance des structures VCSEL aperiodiques.....	59
2.4.2.3.1	Croissance préalable d'une demi-cavité.....	59
2.4.2.4	Diagnostic par microscopie électronique à balayage.....	60
2.4.2.4.1	Réalisation d'une première structure VCSEL.....	60
2.4.2.5	Echantillon 2051.....	65
2.5	Pompage Optique de la structure 2051.....	70



2.6	Réalisation de multicouches Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> As pour l'étude du procédé AlO <sub>x</sub> .....	72
2.7	Conclusion.....	73

### **Chapitre 3 : Oxydation thermique humide des matériaux AlGaAs.....77**

3.1	Introduction.....	77
3.2	Principes chimiques de l'oxydation thermique humide d'AlGaAs.....	78
3.2.1	Principe.....	78
3.2.2	Importance des mécanismes de diffusion.....	79
3.2.3	Phénomène de réduction de volume de la couche oxydée.....	80
3.2.4	Rôle de l'orientation cristalline.....	81
3.2.5	Sélectivité du processus d'oxydation par rapport à la teneur en aluminium : influence sur la vitesse d'oxydation.....	82
3.2.6	Incidence de l'épaisseur de la couche à oxyder.....	83
3.2.7	Oxydation thermique humide et dopage.....	84
3.2.8	Impact de la durée et de la température d'oxydation.....	85
3.2.9	Influence de la structure des couches, et de leur environnement au sein d'hétérostructures.....	87
3.3	Système expérimental utilisé.....	90
3.3.1	Description du four d'oxydation et évolutions.....	90
3.3.2	De la nécessité d'un contrôle in-situ du procédé d'oxydation.....	91
3.3.3	Principe physique du contrôle optique de l'oxydation.....	91
3.3.4	Four d'oxydation avec système de contrôle in-situ.....	93
3.3.4.1	Etalonnage du nouveau réacteur d'oxydation.....	94
3.3.4.1.1	Procédure expérimentale d'oxydation.....	95
3.3.4.1.2	Le débit liquide d'entrée H <sub>2</sub> O.....	95
3.3.4.1.3	Le flux d'azote hydrogéné N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (gaz porteur).....	96
3.3.4.1.4	Le flux d'azote hydrogéné N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (gaz de dilution).....	98
3.3.4.1.5	Influence de la pression.....	98
3.3.4.1.6	Influence de la température et du moment d'injection des gaz dans le Four.....	100
3.4	Conclusion.....	101

### **Chapitre 4 : Oxydation thermique humide des matériaux AlGaAs : démonstrations dans des hétérostructures et applications aux VCSELs.....105**

4.1	Introduction.....	105
4.2	Etude de l'oxydation des pseudo-alliages (AlAs) <sub>x</sub> (GaAs) <sub>1-x</sub> .....	105
4.2.1	Procédure expérimentale.....	106
4.2.1.1	Réalisation par épitaxie par jets moléculaires de la structure à oxyder...	106
4.2.1.2	Formation d'une méso pour l'oxydation.....	107
4.2.1.3	Oxydation de la structure.....	108
4.2.1.4	Caractérisation des échantillons.....	109
4.2.2	Résultats, Analyses et interprétations.....	109
4.2.2.1	Influence de la durée de l'oxydation.....	109
4.2.2.2	Influence de la teneur en aluminium.....	110
4.2.2.3	Influence de l'épaisseur.....	112
4.2.2.4	Influence de la température d'oxydation.....	115
4.3	Contribution de la diffusion verticale à l'oxydation d'une couche AlAs.....	117
4.3.1	Résultats de l'oxydation.....	117

4.3.1.1	Analyse au microscope électronique en transmission (MET) .....	119
4.4	Réalisation d'une structure originale par la maîtrise de l'oxydation.....	123
4.4.1	Résultats d'oxydation de la structure .....	124
4.5	Oxydation thermique humide localisée appliquée à partir de la surface.....	127
4.5.1	Principe du PAIOx.....	128
4.5.2	Etudes structurales.....	129
4.5.2.1	Analyses SIMS.....	129
4.5.2.2	Analyse par microscopie électronique en transmission.....	131
4.6	Conclusion.....	132
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>135</b>



# Introduction générale

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, pour la première fois, l'un des grands noms de la physique moderne, Albert Einstein expliquait comment l'interaction d'un photon avec la matière donne naissance à un second photon identique au premier. Il introduisait ainsi la notion d'émission stimulée qui posa les jalons de l'histoire du laser (light amplification by simulated emission of radiation). L'utilisation des semi-conducteurs est entrée dans la fabrication de ce composant à partir de 1962 avec des réalisations comme celles de Hall<sup>1</sup> ou de Nathan<sup>2</sup>. Le développement des techniques de croissance comme l'épitaxie par jets moléculaires a donné un véritable élan au progrès des lasers à semi-conducteurs permettant entre autres la réalisation d'hétérostructures impliquant différents matériaux (GaAlAs, GaAs, GaAsSb, GaInAs....) mais aussi l'utilisation de puits quantiques, de boîtes quantiques comme zones de gain, donnant lieu au prix Nobel de physique 2000 de Alferov et Kroemer.

Ces lasers à semi-conducteurs au départ étaient des sources à géométrie horizontale émettant par la tranche. Mais à la fin des années 70 le Professeur K. Iga a inventé le concept de laser à cavité verticale émettant par la surface VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser). Cette nouvelle structure a aujourd'hui atteint une certaine maturité grâce aux nombreux travaux de recherches dont elle a fait l'objet. Sa compacité, son faible courant de seuil, sa large bande passante, la faible divergence de son faisceau ont fait du VCSEL la source optique idéale pour bon nombre d'applications nécessitant une grande intégration. On le retrouve dans les systèmes de télécommunications, le stockage de données, les capteurs, les lecteurs et souris optiques. Cependant, devant l'essor que continue de connaître l'optoélectronique, les VCSELs évoluent et leurs domaines d'applications se diversifient, engendrant de nouveaux verrous technologiques dont la levée nécessite une adaptation de la structure du composant et une amélioration de ces caractéristiques par la maîtrise des différentes étapes technologiques de sa fabrication, dont la croissance par épitaxie et le confinement électrique et optique pour la réalisation de composants monomodes notamment. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit qui comporte quatre chapitres.

---

<sup>1</sup> M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.H. Dill Jr and G. Lasher, *Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions*, Appl. Phys. Lett., Vol.1, No. 3, 1962.

<sup>2</sup> R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys and R.O Carlson, *Coherent light emission from GaAs junctions*, Phys. Rev. Lett., Vol. 9, No. 9, 1962.

Dans le premier chapitre, nous présentons le VCSEL, son principe de fonctionnement, sa structure et les matériaux entrant dans sa réalisation. Ensuite nous rappelons les problématiques liées à sa croissance par épitaxie par jets moléculaires et à la réalisation de son confinement électrique et optique par oxydation thermique humide de couches riches en aluminium. Enfin un tour d'horizon des évolutions et des applications récentes du composant VCSEL vient clore ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre traite de l'épitaxie par jets moléculaires et en particulier de la méthodologie que nous avons mise en œuvre. Nous y présentons notre système de croissance avec nos moyens de calibration, de contrôle et de caractérisation. Nous exposons également les résultats de nos travaux visant d'une part l'obtention d'une parfaite uniformité sur des substrats de 2 à 3 pouces et d'autre part l'optimisation des conditions d'épitaxie de la zone active des composants VCSELS étudiés dans une gamme de températures de croissance inférieure à celle d'évaporation congruente du GaAs, afin d'éviter le phénomène de désorption du gallium. Ensuite nous présentons une méthodologie de diagnostic des erreurs commises sur les épaisseurs et les concentrations des couches épitaxiées. Les différents résultats de croissance et de caractérisation de structures VCSEL réalisées, dans le cadre d'un projet européen FunFACS, ainsi que les choix que nous avons opérés pour la réalisation des structures dédiées à l'étude du procédé d'oxydation thermique humide, sont alors exposés.

Dans le chapitre 3, nous fournissons dans un premier temps une explication détaillée du principe de l'oxydation thermique humide de matériaux AlGaAs et une revue générale des différents mécanismes en jeu avec les paramètres intrinsèques et leurs diverses influences sur la cinétique du processus. Ensuite, nous présentons le système innovant développé au LAAS, qui permet de réaliser ce procédé sous contrôle in-situ en temps réel du front d'oxydation avec les différents résultats issus des étalonnages ayant permis sa validation complète.

Le chapitre 4, dernier de ce manuscrit, présente tout d'abord la synthèse des résultats de nos travaux sur le processus d'oxydation des pseudo-alliages, puis une explication des résultats expérimentaux à partir d'une analyse des mécanismes physico-chimiques constatés aux cours de nos expériences. Il expose également des réalisations, grâce à la maîtrise fine de l'oxydation et de l'épitaxie, de structures originales intégrables dans les VCSELS pour des applications de micro-optique. Enfin il se termine par l'étude d'une nouvelle technique d'oxydation permettant d'avoir accès à des dimensions plus petites et une ingénierie libre et plus fine des motifs oxydés.

# **Chapitre 1 : Lasers à cavité verticale émettant par la surface (principe, évolutions et applications)**

## **1.1 Introduction**

Ce premier chapitre du présent manuscrit est consacré à l'étude des lasers à cavité verticale émettant par la surface connus sous l'acronyme VCSEL (vertical cavity surface emitting lasers). Tout d'abord nous faisons un bref rappel du fonctionnement d'un laser avant d'évoquer rapidement les différentes géométries existantes de ceux à base de semi-conducteurs. Ensuite nous présentons le VCSEL à travers une étude détaillée de sa structure, son fonctionnement et les matériaux entrant dans sa réalisation. Les problématiques de sa croissance par épitaxie et de son confinement latéral, sujets des prochains chapitres, sont également abordées. Enfin nous faisons un tour d'horizon de son évolution et ses applications de plus en plus nombreuses.

## **1.2 Fonctionnement d'un laser :**

Le Laser est un oscillateur optique résonnant constitué d'un milieu actif placé entre deux miroirs (cf. fig.1-1) et dont le fonctionnement est basé sur le phénomène d'émission stimulée. En effet, en excitant les atomes du matériau constituant la zone active à l'aide d'une source optique ou électrique (source de pompage) on déclenche l'émission de photons qui est amplifiée par la cavité à la suite de multiples oscillations internes. Le faisceau laser émis est une lumière cohérente c'est-à-dire définie par une longueur d'onde, une phase et une direction données.

Cependant, il faut noter que l'effet laser n'est obtenu que quand il y a inversion de populations électroniques, entre deux niveaux d'énergie, due à l'apport extérieur de puissance par la source de pompage, c'est-à-dire que l'énergie de pompe suffisante pour l'émission laser est celle qui permet d'obtenir une densité de population de l'état excité supérieure à celle de l'état fondamental.



**Fig.1-1** : Schéma du principe de fonctionnement d'un laser

Les deux miroirs du laser constituent une cavité appelée cavité Fabry-Pérot dont la longueur définit la longueur d'onde d'émission du laser.

$$L_c = k \frac{\lambda}{2.n} \quad (1.1)$$

Avec  $L_c$  la longueur de la cavité,  $\lambda$  la longueur d'onde de résonance,  $n$  l'indice de réfraction,  $k$  un nombre entier quelconque.

Cette longueur est un multiple entier de  $\lambda/2n$  pour permettre au mouvement de va-et-vient du photon dans la cavité d'introduire un déphasage multiple entier de  $2\pi$ , condition nécessaire à l'effet laser.

Au seuil laser les pertes sont compensées par le gain et ceci est formalisé par la formule suivante :

$$\Gamma g_{th} = \alpha_i + \frac{1}{L_c} \ln \left( \frac{1}{\sqrt{R_1 R_2}} \right) \quad (1.2)$$

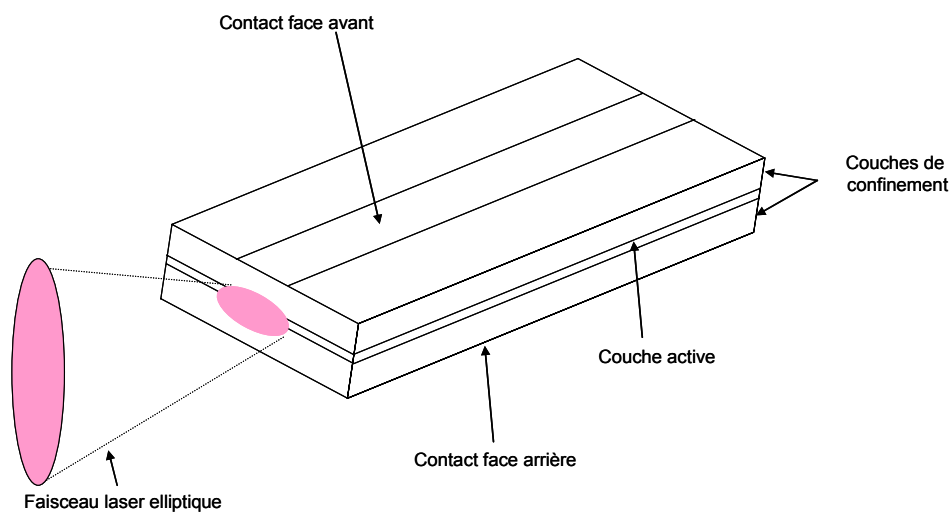
Avec  $g_{th}$  gain au seuil,  $\Gamma$  facteur de confinement,  $\alpha_i$  pertes dues à l'absorption,  $R_1$  et  $R_2$  réflectivité des miroirs

### 1.3 Laser à émission par la tranche

La première configuration connue des lasers à semi-conducteurs est celle à cavité 'horizontale', conduisant à des diodes laser à émission par la tranche ou diodes laser ruban (cf. fig.1-2).

Dans cette géométrie les miroirs sont constitués par les deux faces clivées perpendiculaires au substrat et à la direction de propagation et parallèles entre elles. Leur réflectivité est de l'ordre de 30% et cette faible valeur nécessite un fort gain pour compenser les pertes, donc une longueur de cavité plus grande.

L'un des principaux inconvénients de cette configuration est la forte divergence du faisceau émis qui est de l'ordre de  $30^\circ$  dans la direction de croissance et  $10^\circ$  dans le plan des couches, ce qui rend délicat le couplage dans une fibre optique.



**Fig.1-2** : Schéma d'une diode laser à semiconducteur émettant par la tranche

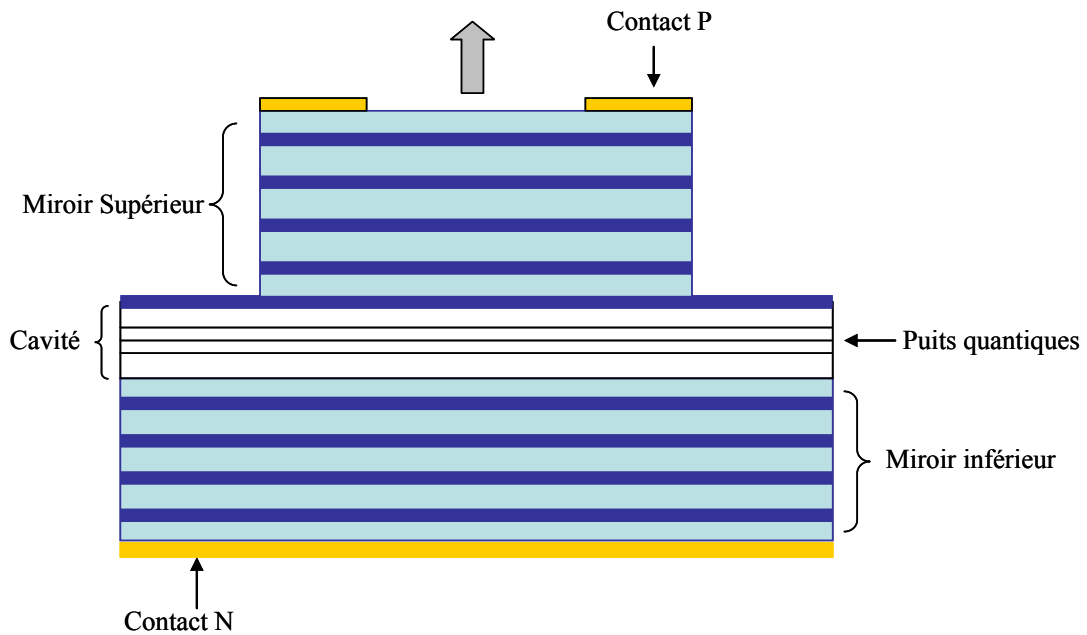
#### 1.4 Laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSELs)

Les VCSELs sont constitués d'un milieu actif pris en sandwich entre deux miroirs de forte réflectivité ( $\sim 99.9\%$ ) obtenus par empilement de couches minces alternées de hauts et bas indices (cf. fig.1-3). L'épaisseur optique de chacune de ces couches minces égale le quart de la longueur d'onde de résonance, ce qui permet, pour l'onde réfléchi, d'obtenir des interférences constructives.

Les miroirs du VCSEL appelés miroirs de Bragg sont réalisés par des techniques de croissance par épitaxie comme la MBE, la MOCVD ou la MOVPE.

La zone active, siège de l'émission, est composée d'un matériau de fort indice avec en son centre la zone de gain constituée de puits ou de boîtes quantiques et où le champ optique est maximal.





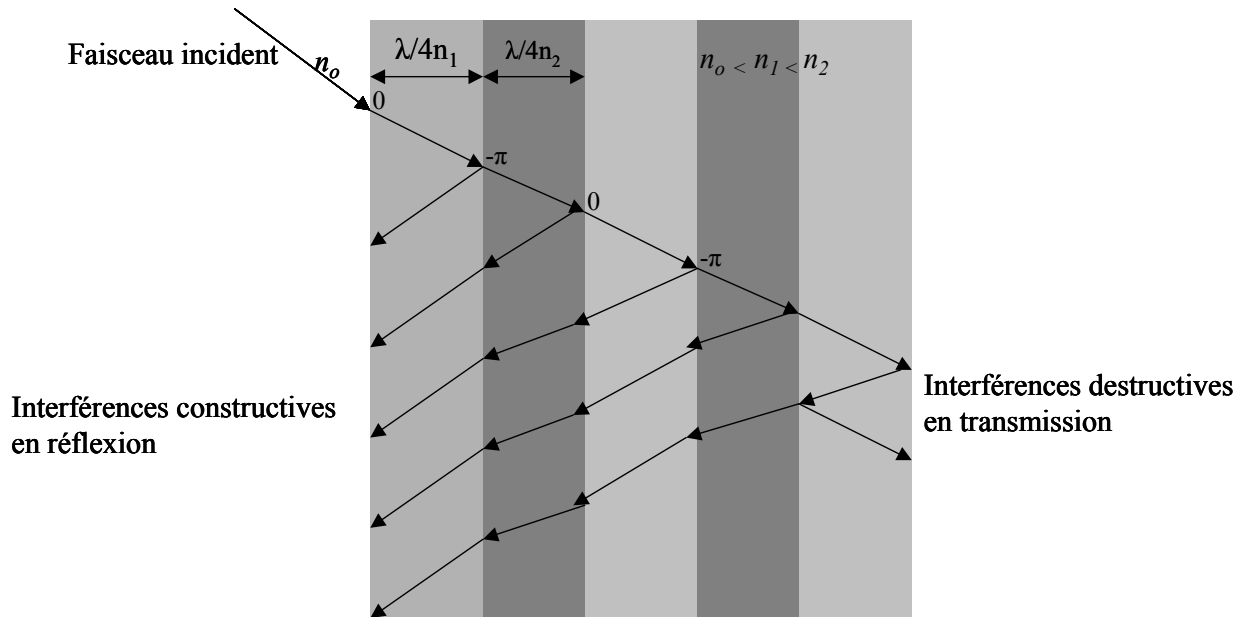
**Fig.1-3** : Schéma d'un laser à cavité verticale émettant par la surface(VCSEL) à pompage électrique

### 1.4.1 Les miroirs de Bragg

Les miroirs de Bragg utilisés dans les VCSELs sont en général des empilements de couches minces réalisant une alternance de haut ( $n_1$ ) et bas indices ( $n_2$ ) avec des épaisseurs optiques égales au quart de la longueur d'onde de fonctionnement. Il ne s'agit pas ici de faire une étude complète détaillée de ces structures car leur théorie est bien connue et peut être facilement trouvée dans la littérature [1] [2]. Cependant nous allons en rappeler le fonctionnement.

L'obtention de composants VCSELs performants nécessite la réalisation de miroir d'excellente qualité pour pouvoir compenser le faible gain dans la cavité.

Le principe de base du miroir de Bragg consiste en des interférences constructives entre les réflexions successives aux différentes interfaces des couches constituant le miroir. Ce phénomène conduit à une réflectivité de l'ordre de 99,99% dans une zone autour de la longueur d'onde du Bragg. Ce domaine de haute réflectivité qui est comme une bande interdite pour la lumière est appelée « stop-band ».



**Fig.1-4 :** Schéma de fonctionnement d'un miroir de Bragg

Le pouvoir réflecteur à une interface dans le cas d'une incidence normale est donnée par :

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1.3)$$

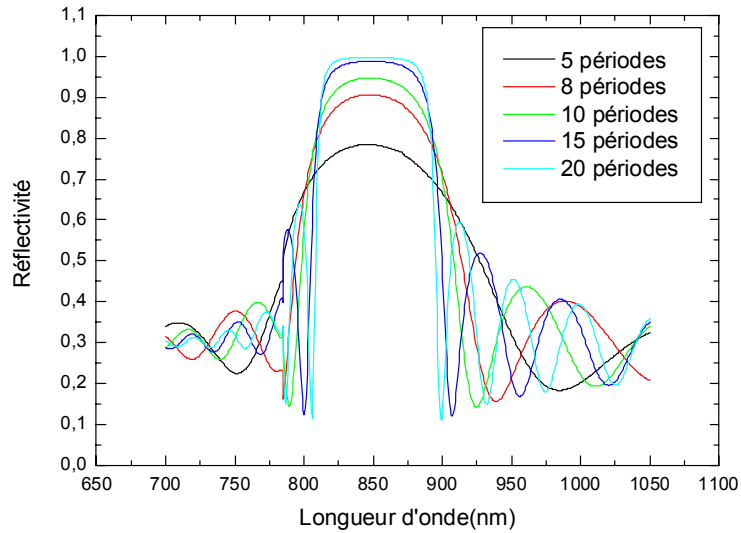
Les caractéristiques du miroir de Bragg sont déterminées d'une part par le contraste d'indice  $\Delta n = n_1 - n_2$  et d'autre part par le nombre de périodes de l'empilement.

La réflectivité maximum correspondant à la longueur d'onde du miroir pour un nombre  $N$  de périodes s'exprime par [2] :

$$R_{\max} = \left( \frac{1 - \frac{n_s}{n_0} \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{1 + \frac{n_s}{n_0} \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right)^2 \quad (1.4)$$

Où  $n_s$  et  $n_0$  sont respectivement les indices de réfraction du substrat et du milieu incident.

La réflectivité sera d'autant plus grande que le nombre de périodes et le contraste d'indices seront élevés, comme le montre la fig.1-5.



**Fig.1-5** : Réflectivité simulée d'un miroir de Bragg  $\text{Ga}_{0.88}\text{Al}_{0.12}\text{As}/\text{Ga}_{0.10}\text{Al}_{0.90}\text{As}$  sur substrat GaAs pour différents nombres de périodes

Cependant un grand nombre de périodes signifie non seulement une durée de la croissance par épitaxie plus longue et une résistance série du miroir plus élevée pour un composant pompé électriquement. De plus, le formalisme ci-dessus concerne les miroirs de Bragg constitués de matériaux non absorbants. Même si les matériaux utilisés sont choisis transparents à la longueur d'onde d'opération du laser visé, en réalité, il y aura toujours des pertes optiques dues à l'absorption résiduelle des matériaux auxquelles se rajouteront les pertes par diffusion par les défauts d'interfaces.  $R_{\max}$  sera donc plus faible que sa valeur théorique, et ce d'autant plus que le nombre de couches de la multicouche sera grand.

Aussi il sera préférable de choisir des matériaux présentant un fort contraste d'indices. Cela permettra en effet d'obtenir une plus grande réflectivité pour un nombre de périodes donné, avec une « stop-band » plus étendue comme le montre l'expression de la largeur à mi-hauteur de celle-ci [2] :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (1.5)$$

Ce choix sera préféré d'autant plus que les pertes dans un miroir de Bragg sont également dues à un paramètre appelé profondeur de pénétration  $L_p$  qui est égal à la dérivée de la phase

$\phi$  du miroir par rapport au vecteur d'onde  $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$  et formalisé comme suit [2] :

$$L_p = \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial k} = \frac{\lambda^2}{4\pi n} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} \quad (1.6)$$

Avec  $\frac{\partial \phi}{\partial \lambda}$  la variation de phase, qui dépend du contraste d'indice et a pour expression [1] :

$$\frac{\partial \phi}{\partial \lambda} = \pi \frac{n - \lambda_0}{\lambda_0 \Delta n} \frac{dn}{d\lambda} \quad (1.7)$$

Où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de fonctionnement du Bragg.

La nature multicouche du miroir entraîne une pénétration de l'énergie en son sein et un délai à la réflexion qui s'ajoute à la durée de l'aller-retour dans la cavité [3].

Le phénomène de diffraction est dû à cette pénétration de l'onde optique. Bien qu'étant négligeable pour des structures planes infinies, ceci peut considérablement diminuer la réflectivité du VCSEL compte tenu des petites dimensions de celui-ci.

En résumé on peut dire qu'un fort contraste d'indice permet d'obtenir une très grande réflectivité avec une large « stop-band », de réduire la variation de phase donc la profondeur de pénétration de l'onde dans le miroir et les pertes par diffraction.

## 1.4.2 Matériaux utilisés

Les avancées de la technologie VCSEL sont en grande partie dues aux progrès réalisés dans le domaine des techniques et systèmes de croissance par épitaxie (MBE, MOVPE, CBE...).

Les matériaux utilisés, par ces différentes techniques, pour la croissance des miroirs de Bragg doivent avoir un très bon accord de leurs paramètres de maille (cf. fig.1-6), pour éviter les contraintes dans la structure, qui est épaisse (>2.5µm pour les miroirs GaAs-AlAs), un fort contraste d'indice et être transparents à la longueur d'onde d'émission du composant. Ceux principalement utilisés sont entre autres GaAs/GaAlAs, InP/InGaAsP, AlGaInAs/AlInAs, AlGaAsSb/AlAsSb.

Le système le plus usuel reste le GaAs/GaAlAs en raison du bénéfice dû à la grande différence d'indice entre le GaAs (n=3.5) et l'AlAs (n=3) qui autorise un moins grand nombre de périodes pour l'obtention de la réflectivité recherchée (99% pour 20 à 30 paires de couches). Du fait de son bon accord de maille entre le GaAs et l'AlAs, il permet la réalisation de miroirs de Bragg de bonne qualité aux longueurs d'onde du proche infra-rouge (850nm-980nm) avec une très grande reproductibilité.

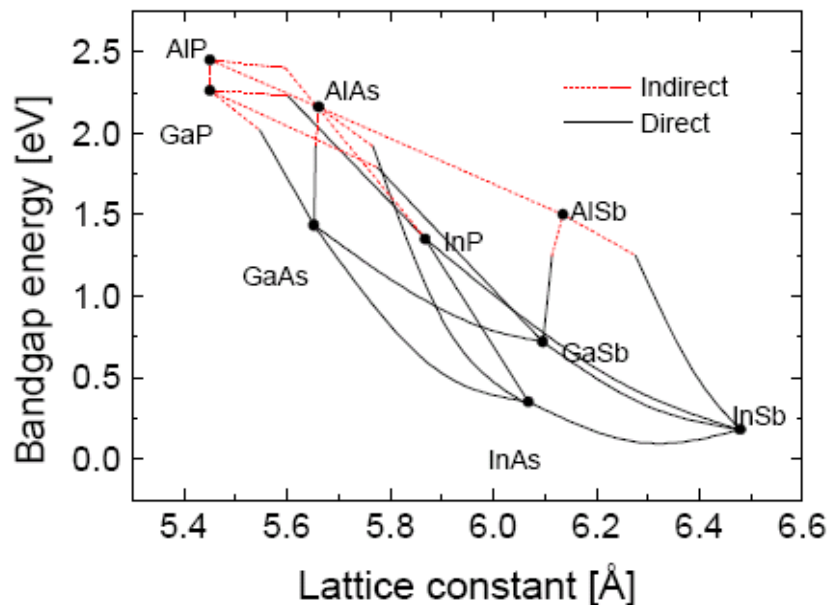
Quant à l'InP/InGaAsP, utilisé pour les longueurs d'ondes télécoms 1.3 $\mu\text{m}$  – 1.55 $\mu\text{m}$ , même s'il a permis depuis les années 90 d'obtenir des miroirs de haute réflectivité [4], il souffre cependant de son faible contraste d'indice entre son duo de matériaux et de sa mauvaise conductivité thermique (0.043  $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  contre 0.22  $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour le GaAlAs avec 67%Al par exemple [5]).

Le problème du contraste d'indice se pose également avec les systèmes AlGaInAs/InP et AlGaInAs/AlInAs qui sont tout de même assez largement utilisés et ont permis de belles démonstrations. [6][7]

Les matériaux AlGaAsSb/AlAsSb permettent aussi de réaliser des miroirs de Bragg pour les longueurs d'ondes télécoms [8] [9] et pour l'analyse de gaz avec toutefois des difficultés souvent liées à la rugosité au niveau des interfaces.

Par ailleurs, plusieurs autres couples comme le GaAs/Oxyde d'AlGaAs( $\text{AlOx}$ ) [10] ou encore des diélectriques ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnSe}/\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnSe}/\text{MgF}_2$  [11][12][13]) ont été exploités pour leur grand contraste d'indice.

Nos études, quant à elles, ont porté sur des structures réalisées avec le système GaAs/AlGaAs.



**Fig.1-6** : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille de quelques matériaux III-V. Sont représentés respectivement en trait plein et en pointillé, les alliages à transition directe et indirecte.

### 1.4.3 La Zone active :

La condition sine qua non de l'émission laser est le placement dans la cavité d'une source de gain optique ou zone active.

Dans les VCSELs, cette source de gain est souvent constituée d'un multiple puits quantique placé au centre de la cavité dans le but de bénéficier du maximum de gain [14].

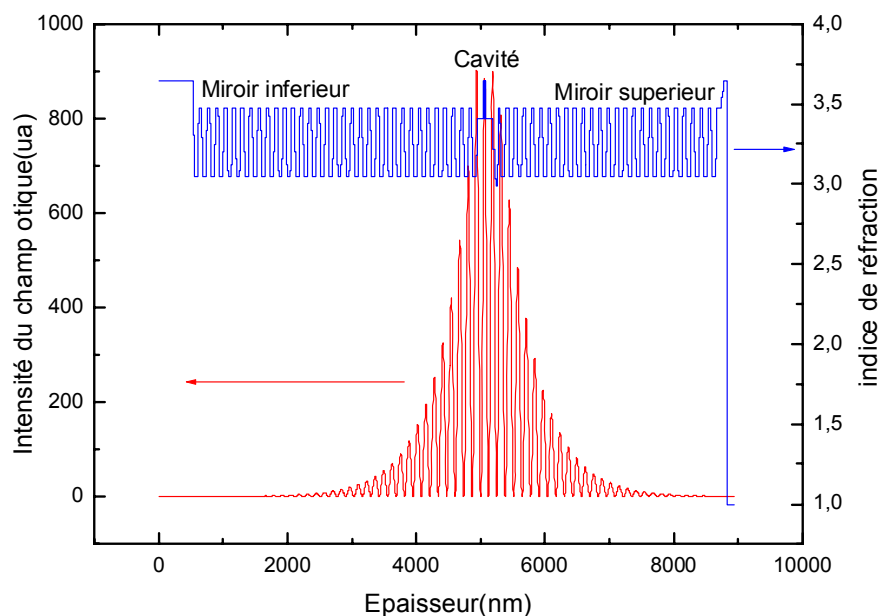
Le choix du matériau constituant la zone active va déterminer la longueur d'onde d'émission du composant comme le montre la fig.1-6.

Au sein du laboratoire nous utilisons essentiellement des puits quantiques GaAs/AlGaAs pour une émission à 850nm.

Toutefois, il faut noter qu'il est aussi possible de réaliser cette région avec du matériau massif mais l'emploi d'un puits quantique permet de favoriser le recouvrement entre la zone d'accumulation des porteurs et la zone de gain et, surtout, de tirer parti de leur forte efficacité d'émission ( finesse et intensité), due à la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques des bandes de conduction et de valence.

Dans une structure VCSEL, la composante électrique du champ optique présente un maximum situé au centre de la cavité (cf. fig.1-7). C'est donc à cet endroit qu'il faut placer la source de gain pour avoir un recouvrement optimal entre le champ optique et le milieu actif. Cet exercice est encore plus efficace dans le cas d'utilisation de puits quantiques.

L'épitaxie de cette zone demande une optimisation pour l'obtention de puits quantiques avec de bonnes caractéristiques de photoluminescence et émettant à la longueur d'onde escomptée.



**Fig.1-7** : Distribution du champ optique et des indices de réfraction dans une structure VCSEL à cavité d'épaisseur optique d'une longueur d'onde

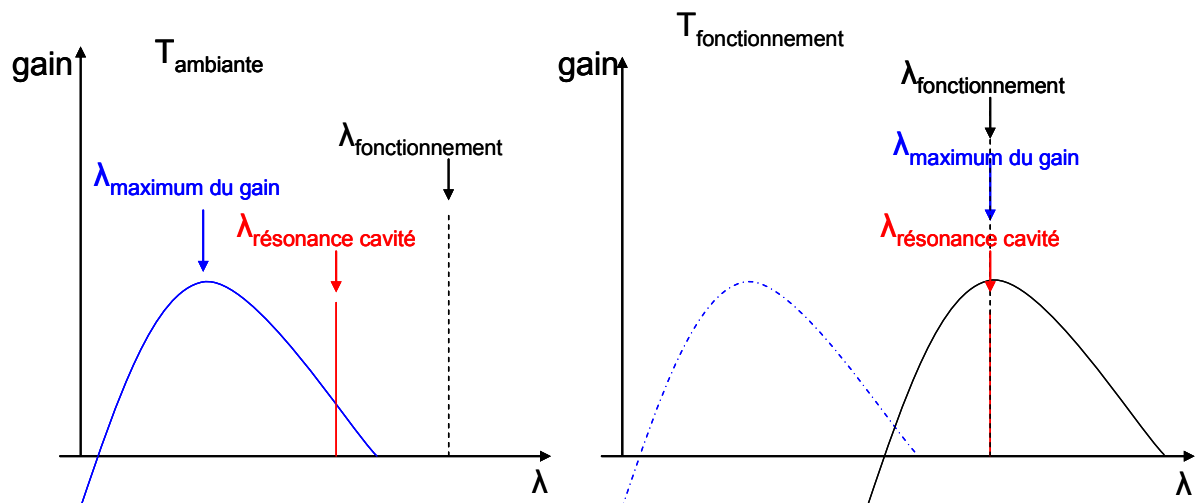
Pour obtenir l'effet laser dans un VCSEL il est donc indispensable que le maximum du gain soit très proche du pic de résonance de la cavité. Mais pendant son fonctionnement, le

composant connaît une augmentation de sa température qui influe directement sur les deux paramètres précités (cf. fig. 1-8).

En effet, on assiste à un décalage du pic de résonance vers les grandes longueurs d'onde, dû à la variation thermique des indices de réfraction [15] et, au second ordre, à la modification des épaisseurs par dilatation des couches. Ce décalage vaut environ 0.08nm/K.

La courbe de gain, dans une plus grande mesure, est aussi décalée dans le même sens sous l'effet des variations de l'énergie de bande interdite en fonction de la température [16][17]. La valeur de ce décalage est de l'ordre de 0.4nm/K.

Dès lors il apparaît clairement que pour obtenir une émission laser à une longueur d'onde donnée on doit réaliser l'épitaxie de telle sorte qu'à température ambiante le pic de résonance soit en deçà de cette longueur d'onde et au-delà du maximum de la courbe de gain (longueur d'onde d'émission des puits).



**Fig.1-8** : Schémas des positions relatives du maximum de gain et du pic de résonance de la cavité à la température ambiante et à celle de fonctionnement du laser

Comme nous le verrons au chapitre 2, la réalisation de nos structures VCSELs assez complexes a nécessité un travail d'optimisation de la croissance de leurs zones actives.

#### 1.4.4 Problématique de la réalisation des VCSELs par Epitaxie

L'épitaxie est la technique de réalisation de la structure des VCSELs. Il en existe plusieurs variantes et celle dont disposons au laboratoire et que nous avons utilisée pour réaliser nos différentes structures est l'épitaxie par jets moléculaires, MBE (acronyme de *molecular beam epitaxy*). Une étude détaillée en sera fournie par la suite.

La croissance par épitaxie des VCSELs est très délicate car elle exige un contrôle très précis des épaisseurs des couches.

Plusieurs éléments peuvent influencer sur la vitesse de croissance d'une couche et donc entraîner une erreur sur son épaisseur.

Parmi eux on peut citer la variation du profil d'émission des cellules du bâti de croissance en fonction de leur niveau de remplissage, les transitoires des flux à l'ouverture des cellules mais aussi suite aux modifications de leurs températures ou encore la dérive des cellules dans le temps pendant les croissances de longues durées.

A ceux-là, on peut ajouter les variations de la température du substrat au cours de l'épitaxie et les problèmes mécaniques comme le blocage du cache d'une cellule.

Dès lors on comprend aisément que pour élaborer des VCSELs dans des conditions optimales, il est indispensable de disposer d'un système d'épitaxie stable et reproductible, ou alors de disposer d'outils de diagnostic in situ.

Au cours de la croissance des VCSELs l'étape de la réalisation de la zone active est très critique car elle est déterminante pour les performances du composant final. Cette zone active composée de plusieurs puits quantiques va entre autres déterminer la longueur d'onde d'émission du laser.

Donc un choix convenable de la température de croissance de cette région du VCSEL s'avère nécessaire d'autant plus si on se place au-delà de la température d'évaporation congruente, où la désorption des espèces est importante ; en particulier celle des espèces III (Ga) affectera la vitesse de croissance qui sera réduite de façon notable. Une partie des flux incidents compense les espèces désorbées. Pour ces températures élevées, la désorption des espèces V étant plus importante que celle des espèces III, il est donc indispensable de choisir de manière adéquate le rapport de flux V/III pour élaborer un matériau III-V stœchiométrique. L'épitaxie des VCSELs devient d'autant plus complexe qu'il apparaît de nouvelles structures telles que le BIVCSEL [41] avec deux cavités ou l'OPO [42] constitué de trois cavités couplées via deux miroirs de Bragg intermédiaires, le tout placé entre deux miroirs de Bragg.

Par ailleurs, les applications de démonstration de manipulations de solitons de cavité avec des VCSELs pompés optiquement requièrent des structures très sophistiquées avec des cavités spécifiques et des miroirs de Bragg aperiodiques dont les dimensions sont le résultat de calculs d'optimisation du pompage optique [18]. Compte tenu de l'application visée, ces types de structures, dont une a fait l'objet d'une partie de nos travaux, nécessitent aussi une très grande homogénéité (meilleure que 1%) sur des échantillons de deux ou trois pouces.

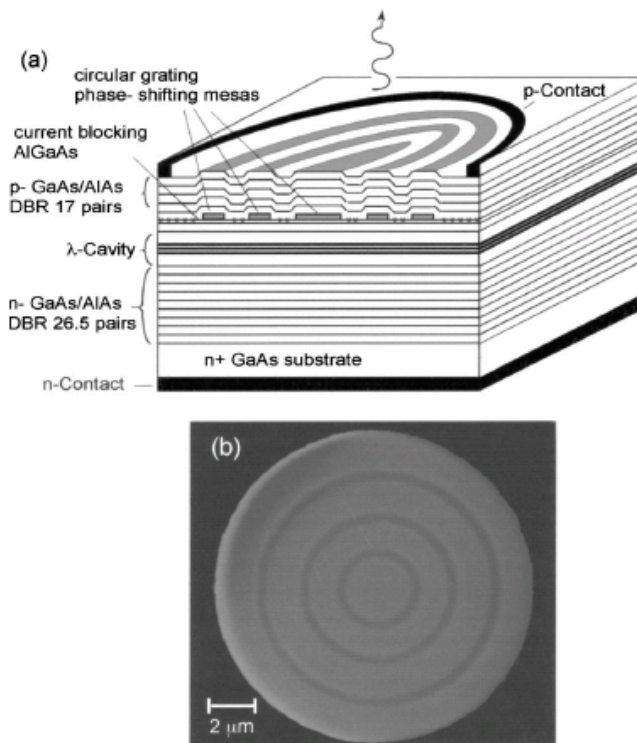
Cependant, comme nous l'expliquerons plus loin au chapitre II, une grosse problématique au cours de nos travaux a été pour nous que notre système d'épitaxie du fait même de sa conception ne garantit pas l'uniformité de la croissance des structures. Nous verrons que la



solution dont nous disposons pour remédier à ce défaut rend les vitesses de croissance également très difficiles à ajuster.

La recherche de cette uniformité parfaite a été un travail systématique que nous avons dû réaliser tout au long de nos différentes études.

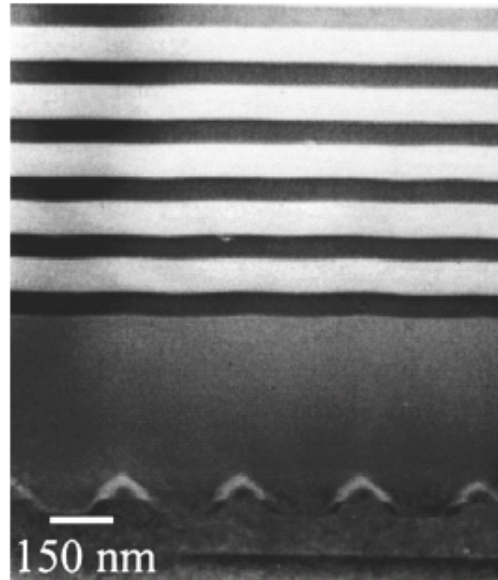
Par ailleurs les travaux de recherche visant toujours à améliorer le composant impliquent de la mise en œuvre de nouveaux procédés en matière d'épitaxie. C'est par exemple le cas de la reprise d'épitaxie. Pour cette technique nous citerons à titre d'exemple les travaux de D. Gazula [19] qui réalise un VCSEL dans lequel il place au dessus de la cavité un réseau gravé obtenu par lithographie électronique et sur lequel il fait croître par reprise d'épitaxie le miroir supérieur (fig.1-9). Ce qui permet un contrôle de l'injection électrique par blocage sélectif entre les hétéro-interfaces mais aussi des modes optiques par modification de phase et donc une amélioration des caractéristiques du composant.



**Fig.1-9** : VCSEL avec des réseaux circulaires enterrés permettant un confinement induit par des modifications des phases (réalisation par reprise d'épitaxie). [19]

La maîtrise de cette technique de reprise d'épitaxie permet d'atteindre un très grand niveau d'intégration des composants sur un même substrat comme l'illustre bien la publication de l'équipe de G.W. Pickrell [20] qui rapporte l'intégration de réseaux de diffraction submicroniques dans une structure verticale (cf. fig.1-10). Ce qui permet l'intégration monolithique de composants comme les VCSELs, les détecteurs à cavité résonnante avec des guides d'onde pour réaliser des systèmes optiques compacts. La technique de confinement

par oxydation planaire que nous avons mise au point dans le groupe et dont nous nous fournirons une étude au chapitre 4, combinée au procédé de reprise d'épitaxie permettra la réalisation de composants innovants.



**Fig.1-10** : Image MEB d'une reprise d'épitaxie d'un miroir de Bragg  
Sur un réseau de diffraction submicronique [20]

#### **1.4.5 Méthodes de confinement**

Dans la technologie VCSEL, le confinement latéral est une étape très importante car elle permet de confiner à la fois les porteurs et les photons pour faciliter le déclenchement de l'effet laser. C'est donc un confinement électrique et optique permettant la réduction du courant de seuil du composant.

Ce confinement est en général réalisé selon trois techniques différentes qui consistent respectivement en l'implantation ionique, la gravure d'une méso et l'utilisation d'un diaphragme d'oxyde enterré (cf. fig.1-11).

La première méthode utilisée a consisté à créer des défauts cristallins localisés par implantation ionique [21] pour réaliser une zone amorphe isolante. Les lignes de courant sont ainsi confinées dans la zone non implantée. Cette technique, bien que réalisant un confinement par guidage par le gain, a pour inconvénients les pertes optiques par diffraction dues aux défauts créés et l'absence de confinement optique.

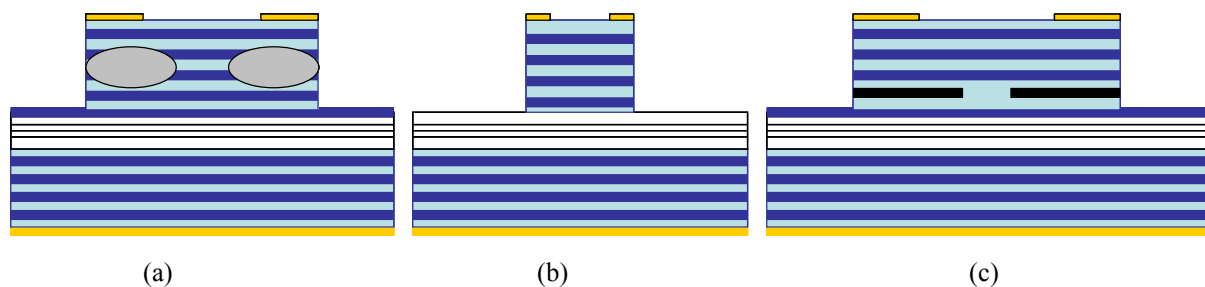
Une autre manière simple d'obtenir un confinement latéral est la gravure d'une méso [22] au niveau du miroir supérieur du VCSEL. On obtient ainsi un confinement par l'indice, mais ce

procédé souffre du problème de trop grandes pertes électriques sur les flancs de gravure, de pertes optiques sous la métallisation annulaire du haut de la méssa et de la mauvaise dissipation thermique.

L'utilisation d'un diaphragme d'oxyde enterré [23] qui est la technique de confinement la plus utilisée aujourd'hui, est un procédé qui a révolutionné la technologie VCSEL. Elle a permis une amélioration significative des performances des composants par la diminution du courant de seuil et des pertes optiques.

En effet il s'agit de réaliser un diaphragme d'oxyde par une oxydation thermique humide latérale partielle d'une ou plusieurs couches des miroirs de Bragg très riches en aluminium.

Le diaphragme obtenu permet un confinement électro-optique car l'oxyde d'AlGaAs ( $AlOx$ ) est à la fois un isolant électrique et un matériau de très bas indice (1,6) par rapport à ceux utilisés dans le VCSEL (3-3,5).



**Fig.1-11** : Différentes techniques de confinement, (a) implantation de protons, (b) gravure de méssa, (c) diaphragme enterré d'oxyde d'aluminium ( $AlOx$ )

#### 1.4.5.1 Problématique de l'oxydation thermique humide :

Comme nous l'avons expliqué précédemment, pour les composants optoélectroniques comme les VCSELs le confinement électrique et optique est d'une importance capitale. La technique aujourd'hui la plus utilisée pour le réaliser est celle de l'oxydation thermique humide de couches riches en Aluminium [24].

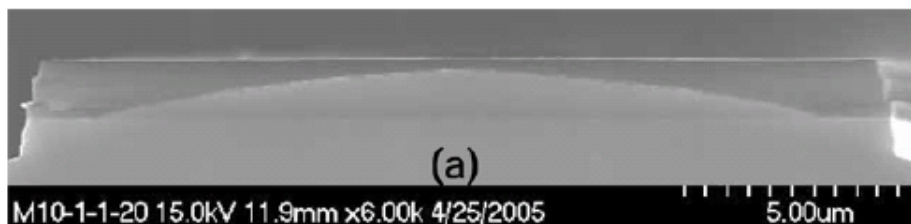
L'introduction de cette technique dans le procédé de fabrication des VCSELs a révolutionné la recherche dans ce domaine en apportant des améliorations significatives aux performances du composant et facilitant ainsi sa commercialisation.

L'oxydation thermique humide a permis d'obtenir d'autres résultats remarquables comme le rapporte l'équipe de Andrea Fiore [25] par une démonstration de confinement par oxydation d'une boîte quantique unique dans une structure LED émettant à  $1,3\mu m$  qui est une avancée majeure pour la réalisation de sources à photon unique pour les communications quantiques.

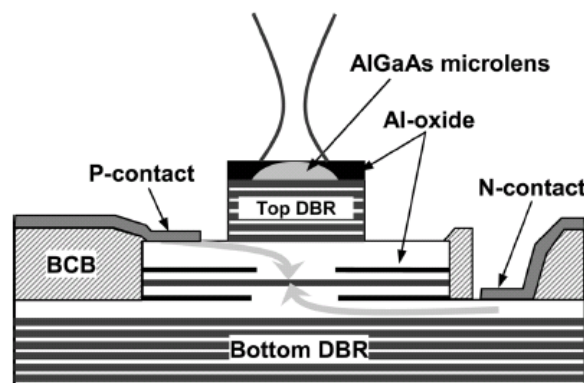
Le confinement par diaphragme d'oxyde a récemment permis à Andrew J. Shields et son équipe de réaliser une source à photon unique avec une valeur de rendement, sous pompage électrique, jamais rapportée dans la littérature (14%) [26].

Il n'est nul doute que la réalisation de ce type de structures demande une maîtrise parfaite de l'oxydation.

Par ailleurs, même si l'oxydation thermique humide ne cesse de permettre de grandes avancées à travers le confinement électro-optique, son domaine d'utilisation n'est pour autant par réduit à cette seule application. Pour étayer ceci, nous citerons comme exemple la fabrication par l'équipe du professeur Yong Tag Lee d'une microlentille [27] par oxydation sélective humide de couches d'AlGaAs avec des gradients de concentration en aluminium (cf. fig.1-12 et fig.1-13). Cette microlentille avec de bonnes propriétés optiques a été intégrée à un VCSEL à contacts intra cavité par la même équipe [28]. Ainsi à l'aide de la technique de l'oxydation, ces auteurs ont démontré l'intégration monolithique d'un VCSEL et de sa microlentille pour la focalisation du faisceau laser.



**Fig.1-12** : Image MEB d'une microlentille obtenue par oxydation sélective de couches d'AlGaAs [27]



**Fig1.13** : Schéma d'un VCSEL à contacts intra cavité avec sa microlentille intégrée [28]

D'autre part l'oxyde formé possède des caractéristiques optiques intéressantes comme son faible indice de réfraction (1,6) qui permet entre autres la réalisation de structures à fort contraste d'indice (miroirs,...).

Et comme nous le verrons plus loin, une utilisation appropriée de couches oxydées dans un VCSEL permet également d'améliorer la bande passante du composant comme l'a démontré L.A.Coldren [35].

Cependant, l'uniformité et la reproductibilité sont des problèmes inhérents au procédé d'oxydation dont la résolution demande une optimisation poussée et une maîtrise parfaite des paramètres influant sur le processus.

En effet pour une maîtrise fine de l'oxydation il est indispensable de bien réaliser l'étape de désoxydation préalable qui sert à enlever l'oxyde natif pouvant bloquer le mécanisme.

Mais il est également important de maîtriser le déclenchement de l'oxydation, la température, la nature et le flux des gaz utilisés, mais aussi et surtout la propreté du flan de l'échantillon pour une oxydation latérale.

De plus, il est important de pouvoir contrôler l'avancée du front d'oxydation pour réaliser des composants de petits diamètres, comme ceux nécessaires à l'obtention de composants monomode transverse. Comme nous le verrons dans le chapitre3 dédié à ce procédé, pour contrôler ce paramètre de manière efficace, le groupe photonique a mis en place un nouveau four avec un système de contrôle in situ par voie optique pour la visualisation en temps réel de l'oxydation.

Enfin, pour avoir accès à des ingénieries libres et fines des motifs oxydés, la géométrie d'oxydation latérale des couches dédiées à partir des flancs de mesas constitue un frein. Notre équipe a proposé une technique alternative à l'oxydation latérale, proposant une oxydation d'une couche enterrée à partir de la surface, dont nous fournirons une étude approfondie.

## **1.5 Evolutions et applications des VCSELS**

Le problème des interconnexions lié au développement fulgurant de la microélectronique apparaît aujourd'hui comme un défi majeur pour les nouvelles générations technologiques.

Dans ce domaine, les liaisons optiques se présentent de plus en plus comme une alternative sérieuse aux liaisons électriques.

Déjà dans les années 80 Goodman [29] montrait les avantages de l'utilisation de la lumière par rapport à l'électricité pour cette application. Ensuite Miller [30] à la fin des années 90 après plusieurs études parvenait à la même conclusion.

En effet, même si le signal optique est une onde électromagnétique comme le signal électrique, il existe cependant une différence essentielle entre les deux qui réside au niveau de

la fréquence d'oscillation comprise entre  $10^{14}$  Hz et  $10^{15}$  Hz pour le premier et autour de  $10^{11}$  Hz pour le second.

Cette différence entraîne de facto des avantages certains pour l'optique comme une bande passante plus large et la possibilité d'utiliser plusieurs longueurs d'onde sur un même canal.

Aussi la faible longueur d'onde des signaux optiques (500nm-2 $\mu$ m contre 3cm pour l'électrique) font qu'ils sont moins sensibles au phénomène de diaphonie.

A ces avantages, on peut ajouter la réduction de la consommation électrique par l'absence d'effet Joule et la non génération de bruit de fonctionnement.

Ce sont pour ces raisons que les communications électriques ont cédé la place aux communications optiques pour les longues distances.

De nos jours, avec la montée en fréquence des processeurs dans les objets que nous utilisons tous les jours, le remplacement des liaisons électriques par celles optiques devient de plus en plus intéressant.

Dans cette compétition optique-électrique, l'obtention de sources optiques performantes s'avère nécessaire. Et dans ce domaine, les lasers à émission par la surface (VCSELs) apparaissent comme des candidats idéaux pour des applications dans les réseaux locaux et les interconnexions optiques.

En effet, leurs petites dimensions (compacité) avec une géométrie verticale, une faible consommation d'énergie, un faisceau circulaire, et la fabrication en matrices 2D combinées au faible coût de production justifie entre autres le grand intérêt porté aux VCSELs pour ces applications. Dans les systèmes d'interconnexions optiques, on emploie des fibres optiques pour acheminer le signal optique. Mais la difficulté inhérente à l'utilisation de ces fibres est celle de la réalisation des communications optiques parallèles entre différents éléments. En effet, l'alignement entre fibres, réseaux linéaires de lasers et détecteurs est très délicat.

Grâce à la géométrie des VCSELs et à la possibilité de réalisation de matrices bidimensionnelles, il est possible d'envisager les communications optiques parallèles entre processeurs de façon plus aisée.

L'utilisation de barrettes de VCSELs à 850nm associées à des rubans de fibres multimodes répond parfaitement aux attentes de communications de courtes distances avec des coûts plus faibles que ceux des liaisons à longues distances opérant à 1,3 et 1,5 $\mu$ m utilisant des fibres monomodes et des diodes laser puissantes.

Pour ces applications de communications optiques, la bande passante du composant est un paramètre clé dont l'optimisation fait l'objet de nombreux travaux dans les laboratoires de recherche. La bande passante d'une fibre multimode de courte longueur peut varier d'une façon importante en fonction du profil spatial d'intensité du VCSEL couplé dans la fibre [31]. La bande passante du VCSEL, quant à elle, est déterminée par ses propriétés intrinsèques mais aussi et surtout par les phénomènes parasites liés à sa structure et à son fonctionnement.

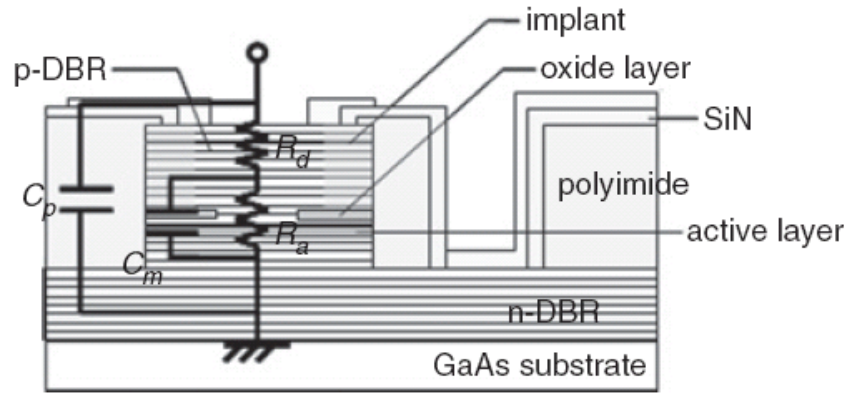
Dans le but de réduire ces parasites et d'augmenter ainsi leur bande passante, plusieurs méthodes ont été proposées. L'implantation de protons est la plus utilisée pour éliminer les capacités de jonction et les capacités parasites dues à l'ouverture d'oxyde.

Les plus larges bandes passantes obtenues avec cette technique ont été rapportées par les équipes de N. Suzuki [32 ] (cf. fig.1-14) et de K.L. Lear [33 ] avec respectivement 21,5GHz et 20GHz.

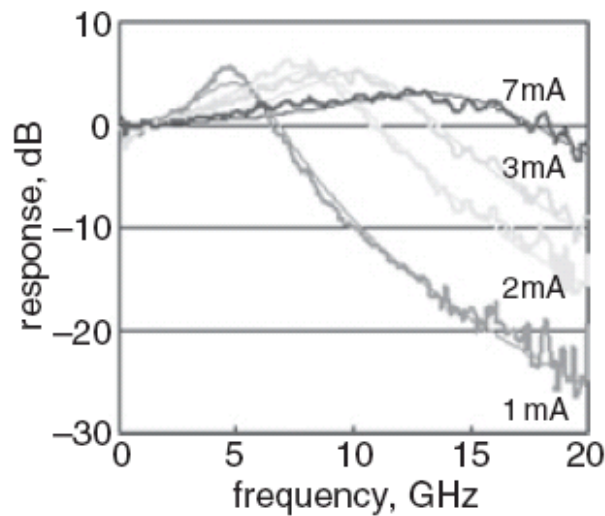
En effet, N. Suzuki et al montrent que la bande passante du composant est limitée par les phénomènes d'échauffement pendant son fonctionnement. En procédant à des mesures de résistances thermiques pour deux tailles de mesas différentes (20 $\mu$ m et 33 $\mu$ m) en fonction de l'ouverture d'oxyde, ils montrent que la résistance thermique du composant diminue lorsqu'on augmente la taille de la mesa ; donc la solution la plus simple pour améliorer la bande passante serait d'augmenter la taille de la mesa mais cela implique également une augmentation des capacités parasites.

Toutefois en tenant compte de ces problématiques et en implantant tout autour d'une zone de 14 $\mu$ m de diamètre sur la mesa de 33 $\mu$ m, ces auteurs ont réussi à obtenir une modulation de bande passante de 20GHz à 7mA avec un VCSEL émettant à 1,1  $\mu$ m.

Même si ces résultats constituent des records en matière de bandes passantes de VCSELs, la technique d'implantation ionique utilisée rend plus complexe le procédé de fabrication du composant. Elle demande l'utilisation de niveaux de masque supplémentaires avec de grandes épaisseurs pour pouvoir bloquer la pénétration des protons de haute énergie dans les zones à ne pas planter. Des études ont par exemple montré qu'il faut 6 $\mu$ m de résine pour bloquer des protons ayant une énergie de 300keV pour une profondeur de 2,5 $\mu$ m dans du Ga<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>As. [34 ]



(a)

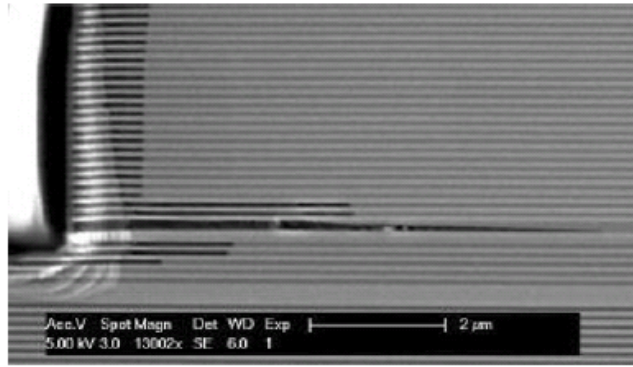


(b)

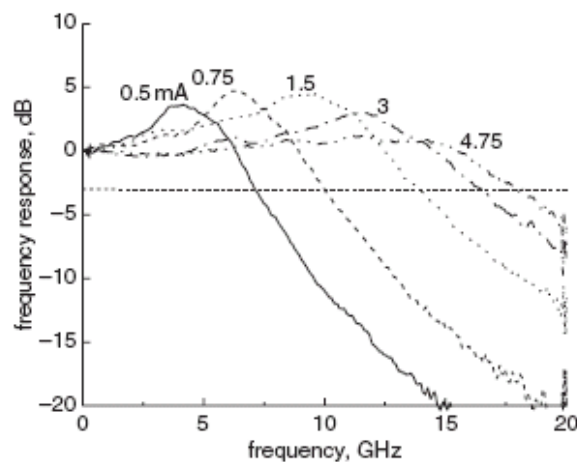
**Fig.1-14 :** (a) Vue en coupe de la structure d'un VCSEL à diaphragme d'oxyde implanté superposée à son schéma équivalent  
 (b) Réponse fréquentielle (modulation petits signaux) du composant [32]

Pour éviter les problèmes liés à la technique de l'implantation de protons, l'équipe de L.A.Coldren a proposé une méthode basée sur l'oxydation de couches riches en aluminium dans les deux premières périodes du miroir supérieur. Ces couches placées juste au-dessus de l' $\text{AlOx}$  permettent par la mise en série de plusieurs capacités de diminuer la capacité totale équivalente [35] (cf. fig.1-15). Ils rapportent avoir obtenu avec cette technique une bande passante de 17,9GHz à 4,75mA avec un VCSEL émettant à 980nm. Ce qui est un excellent résultat pour un composant non implanté avec l'avantage de ne rien changer au procédé de fabrication habituel; toutes les oxydations étant réalisées en une seule fois.





(a)



(b)

**Fig.1-15 :** (a) Image MEB de la coupe d'un VCSEL à diaphragme d'oxyde avec d'autres couches d'oxydation enterrées.  
 (b) Réponse fréquentielle (modulation petits signaux) du composant [ 35]

Tous ces travaux remarquables font du VCSEL une source presque idéale pour les communications optiques.

Cependant même si les interconnexions restent le domaine historique d'utilisation du VCSEL, aujourd'hui ce composant connaît une très grande diversification de son champ d'application.

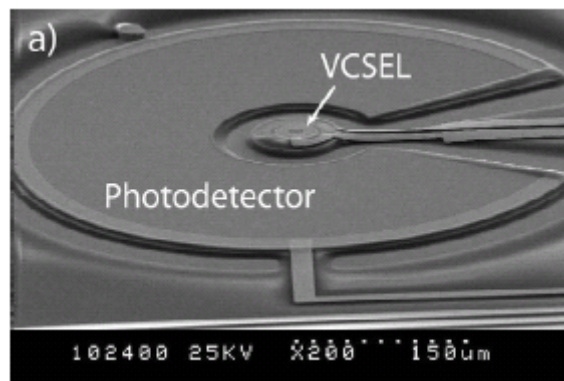
Une diversification qui implique une adaptation de ces caractéristiques.

Des applications de type capteurs se développent de plus en plus. Là encore le composant VCSEL s'impose comme source optique grâce à sa faible consommation, la bonne qualité de son faisceau de faible divergence, la facilité de son montage en boîtier ou encore son caractère monomode longitudinal.

L'utilisation du VCSEL pour des applications capteurs exige aussi que le composant soit monomode transverse ; d'où la nécessité de la maîtrise du confinement latéral réalisé par oxydation d'une couche d'AlGaAs du miroir supérieur.

Pour obtenir un VCSEL performant adapté à ces applications, la maîtrise et la compréhension des mécanismes de l'oxydation thermique humide de l'AlGaAs, étape clé de la fabrication, s'avèrent indispensables. Une partie de nos travaux a été consacrée à cette étude comme nous le verrons au chapitre 3.

Dans le domaine des capteurs optiques, en 2003, Evan Trush et al ont proposé une architecture d'un biocapteur à base de VCSEL pour la détection de fluorescence dans le proche infrarouge [36] à des fins d'analyses biologiques. L'intérêt de cette structure réside dans le fait qu'elle est réalisée de façon monolithique en intégrant le VCSEL et le photodétecteur sur le même substrat de GaAs( cf. fig.1-16). Dans ces travaux, tout en montrant l'impact de l'émission spontanée du VCSEL sur le photodétecteur qui diminue la sensibilité du capteur, les auteurs proposent une solution pour y remédier. Il s'agit d'utilisation de couches métalliques sur les flancs du photodétecteur pour isoler celui-ci de l'émission stimulée sur les côtés du VCSEL.



**Fig.1-16** : Image MEB d'un biocapteur avec le VCSEL placé au centre du photodétecteur. [36]

Notre groupe s'est également illustré dans ce domaine en exploitant l'émission spontanée latérale pour exciter le photodétecteur. L'application recherchée était l'asservissement de la puissance optique de l'émetteur [37].

Par ailleurs, la détection de gaz est un domaine qui connaît également l'utilisation de plus en plus importante du laser à cavité verticale comme l'illustre l'article de Hans P. Zappe *et al* [38] qui rapportent une très belle expérience de détermination de concentration d'oxygène dans l'air avec une résolution de 0.2% à l'aide d'un VCSEL émettant autour de 763nm, dont on fait varier la longueur d'onde d'émission en jouant sur le courant de polarisation.

Toujours dans le domaine des capteurs à base de VCSEL, John. R. Tucker *et al*, dans un papier publié en 2006 dans la revue IEEE, [39] présentent un système de mesure de débit

d'un liquide qui utilise la variation du potentiel de jonction d'un VCSEL due à la réinjection du faisceau optique, émis par celui-ci, à la suite de la réflexion sur la surface à analyser.

En effet la réinjection a lieu lorsque le faisceau émis par le laser est réfléchi vers celui-ci pour créer des interférences dans la cavité.

Du fait de la cohérence du signal laser les interférences avec le faisceau réfléchi ont lieu dans la cavité de façon déterministe en fonction du déphasage introduit par le temps d'aller-retour de la lumière réfléchie.

Ce phénomène de réinjection a pour conséquence une modulation de la puissance de sortie du laser et une variation de son potentiel de jonction.

La fréquence du faisceau réfléchi dépend de la vitesse du liquide contenu dans le milieu incident.

Ce système permet d'éviter tout problème de diaphonie par la seule utilisation d'un VCSEL mais requiert un composant monomode. Ce qui encore une fois nous ramène à la nécessité d'une parfaite maîtrise de la technique de confinement optique par oxydation thermique humide dont l'analyse et l'optimisation ont constitué une part importante de nos travaux.

Par ailleurs, Tucker rapporte tout de même un rapport signal sur bruit plus faible que dans le cas d'une détection par photodiode. Et les variations du potentiel de jonction très faibles sont de l'ordre de quelques microvolts.

Ce dispositif, intéressant pour des applications biomédicales pourrait être amélioré par une détection latérale avec une photodiode intégrée sur le même substrat que le VCSEL et vers laquelle on dévierait une partie du signal du laser avec un miroir incliné intégré au composant et obtenu par oxydation. Cette idée sur laquelle nous avons travaillé fera l'objet d'une étude détaillée par la suite.

On continue de voir de nouvelles applications plus prospectives des VCSELS comme la manipulation de solitons de cavité pour la réalisation de fonctions optiques non linéaires [40]. Cette dernière application dans le cas des composants pompés optiquement demande la réalisation de structures lasers très complexes pour une optimisation de l'efficacité de pompage optique. Ce qui nécessite une très grande maîtrise de la croissance par épitaxie, à laquelle un chapitre de ce manuscrit est consacré.

La manipulation de solitons de cavité, du fait de la taille de ceux-ci (10-20 $\mu\text{m}$ ), demande également des VCSELS de grands diamètres (100 $\mu\text{m}$ , 200 $\mu\text{m}$ ) pompés électriquement. Cela entraîne le problème de l'uniformisation de l'injection électrique dans les composants auquel la technique d'oxydation planaire (PAIOx), que nous avons mise au point et dont nous parlerons plus en détails dans les prochains paragraphes, pourrait apporter une solution.

Toujours dans les applications prospectives on peut citer les BiVCSELs dont la première démonstration sous pompage électrique en continu a été rapportée par M. Bruner *et al* en 2000 [41].

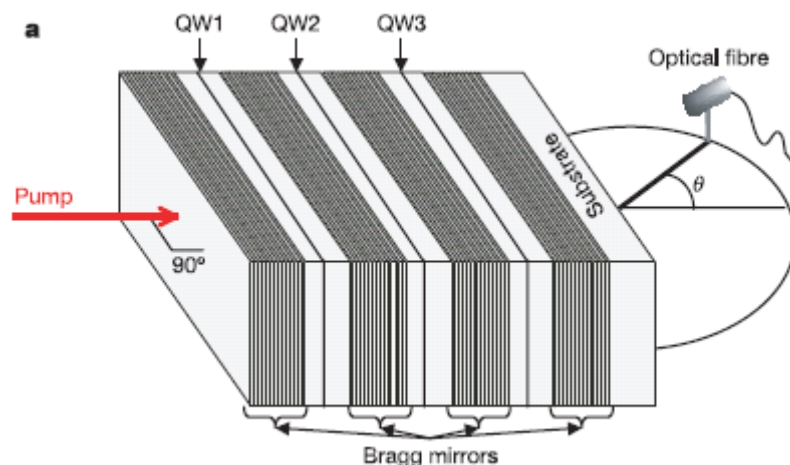
Cette évolution du VCSEL obtenue par l'insertion d'une seconde cavité dans la structure ouvre la voie à la réalisation de nouvelles fonctions optiques.

En effet, une source laser émettant deux faisceaux à deux longueurs différentes est un composant intéressant pour des applications de multiplexage en longueurs d'onde, de génération de fréquence térahertz ou l'interférométrie à deux longueurs d'onde. Et la performance de ces structures dépend également en partie de la maîtrise du confinement électro-optique par oxydation sélective humide.

L'évolution des lasers à cavité verticale continue toujours et donne naissance à de nouveaux types de composants comme la triple microcavité de C. Diederichs *et al* [42] qui démontrent la réalisation monolithique d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) (cf. fig.1-17).

Les OPO qui sont des sources non linéaires permettant de générer un rayonnement cohérent largement accordable. Un photon de pompe avec une fréquence  $\omega_p$  est converti dans un OPO en un photon signal et un photon complémentaire respectivement aux fréquences  $\omega_s$  et  $\omega_i$  telles que  $\omega_s + \omega_i = \omega_p$ . Ces OPO sont très intéressants pour des applications d'optique quantique comme la cryptographie quantique [43] ou la génération de nouvelles fréquences dans des domaines spectraux non accessibles aux composants laser existants.

La réalisation de ces types de structures nécessite une très grande maîtrise de l'Épitaxie.



**Fig.1-17** : Schéma d'un oscillateur paramétrique optique réalisé avec une structure verticale type VCSEL à trois cavités. [42]

Par ailleurs, il faut noter que les VCSELs sont aussi utilisés dans d'autres secteurs très variés. Aujourd'hui on les retrouve en matrices dans les imprimantes lasers dont le marché est en pleine expansion. Un produit de ce type a déjà été développé par la marque Xerox [44][45].

Le caractère monomode des lasers à émission par la surface font d'eux des composants idéaux pour des applications de détections de gaz comme l'oxygène à 759nm, l'ammoniac autour de 1.54 $\mu$ m [46] ou encore d'humidité à 795nm [45]

L'horloge atomique dans laquelle les VCSELs sont utilisés comme systèmes d'activation du cesium [47] est aussi un exemple d'application très prometteuse pour les technologies de positionnement géographique comme le GPS ou Galileo.

Par ailleurs le progrès fulgurant des technologies de la télévision à haute définition (HDTV) a mis en évidence la nécessité d'améliorer les sources de lumière utilisées. Dans ce cadre, plusieurs entreprises sont en train d'essayer de substituer aux sources traditionnelles des VCSELs dans le visible [48]. Ceci permettrait d'élargir la gamme de couleurs réalisables de 30% environ [49], d'améliorer la qualité de l'affichage et la durée de vie des produits.

Enfin, ces derniers temps, on assiste à l'émergence des lasers à émission par la surface dans le domaine de l'automobile pour la réalisation de réseaux locaux à l'intérieur des véhicules où les flux de données sont de plus en plus importants.

## **1.6 Conclusion :**

Dans ce premier chapitre, nous avons succinctement rappelé le principe de fonctionnement du laser semi-conducteur en général et en avons exposé les deux géométries existantes.

Plus particulièrement, nous avons présenté une étude détaillée du VCSEL en rappelant son principe de fonctionnement, sa structure avec les matériaux entrant dans sa réalisation.

Après une mise en exergue de la problématique liée à sa croissance par épitaxie en général et en particulier avec le système dont nous disposons, nous avons rappelé l'intérêt des interconnexions optiques pour le progrès de la microélectronique avant d'insister sur le fait que ces lasers à émission par la surface se présentaient comme étant les meilleures sources optiques dans ce domaine.

Et comme nous avons pu le constater au fil de ce chapitre, depuis quelques décennies le composant VCSEL fait l'objet de nombreuses études dans différents laboratoires à travers le monde. Tout au long de ces années, il a connu une diversification de ces applications et des améliorations significatives de ces différentes caractéristiques électriques et optiques comme le courant de seuil, la puissance optique ou encore la bande passante.

Ces améliorations sont en grande partie dues aux différents progrès des techniques d'épitaxie comme la MBE qui est celle que nous utilisons pour réaliser nos structures. Mais un des faits

marquants des avancées de la technologie VCSEL a été l'utilisation de l'oxydation thermique humide de couches enterrées riches en aluminium pour le confinement électro-optique latérale. Cette technique, qui a permis d'augmenter de façon très nette les performances du VCSEL et fait l'objet de nombreuses études à ce jour dont nous avons abordé brièvement la problématique, sera le sujet traité dans les deux derniers chapitres de ce manuscrit.

## Références bibliographiques

---

- [1] T. E. Sale, *Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*, Ch.2, Wiley 1995.
- [2] A. Miller, M. Ebrahimzadeh, D.M. Finlayson, *Semiconductor Quantum Optoelectronics, From Quantum Physics to Smart Devices*, Proceedings of the fiftieth Scottish universities Summer School in Physics, p.278, July 1998.
- [3] D.I. Babic and S.W. Corzine, *Analytic Expressions for the Reflection Delay, Penetration Depth, and Absorptance of Quarter-Wave Dielectric Mirrors*, IEEE J. Quantum Elect. Vol 28, No 2, p.514-524, 1992.
- [4] K. Streubel, S. Rapp, J. André, and J. Wallin, *Room-Temperature Pulsed Operation of 1.5- $\mu\text{m}$  Vertical Cavity Lasers with an InP-Based Bragg Reflector*, IEEE Photonic Tech. L. Vol 8, No 9, p.1121-1123, 1996.
- [5] J. Piprek, D. I. Babic and J. E. Bowers, *Simulation and analysis of 1.55  $\mu\text{m}$  double-fused vertical-cavity lasers*, J. Appl. Phys. Vol 81, No 8, p. 3382-3390, 1997.
- [6] A. J. Moseley, J. Thompson, D. J. Robbins, M. Q. Kearley, *High-Reflectivity AlGaInAs/InP Multilayers Mirrors Grown by Low-Pressure MOVPE for Application to Long - Wave Length High-Contrast-Ratio Multi-Quantum-Well Modulators*, Electron. Lett. Vol 25, No 25, p.1717-1718, 1989.
- [7] W. Kowalsky and J. Mähns, *Monolithically integrated InGaAlAs dielectric reflectors for vertical cavity optoelectronic devices*, Appl. Phys. Lett. Vol 59 No 9, p.1011-1012, 1991.
- [8] S. Nakagawa, E. Hall, G. Almuneau, J. K. Kim, D. A. Buell, H. Kroemer, and L.A. Coldren, *1.55- $\mu\text{m}$  InP-Lattice-Matched VCSELs With AlGaAsSb-AlAsSb DBRs*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, VOL. 7, No. 2, p.224-230, 2001.
- [9] G. Almuneau, E. Hall, T. Mukaihara, S. Nakagawa, C. Luo, D. R. Clarke, and L. A. Coldren, *Improved Electrical and Thermal Properties of InP-AlGaAsSb Bragg Mirrors for Long-Wavelength Vertical-Cavity Lasers*, IEEE Photonic Tech. L, Vol.12, No.10, p.1322-1324, 2000.
- [10] M. H. MacDougall, G. M. Yang, A. E. Bond, C. K. Lin, D. Tishinin and P. D. Dapkus, *Electrically - Pumped Vertical- Cavity lasers with  $\text{Al}_x\text{O}_y$ -GaAs Reflectors*, IEEE Photonic Tech. L, Vol.8, No.3, p.310-312, 1996.
- [11] C. Lei, T. J. Rogers, D. G. Deppe, and B. G. Streetman, *InGaAs-GaAs quantum well vertical-cavity surface-emitting laser using molecular beam epitaxial regrowth*, Appl. Phys. Lett. Vol.58 No.11, p.1122-1124, 1991.
- [12] C. Lei, T. J. Rogers, D. G. Deppe, and B. G. Streetman, *ZnSe/CaF<sub>2</sub> quarter-wave Bragg reflector for the vertical-cavity surface-emitting laser*, J. Appl. Phys. Vol 69, No 11, p. 7430-7434, 1991.

- 
- [13] D. L. Huffaker, L. A. Graham, H. Deng, and D. G. Deppe, *Sub-40  $\mu$ A Continuous-Wave Lasing in an Oxidized Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser with Dielectric Mirrors*, IEEE Photonic Tech. L, Vol.8, No.8, p.974-976, 1996.
- [14] S. W. Corzine, R. S. Geels, J.W. Scott, R.H. Yan and L. A. Coldren, *Design of Fabry-Perot Surface-Emitting Lasers with a Periodic Gain Structure*, IEEE J. Quantum Elect. Vol 25, No 6, p.1513-1524, 1989.
- [15] J. Talghader and J. S. Smith, *Thermal dependence of the refractive index of GaAs and AlAs measured using semiconductor multilayer optical cavities*, Appl. Phys. Lett. Vol.66, No.3, p.335-337, 1995.
- [16] J. Humlicek, K. Ploog and F.Lukes, *Temperature dependence of the direct energy gap in GaAs/AlAs superlattice*, Phys. Rev. B, Vol.42, No.5, p.2932-2936, 1990.
- [17] Z. Hang, D. Yan, F.H. Pollak, G.D. Petit and J.M. Woodall, *Temperature dependence of the direct band gap of  $In_xGa_{1-x}As$  ( $x=0.06$  and  $0.15$ )*, Phys. Rev. B, Vol.44, No.19, p.10546-10550, 1991.
- [18] S. Barbay, Y. Ménesguen, I. Sagnes, and R. Kuszelewicz, *Cavity optimization of optically pumped broad-area microcavity lasers*, Appl. Phys. Lett. Vol. 86, 151119, 2005.
- [19] D. Gazula, J. Ahn, D. Lu, H. Huang, and D. G. Deppe, *Intracavity grating-confined all-epitaxial vertical-cavity surface-emitting laser based on selective interface Fermi-level pinning*, Appl. Phys. Lett. Vol. 86, 161117, 2005.
- [20] G. W. Pickrell and al, *Molecular beam epitaxial regrowth on diffraction gratings for vertical-cavity, surface-emitting laser-based integrated optoelectronics*, J. Appl. Phys, Vol.96, No 8, 2004.
- [21] Y. J. Yang, T. G. Dziura, T. Bardin, S. C. Wang and R. Fernandez, *Continuous Wave Single Transverse Mode Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers Fabricated by Helium Implantation and Zinc Diffusion*, Electron. Lett. Vol. 28 No. 3, p. 274-276, 1992.
- [22] H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou, and Y. Sugimoto, *Room-temperature lasing operation of a quantum-dot vertical-cavity surface-emitting laser*, Appl. Phys. Lett. Vol. 69 No.21, p.3140-3142, 1996.
- [23] D. L. Huffaker, D. G. Deppe, and K. Kumar, *Native-oxide defined ring contact for low threshold vertical-cavity lasers*, Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No.1, p. 97-99, 1994.
- [24] J.M.Dallesasse, N. Holonyak Jr., A. R. Sugg, T. A. Richard and N. El-Zein, *Hydrolyzation Oxydation of  $Al_xGa_{1-x}As$ -AlAs-GaAs quantum Well heterostructures and superlattices*, Appl. Phys. Lett, Vol.57, No 26, p. 2844-2846, 1990.
- [25] C. Monat, B. Alloing, C. Zinoni, L. H. Li, and A. Fiore, *Nanostructured Current-Confined Single Quantum Dot Light-Emitting Diode at 1300 nm*, Nano Lett. Vol.6, No 7, p.1464-1467, 2006.



- 
- [26] D.J. P. Ellis and al, *Cavity-enhanced radiative emission rate in a single-photon-emitting diode operating at 0.5 GHz*, New J. Phys, Vol.10, 043035, 2008.
- [27] K. S. Chang, Y. M. Song, and Y. T. Lee, *Microlens Fabrication by Selective Oxidation of Composition-Graded Digital Alloy AlGaAs*, IEEE Photonic Tech. L., Vol.18, No.1, p.121-123, 2006.
- [28] K. S. Chang, Y. M. Song, and Y. T. Lee, *Self-Aligned Microlens-Integrated Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*, IEEE Photonic Tech. L., Vol.18, No.21, p.2203-2205, 2006.
- [29] J. Goodman, F. Leonberger, S.Y. Kung, R.A. Athale, *optical interconnections for VLSI*. Proceedings of the IEEE, Vol 72, p. 850-66, 1984.
- [30] D. A. B. Miller, *Physical reason for optical interconnect*, J. optoelectron, Vol 11, p. 155-168, 1997.
- [31] M. Webster, L. Raddatz, I. H. White, and D. G. Cunningham , *A statistical analysis of conditioned launch for Gigabit Ethernet links using multimode fiber*, IEEE, J. Light. Techn. vol. 17 No. 9, p. 1532-1541, 1999.
- [32] N. Suzuki, H. Hatakeyama, K. Fukatsu, T. Anan, K. Yashiki and M. Tsuji, *25Gbit/s operation of InGaAs-based VCSELs*, ELECTRON. LETT. Vol. 42 No.17, p. 975-976, 2006.
- [33] K. L. Lear and al, *Small and large signal modulation of 850 nm oxide-confined vertical cavity surface-emitting lasers*, CLEO, Baltimore, p.193-194, 1997.
- [34] C. Wilmsen, H. Temkin and L.A Coldren.: *Vertical-cavity surface emitting lasers: design, fabrication, characterization, and applications*, Chap. 5, Cambridge University Press, 1999.
- [35] Y.C. Chang, C.S. Wang, L.A. Johansson and L.A. Coldren, *High-efficiency, high-speed VCSELs with deep oxidation layers*, Electron. Lett. Vol. 42 No.22, p.1281-1282, 2006.
- [36] Evan Thrush and al, *Integrated bio-fluorescence sensor*, Journal of Chromatography A, 1013, p.103–110, , 2003.
- [37] T. Camps , C. Bringer, V. Bardinal, G. Almuneau, C. Amat, E . Daran , J.B. Doucet , P. Dubreuil, C. Fontaine, *High sensitivity integrated lateral detection in VCSELs*, Electronics Letters, Vol. 41, No.3, 2005.
- [38] H. P. Zappe and al, *Narrow-linewidth vertical-cavity surface-emitting lasers for oxygen detection*, Appl. Optics, Vol. 39, No. 15, p. 2475-2479, 2000.
- [39] John. R. Tucker and al, *Fluid flow rate measurement using the change in laser junction voltage due to the self-mixing effect*, COMMAD, Perth(Australia) p. 192-195, 2006.
- [40] Stephane Barland and al, *Cavity solitons as pixels in semiconductor microcavities*, Nature, Vol. 419, p.699-702, 2002.

- 
- [41] M. Brunner and al, *Continuous-Wave Dual-Wavelength Lasing in a Two-Section Vertical-Cavity Laser*, IEEE Photonic Tech. L, 2000, Vol. 12, No10, p.1316-1318.
- [42] C. Diederichs and al, *Parametric oscillation in vertical triple microcavities*, Nature, Vol. 440, p. 904-907, 2006.
- [43] T. Jennewein and al, *Quantum Cryptography with Entangled Photons*, Phys. Rev. Lett, Vol. 84, No 20, p.4729-4732, 2000.
- [44] R. L. Thornton, *Vertical Cavity Lasers for Printing, Vertical Cavity Lasers, Technologies for a Global Information Infrastructure, WDM Components Technology, Advanced Semiconductor Lasers and Applications, Gallium Nitride Materials, Processing, and Devi*, Montreal, p.71-72, 1997.
- [45] Roy Szweda, *VCSEL applications diversify as technology matures*, III-Vs Review, Vol.19, No 1, p.34-38, 2006.
- [46] G. Totschnig and al, *High-speed vertical-cavity surface emitting laser (VCSEL) absorption spectroscopy of ammonia (NH<sub>3</sub>) near 1.54 μm*, Appl. Phys B-lasers O, Vol. 76, p. 603-608, 2003.
- [47] D. K. Serkland and al, *VCSELs for Atomic Clocks*, SPIE Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers X, San Jose, CA, US, Vol. 6132, 613208, 2006.
- [48] M. Jansen and al, *Visible laser sources for projection displays*, SPIE Optoelectron 6489, 2007.
- [49] Andrew Masters and Colin Seaton, *Laser-based displays will deliver superior images*, LASER FOCUS WORLD ed. Nov. 2006.



# Chapitre 2 : Réalisations de structures VCSELs par épitaxie par jets moléculaires

## 2.1 Introduction

Un laser émettant par la surface à base de matériaux semi-conducteurs III-V est donc composé d'une cavité Fabry-Pérot placée entre deux réflecteurs de Bragg distribués. Tout cet ensemble est réalisé par empilement de couches minces par épitaxie qui est le procédé d'obtention d'un cristal parfait à partir de la structure cristalline d'un substrat hôte.

La maîtrise parfaite de la croissance par épitaxie des lasers émettant par la surface (VCSELs) constitue un enjeu majeur pour le développement de ces composants. La complexité des structures, souvent constituées de plus d'une centaine de couches ayant des compositions différentes avec des épaisseurs et des niveaux de dopages bien définis, combinée à la précision et l'uniformité requises (meilleures que 1%), a constitué de véritables verrous technologiques dans le procédé de fabrication des VCSELs. Et même si les nombreux travaux de recherche dans ce domaine et l'évolution des bâtis de croissance ont permis des avancées significatives et l'obtention d'excellents résultats [1][2][3], ceci demeure encore une problématique non négligeable dans les laboratoires lors de la fabrication de ces composants si les bâtis d'épitaxie ne sont pas suffisamment performants. Problématique à laquelle j'ai été confronté tout au long du travail rapporté dans ce manuscrit.

Ainsi, dans ce chapitre consacré à l'élaboration de structures VCSELs, dédiées au pompage optique dans le cadre du projet FUNFACS, et de structures visant la mise au point d'un procédé clé de leur fabrication, l'oxydation de couches riches en aluminium (procédé AlOx), nous faisons tout d'abord un bref aperçu sur l'historique et le principe de la technique de l'épitaxie par jets moléculaires qui est celle que nous avons utilisée. Ensuite nous décrivons notre système, nos moyens de contrôle, de calibration, de caractérisation et les paramètres importants qui influent sur les conditions de croissance.

Nous présentons nos travaux pour l'obtention d'une homogénéité parfaite de nos échantillons sur des substrats de 2 à 3 pouces.

Après une description détaillée des structures que nous cherchons à réaliser, nous montrons les résultats de l'optimisation des conditions d'épitaxie des puits quantiques, qui constituent la

zone active des composants VCSEL, tels que ceux que nous avons étudiés, dans une gamme de températures inférieures à la température d'évaporation congruente du GaAs pour se départir du problème de désorption du gallium.

Dans la suite, nous présentons la méthodologie de diagnostic des erreurs commises sur les épaisseurs des couches épitaxiées que nous avons mise en place à défaut de la technique de réflectométrie dynamique accordable (RDA) [4] utilisée auparavant au laboratoire, mais non disponible pendant la durée de nos travaux.

Les différents résultats de croissance et de caractérisation des composants VCSELs réalisés sont alors présentés.

Enfin, une partie présentant la technique que nous avons exploitée pour réaliser les pseudo-alliages à fort contenu d'aluminium permettant l'étude du procédé technologique AlOx, vient clore ce chapitre.

## **2.2 L'Épitaxie par jets moléculaires**

### **2.2.1 Généralités :**

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance dont le principe consiste à produire dans des conditions d'ultravide (pression de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr) des flux atomiques ou moléculaires qui viennent se condenser sur un substrat monocristallin porté à une température adaptée. Les flux des espèces en jeu sont généralement obtenus par évaporation thermique et l'interaction entre les différentes espèces se produit lors de leur condensation à la surface du substrat de croissance. Les différents éléments constituant la couche à élaborer (arsenic, gallium, aluminium, ...) sont contenus dans des cellules d'évaporation portées à des températures prédéterminées. L'émission des espèces gazeuses dans l'enceinte est assurée par l'ouverture de caches localisés à l'extrémité des cellules. L'incorporation d'une impureté dopante s'effectue en utilisant une cellule d'évaporation supplémentaire contenant l'élément désiré (béryllium, silicium,...). Les espèces sont tout d'abord adsorbées et migrent sur la surface. Les éléments III s'incorporent dans leurs sites cristallins et les éléments V se lient à ces éléments, donnant naissance à un composé III-V monocristallin.

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) a vu le jour dans les années 70 [5] après de nombreuses études sur les interactions entre les surfaces solides et les flux atomiques ou moléculaires [6] [7] [8] [9]. Depuis l'EJM a connu un formidable essor et s'est révélée une des techniques de croissance les plus performantes. Elle est particulièrement adaptée à

l'obtention de matériaux de qualité électronique et de structures à multicouches complexes telles que les composants à microcavité. La température à laquelle est porté le substrat est moins élevée que pour les autres techniques d'épitaxie ; ce qui permet de limiter les phénomènes d'interdiffusion aux interfaces. Sa faible vitesse de croissance de l'ordre de la monocouche par seconde permet un contrôle des épaisseurs des couches au niveau atomique par une régulation précise des températures des cellules.

Par ailleurs la possibilité d'interrompre les flux atomiques ou moléculaires par simple interposition de caches entre les sources et l'échantillon permet la réalisation de profils de composition et de dopage contrôlés.

Depuis les années 70, conjointement à l'EJM, une autre technique s'est fortement développée sous le nom d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE : Metalorganic Vapor Phase Epitaxy). Basée sur la réaction des flux gazeux organiques d'éléments III (Triméthylgallium par exemple) à la surface d'un substrat chauffé à haute température, cette méthode est aujourd'hui l'autre technique d'épitaxie de référence pour les semiconducteurs composés. En effet elle autorise des vitesses de croissance très élevées et ne nécessite pas d'enceinte ultravide. Deux facteurs qui, entre autres, ont poussé de nombreux industriels à la privilégier. Toutefois, elle ne permet pas un contrôle aisé des mécanismes d'épitaxie comme sa concurrente. En effet, un des grands atouts de l'EJM est sa compatibilité, du fait de l'environnement ultravide, avec un grand nombre de techniques de contrôle et d'analyse in situ.

Pour notre part au sein du laboratoire nous disposons d'un bâti d'EJM.

### **2.2.2 Description du système d'épitaxie**

Le système d'épitaxie par jets moléculaires du LAAS-CNRS est un bâti RIBER 32 à sources solides. Cette génération de bâtis a été conçue au début des années 1980. Ce bâti est composé de quatre grands modules :

- le sas d'introduction dans lequel sont placés les porte-substrats sous flux d'azote à pression atmosphérique. Une pompe turbomoléculaire permet d'y obtenir un vide primaire poussé de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr.
- la chambre d'introduction dans laquelle sont introduits les porte-substrats (molyblocs) à partir du sas d'introduction préalablement pompé, et dans laquelle ils sont étuvés avant épitaxie. Lorsqu'elle est isolée de ce dernier, on peut y atteindre un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr.

- la chambre de transfert, en position intermédiaire entre la chambre d'introduction et la chambre de croissance, qui permet le stockage des substrats sous ultravide ( $10^{-10}$ Torr). Dans notre bâti, cette chambre est équipée d'un spectromètre d'électrons Auger permettant l'analyse chimique des surfaces.
- la chambre de croissance dans laquelle sont élaborées les couches. La qualité du vide dans cette enceinte est primordiale. Il y règne un environnement d'ultravide avec une pression de l'ordre de  $10^{-10}$ Torr obtenue par l'action couplée d'une pompe ionique, du refroidissement des panneaux par une circulation d'azote liquide et d'un sublimateur de titane. Pendant l'épitaxie, la pression est de quelques  $10^{-8}$ T, due à l'évaporation des espèces gazeuses, notamment de l'arsenic. Dans la chambre « composants » utilisée pour nos travaux se trouvent :
  - Les cellules d'évaporation ayant des caches manipulables de l'extérieur. Ces cellules contiennent dans des creusets les éléments III (Al, Ga, In) et V (As) ainsi que les dopants (Si pour le dopage type N et Be pour le dopage type P).
  - Une cellule RF plasma pour l'azote qui est utilisée pour l'épitaxie des semiconducteurs à azote dilué (Ga, In) (As, N) étudiés dans l'équipe.
  - Des moyens d'analyse : un spectromètre de masse pour le contrôle de la qualité du vide et un système de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) pour le contrôle de la cristallinité des matériaux et de l'ordre atomique des surfaces.

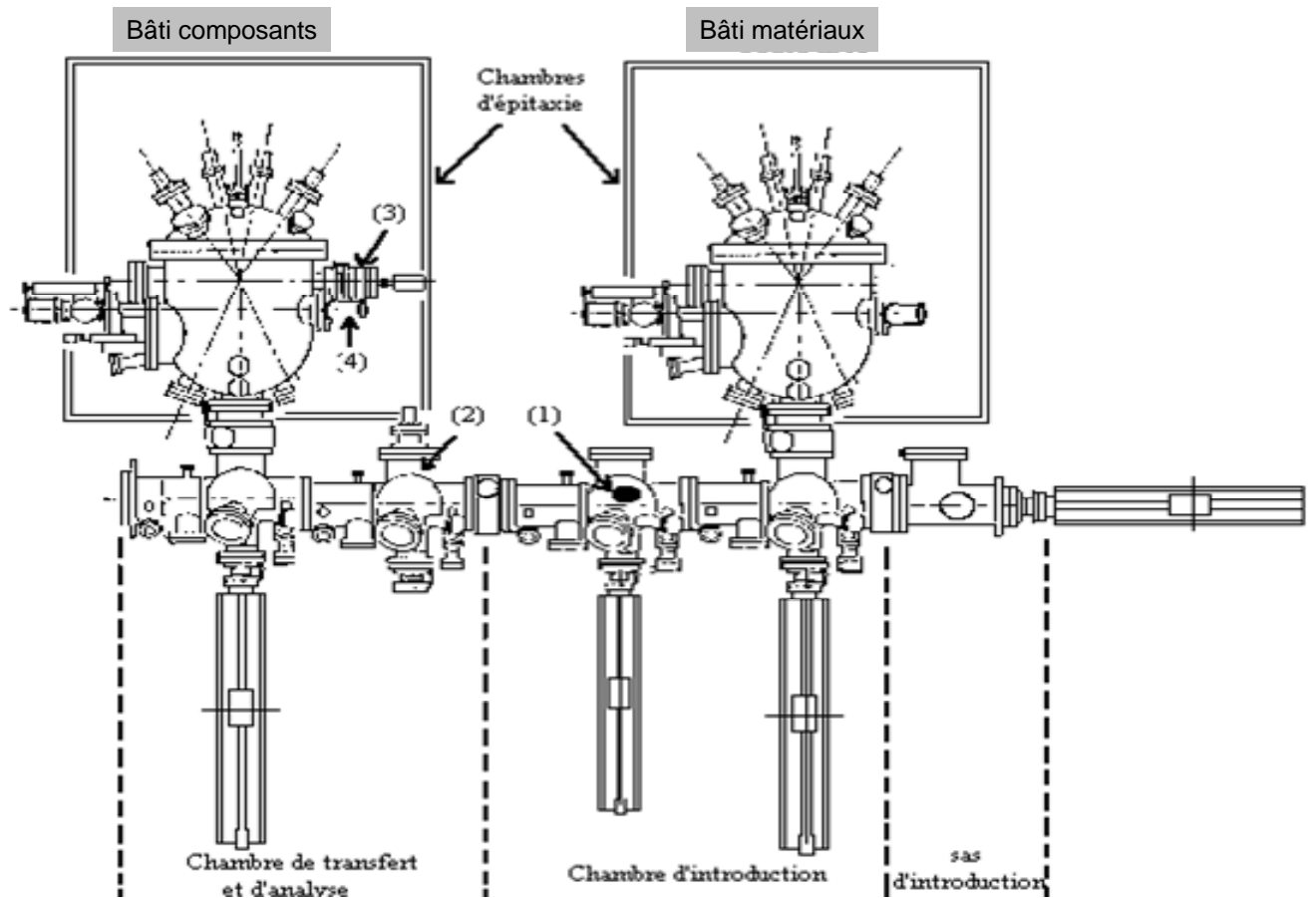


Fig. 2-1 : Schéma de principe du système d'épitaxie par jets moléculaires du LAAS-CNRS

### 2.2.2.1 Géométrie cellules-substrat et uniformité des couches

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre I, le bâti d'épitaxie du LAAS est un bâti de recherche, développé à la fin des années 1970, qui n'avait pas été conçu pour garantir l'uniformité des dépôts. La géométrie cellule-substrat est telle que tous les flux émis des cellules convergent vers le centre du porte-substrat. Cette situation est représentée sur la fig. 2-2a. Compte tenu de la dimension des cellules utilisées, la vitesse de croissance n'est pas homogène sur les substrats de grande surface (2''), comme le schématise la fig. 2-3a. On observe que la variation ne dépend pratiquement pas de la position de l'échantillon relative au flux, et que mettre en rotation le porte-substrat ne modifie pas significativement la distribution du flux sur la surface. La variation de vitesse, nulle sur un rayon de 1cm au centre du molybloc, est de l'ordre 5% à 1,5cm du centre. Cette variation est beaucoup trop importante pour les composants VCSELs, dont l'uniformité en épaisseur des couches doit être assurée à 1% près.

Dès le début des années 80, le constructeur du bâti a proposé une solution géométrique pour améliorer cette situation : incliner le porte-substrat d'un angle d'environ 21°. Cette rotation

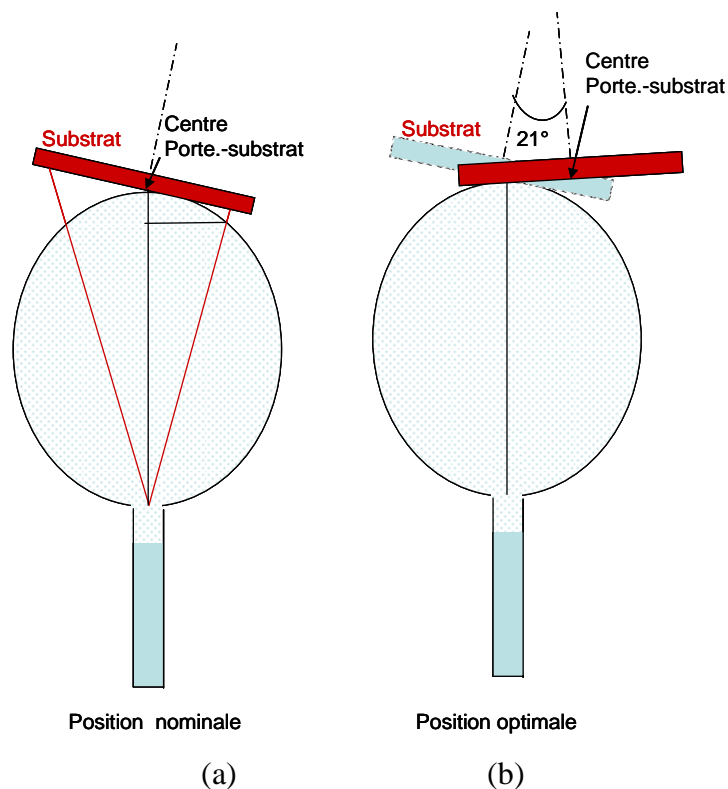


modifie la géométrie cellule-substrat comme on le voit sur la fig.2-2b : le centre du porte-substrat est décalé par rapport au point de focalisation des cellules d'environ 3.5 cm.

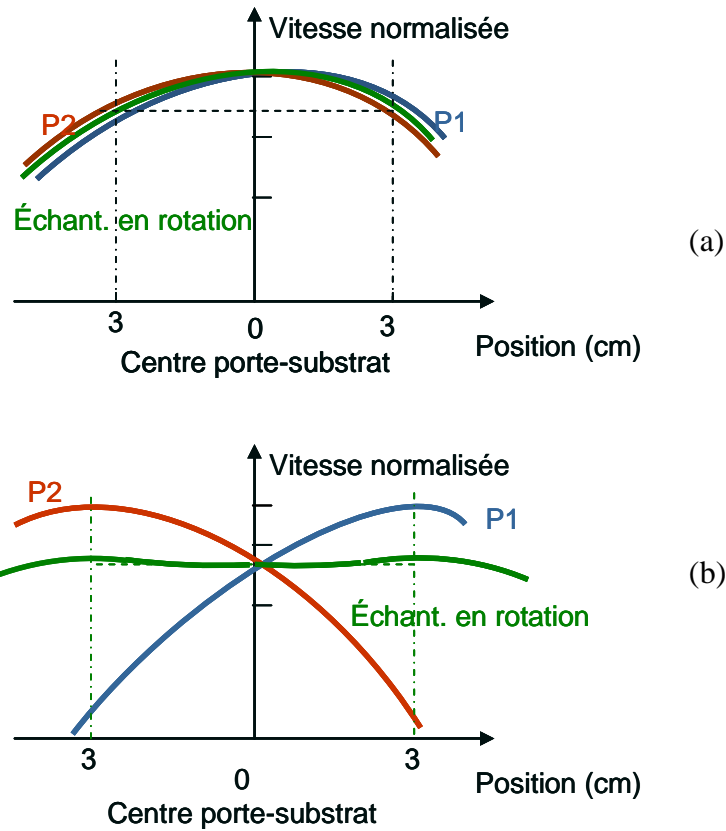
De ce fait, la variation de vitesse de croissance est asymétrique sur le porte-substrat. La fig.2-3b montre cette variation quand le substrat est immobile : dans une position (P1) et après l'avoir tourné de 180° (P2). On observe que la forme est la même et symétrique par rapport ligne médiane au porte-substrat. Quand ce dernier est mis en rotation, dans cette position, la vitesse moyenne par tour est à peu près constante comme on peut le voir sur la fig.2-3b (en vert).

Le problème majeur de cette solution est que le réglage de cette position est très sensible. Une erreur d'un degré provoque une variation de la vitesse de 3.5% au centre de l'échantillon, à laquelle se rajoute un problème de non-uniformité d'épaisseur (fig.2-4).

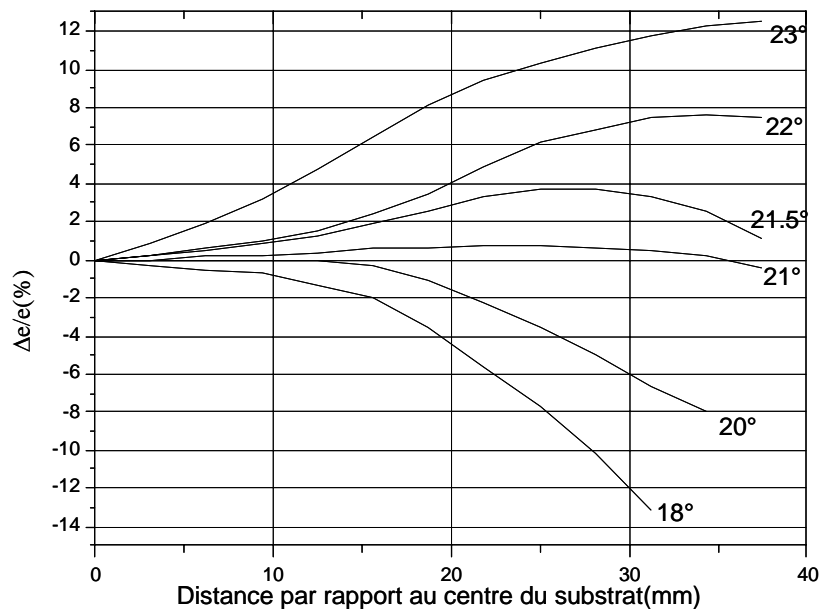
Une difficulté supplémentaire provient du fait que cette position dépend de la distribution des flux, donc de leur lobe d'émission qui évolue en fin de charge de la cellule (focalisation). Aussi, la position qui donne les conditions d'uniformité n'est pas stable et nous la vérifions avant chaque croissance des VCSELs.



**Fig 2-2** : Géométrie cellules/substrat du bâti utilisé : position nominale (a), position optimale (b).  
Représentation schématique montrant son effet sur la distribution du flux incident



**Fig2-3 :** Variation spatiale de la vitesse de croissance: position nominale (a), position optimale (b).



**Fig 2-4 :** Variation de l'erreur sur l'épaisseur de la couche épitaxiée en fonction de l'écart à la position optimale (abaque établie par le constructeur)

Remarquons que l'écart angulaire du porte-substrat dans cette position, que nous appellerons par la suite « position d'uniformité », dépend de la distribution spatiale des flux. L'uniformité en composition d'un alliage ne sera obtenue que si la distribution des flux des éléments III

impliqués est du même ordre. Pour obtenir ce résultat, notre groupe a observé qu'il convenait de prendre le même type de cellules et de s'assurer d'un alignement correct de l'axe des cellules. Dans la chambre que nous utilisons, les cellules d'éléments III sont donc du même type. Ce sont des cellules « classiques » pour lesquelles le filament couvre une grande partie du creuset. D'autres types de cellules, plus évoluées, ont été testées mais ne convenaient pas pour la géométrie « d'homogénéité » utilisée ou pour l'application visée. Elles présentaient en effet des inconvénients (non homogénéité des couches, transitoires trop importants des flux à l'ouverture des caches), qui ont conduit les épitaxieurs à revenir aux cellules standards. Avec ces cellules, les concentrations des alliages, que nous avons contrôlées par spectrométrie Raman, spectroscopie de masse d'ions secondaires, ont toujours été trouvées uniformes (sur 2 pouces) et constantes, en « position d'uniformité ».

### **2.2.3 Les Outils de contrôle, de calibration et de caractérisation**

#### **2.2.3.1 La diffraction à haute énergie en incidence rasante (RHEED)**

La diffraction à haute énergie en incidence rasante appelée RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet l'analyse de l'état de surface et le contrôle des conditions de croissance pendant l'épitaxie.

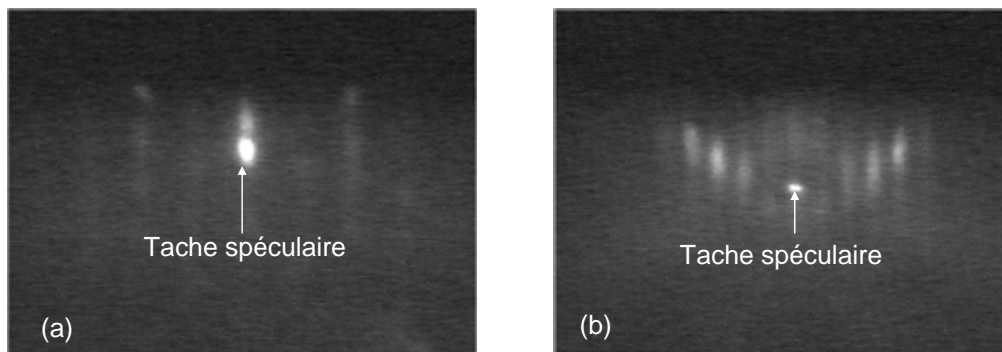
Son principe consiste à bombarder la surface du substrat par des électrons accélérés sous une tension de quelques kilovolts (10kV dans notre système) à l'aide d'un canon à électrons. Ce faisceau d'électrons dirigé sous incidence rasante ( $\text{angle} < 3^\circ$ ) est diffracté par interaction avec la matière et recueilli sur un écran fluorescent, perpendiculaire à la surface du cristal, sur lequel peut être observé le diagramme de diffraction (fig.2-5).

La longueur d'onde associée aux électrons accélérés à 10kV est de l'ordre de  $0.1\text{\AA}$  et, du fait du faible angle d'incidence, leur longueur de pénétration dans le cristal n'est que de quelques monocouches atomiques (2 à 3). Ainsi les informations recueillies ne concernent que l'arrangement atomique en surface de l'échantillon.

Cette dernière est identifiée sur l'écran par son ombre. La partie des électrons n'interagissant pas avec la matière est transmise et donne une tache isolée. Et presque symétriquement à la trace de la surface, se trouve la trace des électrons réfléchis sur la surface sans interaction avec le matériau. Cette tache de diffraction est appelée tache spéculaire.

Le diagramme de diffraction quant à lui présente des lignes perpendiculaires à la surface de l'échantillon dont l'espacement sur l'écran fluorescent est représentatif de la distance inter-réticulaire des plans atomiques en relation de Bragg avec le faisceau d'électrons (inversement proportionnel).

Pour notre part, nous avons utilisé cette technique in situ pour nous assurer de la désoxydation des surfaces avant croissance, calibrer les flux des espèces incidentes sur le substrat, donc les vitesses de croissance, le rapport V/III, mais aussi pour caractériser, pendant l'épitaxie, l'état de la surface, son arrangement atomique (Fig 2-5) ainsi que sa température comme nous le verrons plus loin.



**Fig. 2-5 :** Diagramme RHEED de la surface d'une couche épitaxiée reconstruite 2x4 : azimuth suivant la direction [110] (a) et suivant la direction [1-10] (b)

### 2.2.3.2 Spectroscopie de Photoluminescence:

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation non destructive qui permet une étude spectrale de l'émission de luminescence d'un matériau semiconducteur en réponse à une excitation optique. C'est la méthode de spectroscopie la plus couramment utilisée pour caractériser les propriétés optiques des structures épitaxiées. Son principe est simple et bien connu : A l'aide d'une source laser on envoie sur l'échantillon des photons d'excitation ayant une énergie supérieure au gap (énergie de bande interdite) du semiconducteur. On crée ainsi, par absorption des photons incidents par le matériau, des paires électron-trou. Les porteurs créés dans chaque bande électronique (conduction et valence) diffusent vers les niveaux de plus basse énergie et leur recombinaison, par processus radiatifs, produit l'émission de lumière. Une autre voie de recombinaison est possible, par processus non radiatifs, qui impliquent des phonons. La probabilité de recombinaison radiative est plus élevée lorsque le matériau est à gap direct comme le sont les semiconducteurs III-V que nous étudions.

Le montage expérimental que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons réalisés au cours de ce travail est un montage simple et pratique qui a été mis en place au début de ma thèse dans la même zone que les bâtis d'épitaxie afin d'accéder de façon immédiate à la

caractéristique de photoluminescence à température ambiante de l'échantillon dès sa sortie de la chambre de croissance.

Ce montage schématisé sur la fig. 2-6 est constitué d'un laser de pompe émettant à 532nm qui est bien adapté aux structures à puits quantiques sur substrat GaAs.

Pour améliorer le rapport signal/bruit, le faisceau laser est modulé à sa sortie par un hacheur à une fréquence de 313Hz qui permet l'utilisation d'une détection synchrone.

Le faisceau de pompe collimaté est envoyé sur l'échantillon par le biais d'un prisme. Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon et diffusé dans toutes les directions, est collecté à l'aide d'une lentille et focalisé sur l'entrée d'un monochromateur à la sortie duquel se trouve un photodétecteur.

L'échantillon est placé perpendiculairement au faisceau laser sur un support solide d'une table à déplacement micrométrique permettant de réaliser une cartographie de sa luminescence.

Dans le but de couvrir une large gamme de longueurs d'onde nous utilisons une photodiode Si (400nm-1050nm) ou une photodiode GaInAs (1000nm-1400nm).

Tout cet ensemble est piloté par un système d'acquisition utilisant un logiciel mis au point au sein du laboratoire.

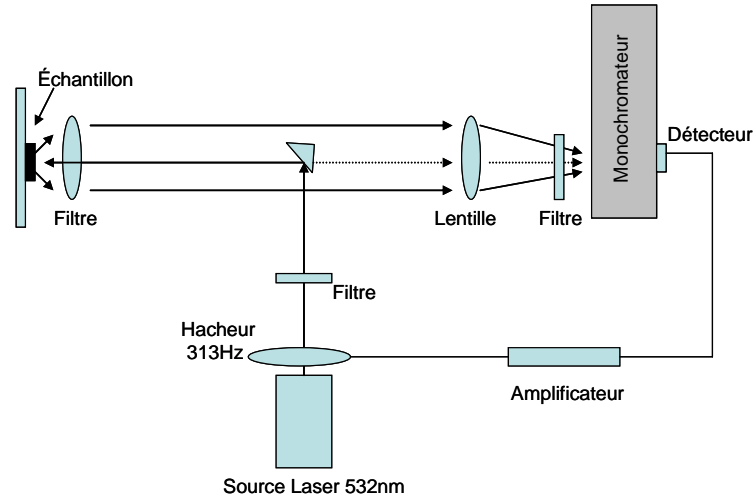


Fig. 2-6 : Banc de mesure de photoluminescence

### 2.2.3.3 Mesures de réflectivité :

La technique de mesure de réflectivité que nous avons utilisée au cours de nos travaux est une technique ex situ qui nous a permis de caractériser systématiquement nos échantillons dès leur sortie de la chambre d'épitaxie. Cet accès immédiat aux spectres de réflectivité permet de contrôler la longueur d'onde de centrage et l'uniformité des structures Bragg ou VCSEL

réalisées qui sont des données dont la connaissance permet de procéder a priori à une correction rapide des erreurs commises sur les épaisseurs car la réalisation de ces structures type demande des caractéristiques très précises.

Le principe de la réflectivité repose sur la mesure de l'intensité d'un faisceau lumineux renvoyé par la surface à caractériser.

Dans notre montage expérimental, la source utilisée pour envoyer le faisceau incident sur l'échantillon est une source de lumière blanche qui couvre donc la gamme spectrale nécessaire à la caractérisation de structures à microcavité centrées sur 850nm. Cette source est associée à un hacheur permettant d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit grâce à une détection synchrone à laquelle il est relié.

L'échantillon est posé sur un support perpendiculaire au faisceau et possédant des molettes X et Y pour des déplacements micrométriques qui permettent de réaliser une étude de toute la surface (cartographie).

Le faisceau de lumière blanche est dirigé sur l'échantillon au travers d'un cube séparateur puis focalisé par un objectif de microscope(x20).

Quant au faisceau réfléchi, il décrit le chemin inverse et, à l'aide d'un système miroir-prisme-lentille, est dirigé et focalisé à l'entrée d'un monochromateur à la sortie duquel se trouve un photodétecteur silicium.

Le tout est piloté par le même système d'acquisition que celui du banc de photoluminescence.

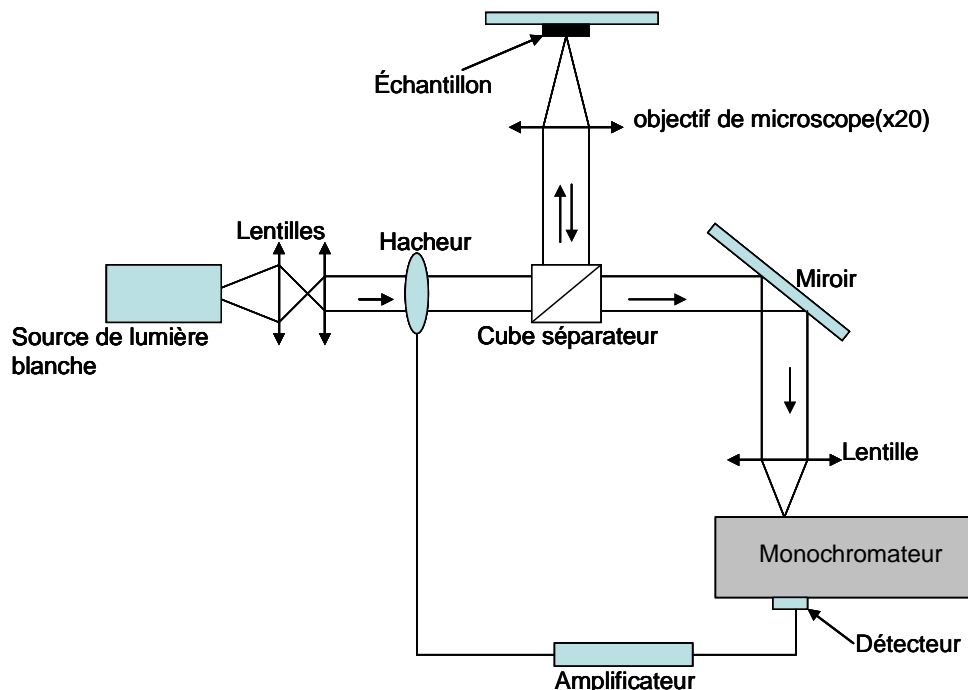


Fig 2-7 : Schéma du banc de réflectivité

## **2.3 Elaboration des structures**

### **2.3.1 Préparation des substrats avant épitaxie**

En épitaxie, la qualité de l'état de surface du substrat hôte est un facteur très important pour la réussite de la croissance. C'est pourquoi l'étape de préparation de cette surface est une phase cruciale qui vise à éliminer les espèces contaminantes qui y sont présentes. Pour les semi-conducteurs III-V, la technique usuelle consiste à former en surface un oxyde propre, qui assurera la protection de cette dernière lors des multiples transferts qu'elle aura à subir jusqu'à la chambre de croissance. De nos jours les substrats de GaAs vendus sont dits 'epi-ready', c'est-à-dire, prêts à l'emploi. Pour une utilisation dans le délai recommandé par le fournisseur, aucun traitement spécifique n'est nécessaire pour les substrats entiers. Cependant, pour la mise au point des conditions de croissance et par souci d'économie de matière, seule une petite partie clivée de substrat est utilisée. La partie restante se contamine progressivement en carbone (détecté par spectroscopie d'électrons Auger). Aussi, pour décontaminer les surfaces avant épitaxie, nous utilisons systématiquement un procédé qui a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature [10] et qui consiste en une oxydation photo activée de la surface du substrat conduisant à la formation à sec d'une couche d'oxyde protecteur exempt de contamination grâce à l'effet combiné de deux raies d'émission dans l'ultraviolet d'une lampe à vapeur de mercure en atmosphère riche en oxygène (ici, l'air). Les conditions d'utilisation de ce système de traitement appelé UVOCS ont été optimisées au sein de l'équipe au cours de travaux antérieurs [11].

Après cette étape et leur introduction dans le bâti, les échantillons sont d'abord dégazés dans la chambre d'introduction à une température située autour de 250°C pendant au moins une durée d'environ 3 à 4 heures.

Avant l'épitaxie proprement dite, l'oxyde formé par traitement UVOCS est désorbé thermiquement en chauffant le substrat de façon progressive et ce, sous le contrôle du RHEED. La désoxydation est suivie par l'observation de la transformation du diagramme de diffraction, initialement correspondant à celui de la surface d'un matériau amorphe (oxyde) puis à celui d'une surface cristalline quand la surface est désoxydée. La température de désoxydation est de l'ordre de 620°C.

### **2.3.2 Choix des paramètres de croissance**

#### **2.3.2.1 Température de croissance**

L'EJM utilise des gammes de températures pour lesquelles les espèces V ne s'incorporent qu'en présence des éléments III, avec un coefficient de collage de 0,5 pour l'Arsenic.

Le temps de résidence des espèces V et la mobilité des éléments III dépendent fortement de la température du substrat.

Dans le cas d'un composé binaire, la température de croissance est généralement choisie inférieure à la température d'évaporation congruente  $T_c$  (température à laquelle la désorption des éléments III et V de la surface est identique) du composé élaboré. Cette température est respectivement de 630°C et 750°C pour le GaAs et l'AlAs.

Dans le cas d'un composé ternaire, le choix dépend des matériaux utilisés. Pour les alliages GaAlAs, les températures utilisées sont généralement comprises dans les trois plages suivantes : 460-520°C, 600-620°C ou 680-720°C.

Dans le cadre de nos études nous avons fait le choix de réaliser notre structure dans une gamme de températures inférieures à 600°C pour des raisons que nous expliquerons plus loin. Nos mesures de température ont été effectuées en utilisant les thermocouples, la pyrométrie quand cela était possible et le RHEED, par l'intermédiaire de calibrations que nous allons détailler dans les paragraphes suivants.

### 2.3.2.2 Vitesse de croissance

Le flux des éléments III fixe la vitesse de croissance. Au cours de nos études, nous avons généralement utilisé des vitesses de croissance se situant autour de 0,5µm/h pour les binaires. Cette valeur correspond à peu près à l'incorporation de 0,5 monocouche atomique par seconde. Elle est bien adaptée pour les structures VCSEL, pour lesquels des pseudo-alliages sont réalisés aux interfaces.

Pour un ternaire non contraint comme le  $Ga_{1-x}Al_xAs$ , la vitesse de croissance et la composition sont directement liées à celles des binaires entrant en jeu :

$$V(Ga_{1-x}Al_xAs) = V(GaAs) + V(AlAs) \quad (2.1)$$

$$x = \frac{V(AlAs)}{V(Ga_{1-x}Al_xAs)} \quad (2.2)$$

Avec V la vitesse de croissance et x le pourcentage d'Aluminium dans le ternaire.

En épitaxie par jets moléculaires, les vitesses de croissance des matériaux III-V sont proportionnelles au flux des espèces III tant que la température du substrat est inférieure à la température congruente des matériaux épitaxiés. Cette température est de l'ordre de 630° pour le GaAs et 750° pour l'AlAs.



Pour les températures qui lui sont supérieures, la désorption des éléments III et As de la surface devient significative, qu'une partie des espèces incidentes sert à compenser. De ce fait, pour un flux incident donné d'éléments III, la vitesse de croissance effective diminue fortement à haute température, et devient sensible au flux incident d'As. Cette situation est souvent rencontrée lors de l'épitaxie des structures VCSEL, car les puits quantiques GaAs/GaAlAs les plus luminescents sont obtenus pour des températures de croissance de 700-730°C. Cette température est donc supérieure à la température congruente du GaAs. Dans le cas des ternaires, la situation sera plus complexe, puisqu'un seul élément III, le gallium, aura une forte évaporation dans cette gamme de température. Le contrôle de la composition nécessitera l'utilisation de conditions d'épitaxie bien contrôlées, - température d'épitaxie, flux III et rapport de flux V/III, - car ces paramètres joueront aussi un rôle sur l'évaporation du gallium.

Les vitesses de croissance peuvent être calibrées par RHEED en contrôlant l'oscillation de l'intensité de la tache spéculaire dont la période correspond au dépôt d'une monocouche moléculaire (Ga-As). [12] [13] Généralement, cette technique est utilisée au LAAS pour les binaires et ternaires quand leurs températures d'épitaxie sont inférieures à la température d'évaporation congruente. Pour les matériaux élaborés à haute température, la technique de contrôle in situ par réflectométrie dynamique accordable était utilisée, mais elle n'est hélas plus disponible. La calibration des vitesses de croissance est maintenant effectuée ex situ, en mesurant par microscope électronique à balayage électronique, les épaisseurs de multicouches GaAs/(Ga)AlAs épitaxiées pour plusieurs températures des cellules de Ga et Al (flux incidents). Le laboratoire ne possède en effet pas de diffractomètre de rayons X généralement mis à contribution pour ce type de calibration.

### **2.3.2.3 Rapport de flux V/III**

Le rapport des flux des espèces III et V est un paramètre capital en épitaxie par jets moléculaires. L'ajustement des flux des différentes espèces permet l'optimisation de la qualité des matériaux. En particulier, à haute température, seule une fenêtre très étroite peut être utilisée pour que la croissance des couches soit correcte. De plus, le flux se modifie au cours du temps dû la consommation de la charge des cellules affectant la forme de leur lobe d'émission.

Dans notre cas nous réalisons nos structures à la position « d'uniformité », d'où la difficulté d'une mesure directe. En plus la jauge de flux, se métallisant au cours du temps, a été en panne pour une partie de nos travaux.

Ainsi pour déterminer les rapports V/III nous avons choisi d'utiliser la méthode exploitant la reconstruction de la surface du GaAs en croissance qu'ont proposée Newstead *et al* [14].

En effet, les reconstructions 2x4 et 4x2 sont respectivement riches en arsenic et en gallium c'est-à-dire qu'elles sont observées dans le premier cas pour un recouvrement en As supérieur à celui du Ga et dans le second cas pour la situation inverse. Et il existe entre les deux une zone de transition qui disparaît autour de 550°C.

A cette température, pendant la croissance de GaAs, nous observons la reconstruction 2x4 en condition d'excès d'arsenic. Sans changer la consigne de la cellule de Ga, Nous diminuons progressivement le flux d'As jusqu'à ce que le diagramme 2x4 bascule vers celui 4x2. Le rapport de flux V/III est alors égal à 1.

On procède de cette manière pour différents flux du Ga que nous corrélons ensuite aux vitesses de croissance, de manière à obtenir un abaque qui nous permet d'estimer les rapports V/III en condition d'épitaxie.

## **2.4 Structures VCSEL aperiodiques pour le pompage optique :**

### **2.4.1 Description des structures à réaliser :**

Le composant visé était une structure dédiée au pompage optique. En effet la technique d'injection de porteurs par pompage optique dans les VCSELs à grand diamètre possède un certain nombre d'avantages par rapport au pompage électrique.

Le pompage optique offre en particulier la possibilité de modeler le profil spatial de pompage. Cet aspect est très intéressant pour des applications visant le traitement tout optique de l'information comme la manipulation de solitons de cavité [15] qui est le thème central du projet FunFACS dans le cadre duquel s'inscrit cette partie de nos travaux.

Cependant, pour un pompage optique efficace, il est important de prendre en compte certains facteurs et ce, dès les étapes de conception et de fabrication.

Une condition très importante est la nécessité d'avoir un recouvrement maximal entre le champ de pompe et la zone active du VCSEL. Mais aussi l'écart entre l'énergie de pompe et celle de la résonance de la cavité ne doit pas être très grand.

Par ailleurs, même si le pompage optique évite l'échauffement par effet joule, il n'en demeure pas moins qu'on est confronté à des problèmes thermiques liés à l'absorption du faisceau de pompe dans la structure.

L'échauffement de la structure a pour conséquence le décalage en longueur d'onde du spectre de réflectivité rendant ainsi très difficile la méthode usuelle qui consiste à pomper dans les minima situés dans la zone en amont du plateau de haute réflectivité. Pour pallier ce problème thermique rédhibitoire pour le bon fonctionnement du composant, plusieurs solutions ont fait l'objet de publication dans la littérature : Y. Ohiso [16] propose l'utilisation de substrats transparents comme le verre ou le GaAlAs car la principale cause de l'échauffement des structures sur GaAs est l'absorption du faisceau de pompe par le substrat. Mais le problème avec cette technique est que, d'une part, les substrats GaAlAs ne sont pas courants et, d'autre part, le verre quant à lui nécessite de reporter le composant par collage moléculaire, et est un mauvais conducteur de chaleur.

Toutefois K.J. Knopp [17] optimise quant à lui la géométrie de la multicouche pour ouvrir une fenêtre de pompage dans le spectre de réflectivité. Avec cette méthode on aboutit à des structures avec des miroirs ayant des couches dont les épaisseurs ne sont plus quart d'onde alors que c'est toujours la cas dans un VCSEL classique.

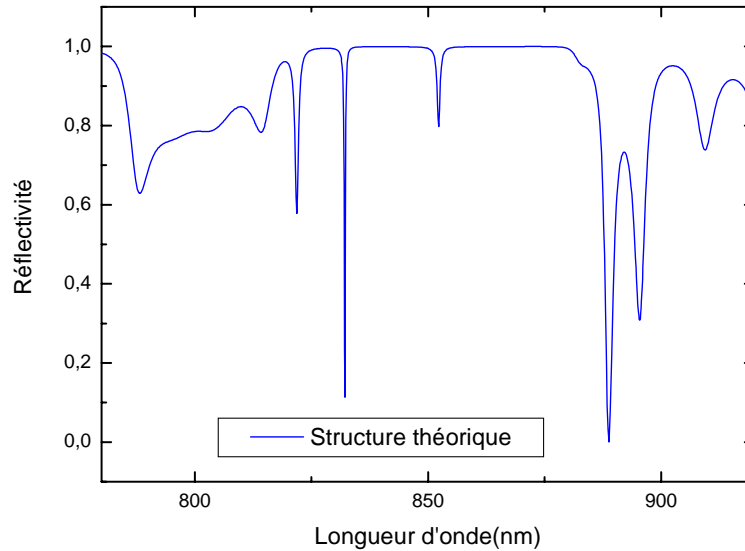
Ainsi notre composant dont nous visons la réalisation est une structure originale issue d'une optimisation réalisée par nos partenaires du laboratoire de photonique et nanostructures de Marcoussis (LPN).

Ce travail est basé sur l'approche de K.J. Knopp avec en plus une optimisation explicite de l'efficacité de pompage. Il consiste en la minimisation d'une fonction représentant l'écart entre le spectre d'une structure donnée et celui de la structure idéale.

Comme nous pouvons le constater sur la fig. 2-8 montrant le spectre résultant de ces calculs, une large fenêtre est ouverte au niveau du miroir supérieur autour de 800nm qui évite une diminution de l'efficacité de pompage due au déplacement du spectre d'origine thermique. L'absorption pour ce type de structure est maximale dans la zone dédiée au pompage, et de ce fait la transmission la plus faible possible vers le substrat ce qui permet d'en minimiser l'échauffement.

Une structure semblable a déjà été réalisée par le LPN [18]; mais le milieu actif était alors du matériau GaAs massif.

Dans notre cas la zone active est composée d'un triple puits quantique. Ce qui rend les problématiques de conception et de réalisation encore plus complexes car pour une structure aperiodique avec des couches qui ne sont pas des quarts d'onde, il est encore plus difficile de faire correspondre le maximum du champ et celui de la zone de gain.

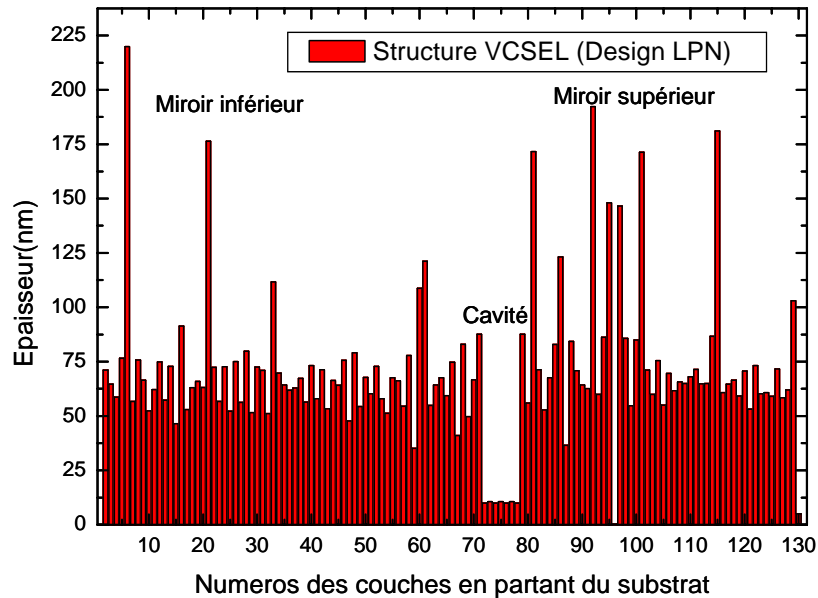


**Fig. 2-8 :** Spectre de réflectivité calculé de la structure VCSEL aperiodique

La microcavité optimisée est composée de deux réflecteurs constitués d'alternances de couches de  $Ga_{0.83}Al_{0.17}As$  et d' $AlAs$  de différentes épaisseurs (34,5 paires pour le miroir inférieur et 25 pour le miroir supérieur). Comme le montre la fig. 2-9 les empilements de couches constituant les miroirs sont complètement aperiodiques. La zone active est quant à elle composée d'un triple puits quantiques de  $GaAs$  avec des barrières de  $Ga_{0.70}Al_{0.30}As$ . L'épaisseur totale de cette zone active est de 247nm avec 10.6nm pour chaque puits quantiques, 10nm pour les barrières internes et 97.6nm pour celles externes.

Son épitaxie nécessite une très grande maîtrise des épaisseurs en général et en particulier celle de la zone active, permettant l'émission laser à la longueur d'onde souhaitée, pendant des croissances qui durent environ 15 heures. A cette condition se rajoute la nécessité d'avoir des épaisseurs uniformes sur toute la surface de la plaquette, condition impérative pour leur exploitation pour la manipulation de solitons.

L'épitaxie d'une telle structure dans un bâti de recherche tel que celui dont nous disposons est simplifiée en présence d'un contrôle en temps réel sur les épaisseurs déposées. Sans un tel contrôle, ce qui est notre cas maintenant que la technique RDA n'est plus opérationnelle, sa réalisation constitue un véritable défi auquel nous avons fait face pendant ces travaux et qui nous a conduit à mettre en place une méthodologie que nous allons détailler dans le paragraphe 2.4.2.4.1.



**Fig. 2-9 :** Epaisseurs calculées des différentes couches de la structure VCSEL optimisée pour le pompage optique (Le substrat est à gauche du graphique)

Nous allons en effet maintenant décrire les méthodologies que nous avons développées pour réaliser les croissances de ces structures VCSEL aperiodiques.

## 2.4.2 Optimisation de l'épitaxie

### 2.4.2.1 Recherche de la position optimale pour l'uniformité des dépôts :

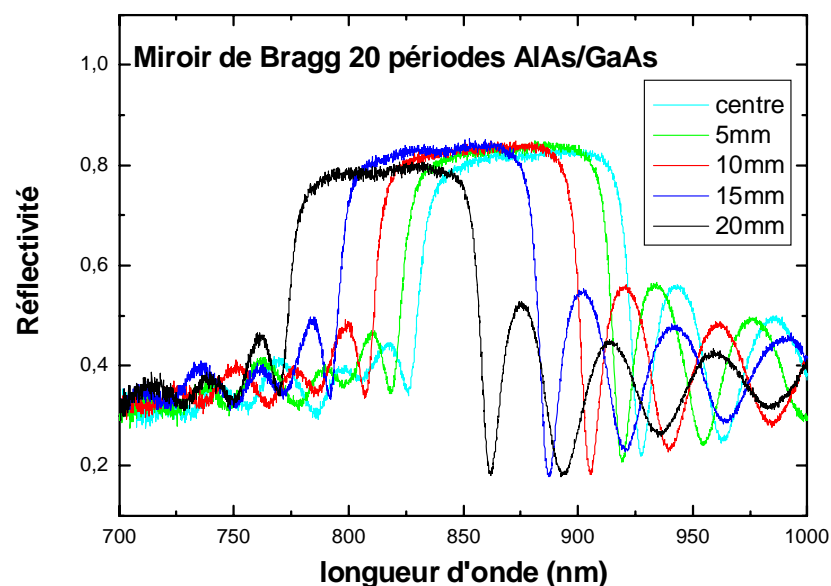
Pour élaborer nos structures, nous utilisons dans notre bâti des plaques de 2 ou 3 pouces, sur lesquelles nous souhaitons obtenir une très grande uniformité en épaisseur des couches déposées. Comme nous l'avons déjà expliqué, cette homogénéité dépend de la position de l'échantillon par rapport aux cellules.

L'optimisation de cette étape est nécessaire après ouverture du bâti. On vérifie tout d'abord le centrage des creusets dans les cellules (éléments III et As) à partir du hublot du bâti qui est leur diamétralement opposé ; éventuellement on ajuste le centrage en jouant légèrement sur le serrage des vis des brides des cellules. Dans une seconde étape, on mesure la distribution spatiale de leurs flux à l'aide d'une jauge, située sur le manipulateur comme le porte-substrat, et que l'on positionne à la place de ce dernier. L'intensité des flux doit être maximale pour une même position de jauge ; une nouvelle fois, si la condition n'est pas remplie, on peut procéder à un ajustement de leurs brides. On recherche ensuite la position « nominale » vers laquelle les axes des cellules convergent grâce à un hublot possédant le même axe, par

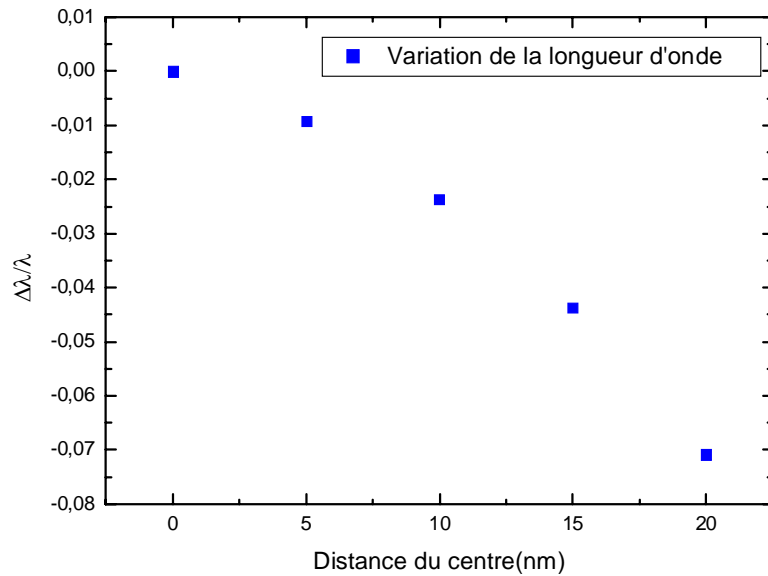
alignement optique du centre de ce hublot sur un petit échantillon localisé au centre d'un molybloc ; on joue pour ce faire sur la position angulaire du manipulateur sur lequel est fixé le molybloc. On repère tout d'abord la position angulaire du manipulateur qui correspond à la position « nominale ». Par le passé, les épitaxieurs du LAAS réalisaient la croissance de couches de GaAs/AlAs/GaAs sur une plaquette de GaAs sans mettre en rotation le substrat pour vérifier que la position de centrage des cellules correspondait à la position « nominale » (lobes concentriques de couleurs différentes qui devaient être centrés sur la plaquette). Cette étape n'est plus effectuée, car la technique de centrage des cellules est assez reproductible.

L'étape suivante vise à déterminer la position « d'uniformité ». Cette position que nous utilisons pour garantir l'uniformité des épitaxies n'est connue qu'approximativement ; elle est située à 21° environ de la position « nominale ». Cet écart angulaire doit être ajusté au cas par cas. Dans ce but, ayant fait tourner le manipulateur de 21°, nous réalisons des miroirs de Bragg simples AlAs/GaAs que nous caractérisons par réflectivité en cartographie. Ces mesures nous renseignent sur l'uniformité des dépôts pendant l'épitaxie et nous permettent de trouver la position optimale pour nos croissances, en ajustant l'angle « magique ».

La cartographie présentée sur la fig.2-10 montre une très grande inhomogénéité qui se traduit par un décalage en longueur d'onde vers les faibles valeurs pour les points excentrés (fig. 2-11). Cela signifie que les couches déposées sont plus épaisses au centre qu'au bord de l'échantillon. A 20mm du centre on a une erreur relative en longueur d'onde de -7% qui correspond à une erreur sur les épaisseurs du même ordre.

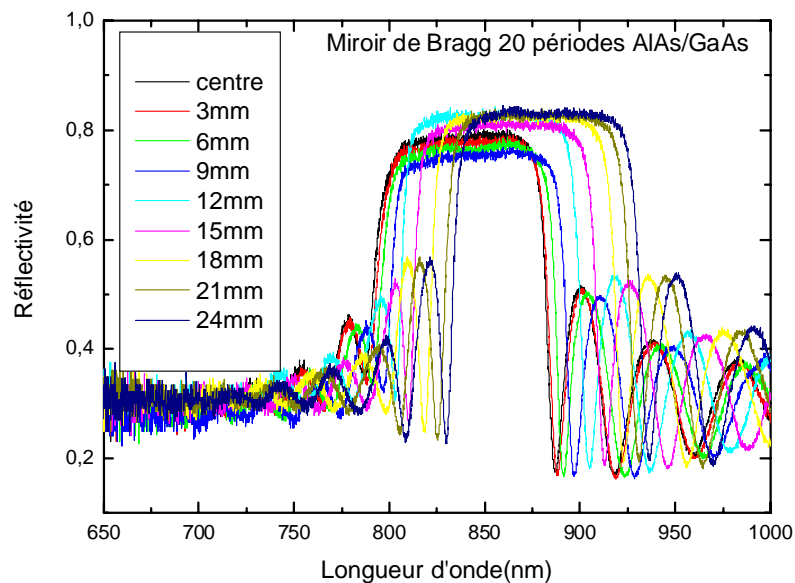


**Fig. 2-10 :** Cartographie de la réflectivité d'un échantillon, miroir de Bragg AlAs/GaAs de 20périodes, dont les épaisseurs de couches ne sont pas uniformes

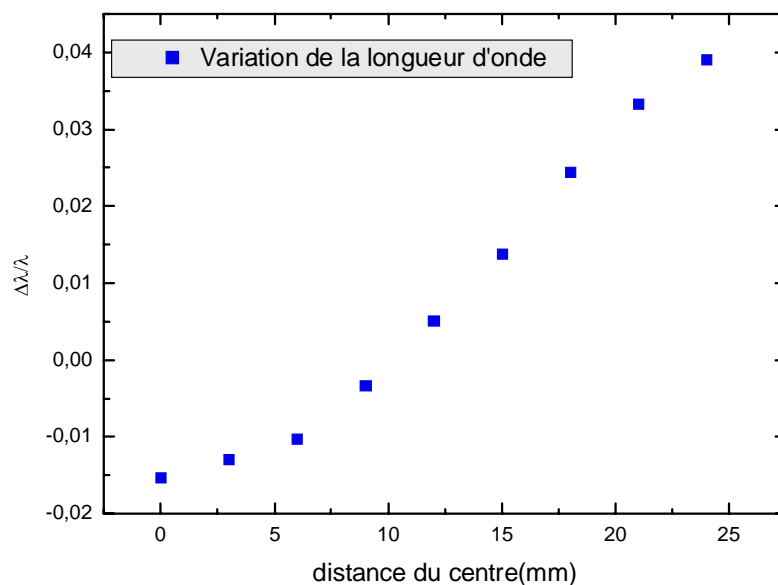


**Fig. 2-11** : Erreur relative sur la longueur de centrage du miroir de Bragg en fonction de l'éloignement du centre de l'échantillon

Les résultats obtenus à la suite de la caractérisation de cet échantillon nous permettent, à l'aide de l'abaque fournie par le fabricant du bâti (fig. 2-4), de situer la position angulaire  $\Phi$  effective par rapport à la position optimale et ainsi de la corriger pour l'épitaxie suivante. Toutefois, cette correction n'est pas précise et la position doit être ajustée pas à pas. C'est d'ailleurs ce que nous pouvons constater dans le cas de l'exemple présenté, où la fig. 2.12 correspond au spectre de réflectivité d'une structure identique à la première réalisée après correction de l'angle  $\Phi$ , et dont l'épitaxie suit celle de la première.



**Fig. 2.12** : Cartographie de la réflectivité d'un échantillon miroir de Bragg AlAs/GaAs de 20 périodes après une première correction



**Fig. 2-13 :** Erreur relative sur la longueur de centrage du miroir de Bragg en fonction de l'éloignement du centre de l'échantillon.

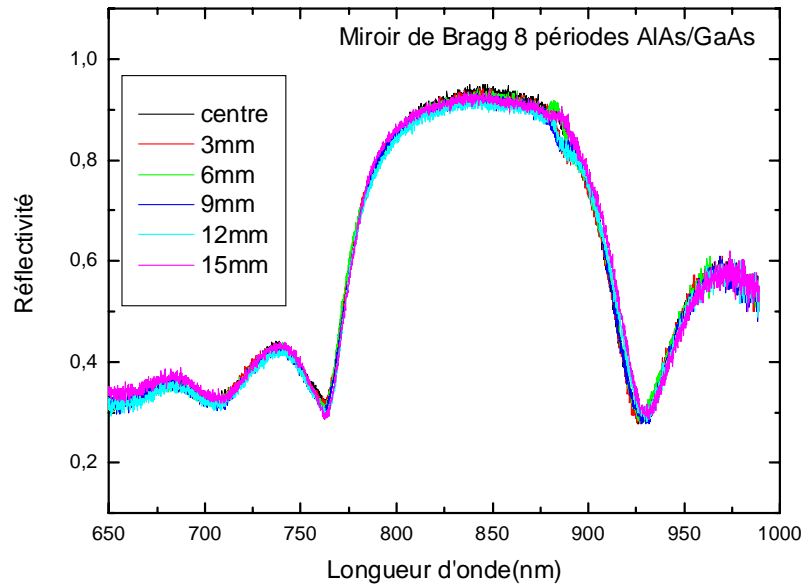
Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre du substrat, les spectres de réflectivité se décalent vers les grandes valeurs de la longueur d'onde (Fig. 2-13). Ce qui correspond à une erreur opposée à la précédente : les épaisseurs des couches sont maintenant plus épaisses au bord qu'au centre de l'échantillon.

Et même si l'erreur relative sur la longueur d'onde à 24mm du centre n'est désormais que de +4%, la conclusion qui s'impose à la suite de l'analyse de ces résultats est que la correction de l'angle  $\Phi$  réalisée après l'épitaxie précédente a été trop importante, et que la position optimale a été dépassée.

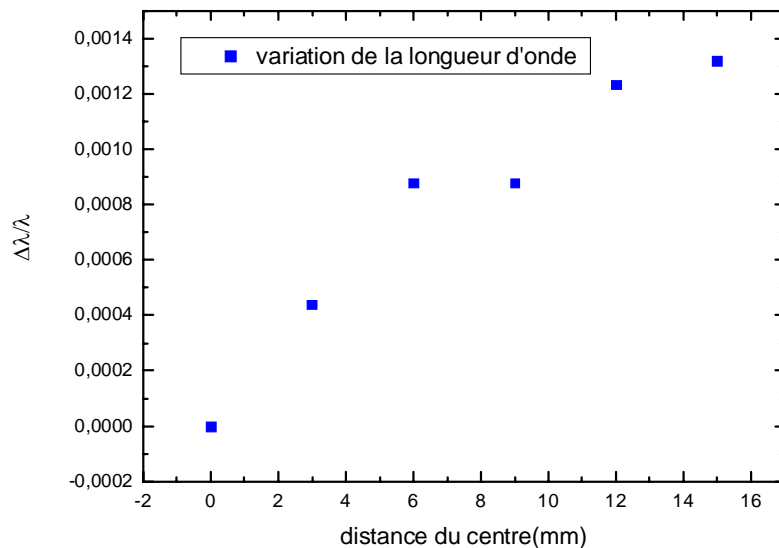
Ces résultats nous permettent de trouver une position intermédiaire pour laquelle est obtenue l'homogénéité de la croissance. Le miroir de Bragg présente en effet une uniformité parfaite comme en témoignent ses caractéristiques, données sur les fig. 2-14 et 2-15.

En effet les spectres de réflectivité mesurés en plusieurs points sur un rayon de 15 mm (fig. 2-14) sont tous superposés et l'erreur relative vers le bord de l'échantillon est inférieure à 0.14% (fig. 2-15).





**Fig. 2-14 :** Cartographie de la réflectivité d'un échantillon miroir de Bragg AlAs/GaAs de 8 périodes dont les épaisseurs de couches sont uniformes



**Fig. 2-15 :** Erreur relative sur la longueur de centrage du miroir de Bragg en fonction de l'éloignement du centre de l'échantillon.

L'obtention de ce résultat nous fait retenir la position angulaire  $\Phi$  correspondante comme position « d'uniformité ».

Toutefois, comme cette position particulière du manipulateur peut être affectée par les manipulations nécessaires au chargement et déchargement des échantillons, et surtout qu'elle dépend de l'état de charge des cellules, elle a été systématiquement vérifiée et ajustée si nécessaire avant chaque nouvelle série de croissances, tout au long de nos travaux, en

comparant, pour des structures de calibrage, les spectres mesurés et ceux calculés à l'aide d'un logiciel de simulation de réflectivité de multicouches.

### **2.4.2.2 Optimisation de la croissance des puits quantiques**

Les propriétés des puits quantiques sont définies par la nature des matériaux impliqués (puits et barrières) et leur largeur, paramètres qui déterminent l'énergie du gap du puits, donc la longueur d'onde d'émission, et les hauteurs de barrière de potentiel des bandes de valence (offset des trous), et des bandes de conduction (offset des électrons), qui déterminent la stabilité de leur émission en température.

Dans ce qui va suivre nous allons exposer nos travaux visant à optimiser les conditions de croissance des puits quantiques GaAs/GaAlAs identiques à ceux de la structure visée. En effet, d'une part, ces derniers constituent le coeur de la zone active des VCSELs et, d'autre part, leur optimisation indique les conditions d'épitaxie des matériaux impliqués, alliages GaAlAs et binaires associés, qui sont les plus favorables.

#### **2.4.2.2.1 Problématique**

Les diodes laser sont généralement élaborées à haute température, environ 700°C, car cette gamme conduit aux matériaux de propriétés de luminescence les meilleures. Aussi, pour préparer la croissance de ces composants, les consignes optimales doivent être recherchées dans cette gamme de température. Mais pour les températures de croissance supérieures à la température d'évaporation congruente (630°) du GaAs, la désorption de l'élément Ga intervient et diminue la vitesse de croissance des matériaux le contenant. Si une légère variation de température intervient pour la croissance du composant liée à la non-reproductibilité des croissances, on aura alors un puits de longueur d'onde de luminescence décalée et des couches avec des épaisseurs, et des compositions pour les alliages, différentes de celles prévues. Cela n'affectera pas les performances globales des diodes laser émettant par la tranche. En revanche, ce problème sera dramatique pour les VCSELs pour lesquels les épaisseurs doivent être garanties à 1%, pour obtenir les conditions de résonance. Au LAAS, ces structures étaient jusqu'ici réalisées de manière reproductible grâce à l'utilisation d'un contrôle optique en temps réel des épaisseurs des multicouches en croissance. Comme nous n'en disposons plus, nous avons optimisé les conditions d'élaboration des puits pour des températures inférieures à la température d'évaporation congruente du GaAs, pour éviter les problèmes de non reproductibilité que nous aurions rencontrés si la croissance avait été effectuée à ces hautes températures sans contrôle in situ.

#### 2.4.2.2 Croissance de puits à température modérée

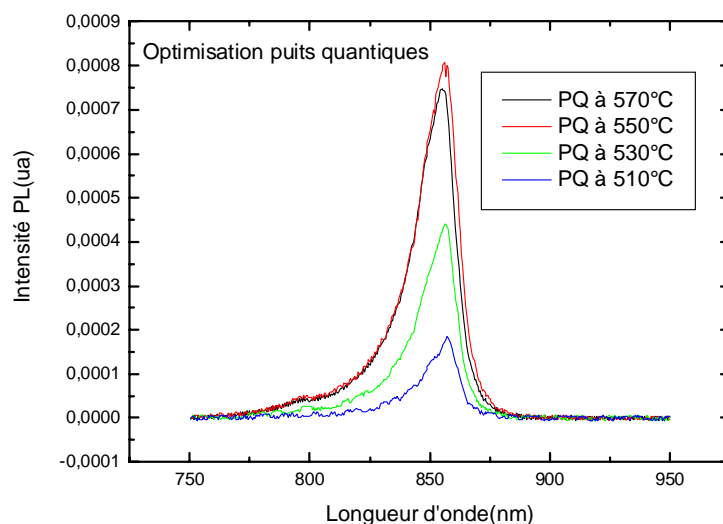
Une température de croissance alternative du GaAlAs souvent utilisée pour les composants électroniques se situe autour de 610°C, température légèrement inférieure à la température d'évaporation congruente du binaire GaAs pour laquelle le phénomène de désorption des espèces (Ga, As) n'est pas significatif.

Cependant, les puits quantiques élaborés à une température de cet ordre sont d'un ordre moins luminescents que ceux élaborés à 700°C. Aussi avons-nous recherché si une autre gamme de température pouvait conduire à de meilleurs résultats.

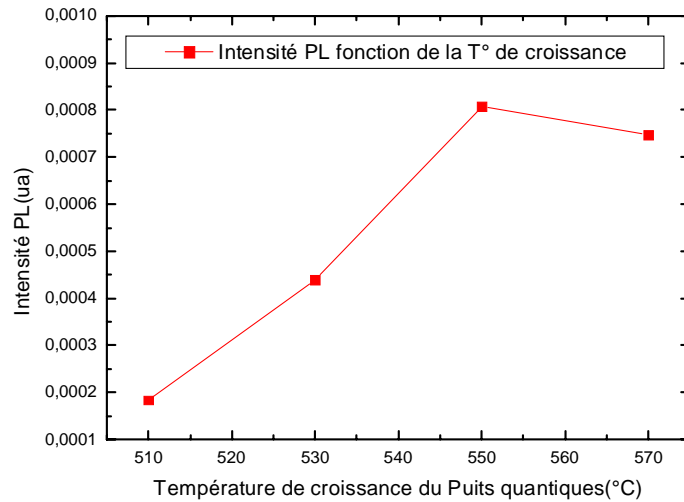
Même si de telles études comparatives existent déjà dans la littérature [19][20], nous en avons réalisées ici pour trouver les conditions de croissance pour la croissance d'un triple puits qui présente une caractéristique correcte de luminescence sur le bâti dont nous disposons.

Nous allons présenter les résultats de cette optimisation qui, par la combinaison des valeurs optimales de tous ces paramètres, nous a permis d'obtenir des puits quantiques présentant les meilleures caractéristiques de luminescence.

Dans le but d'optimiser la luminescence des puits pour la zone active des structures VCSEL que nous cherchons à épitaxier, nous avons réalisé une série de puits quantiques à plusieurs températures, -510°C, 530°C, 550°C et 570°C,- avec une vitesse de croissance du GaAs de 0.528µm/h et un flux d'As de  $1.42 \cdot 10^{-5}$ T conditions alors correspondant au meilleur état de surface observé par RHEED. La comparaison des spectres de photoluminescence de ces échantillons, présentée sur la fig. 2-16 et la courbe de la fig. 2-17, nous montre que la température la plus favorable à la croissance est 550°C. Ainsi nous avons retenu cette température pour l'élaboration des cavités des structures VCSEL que nous visions.

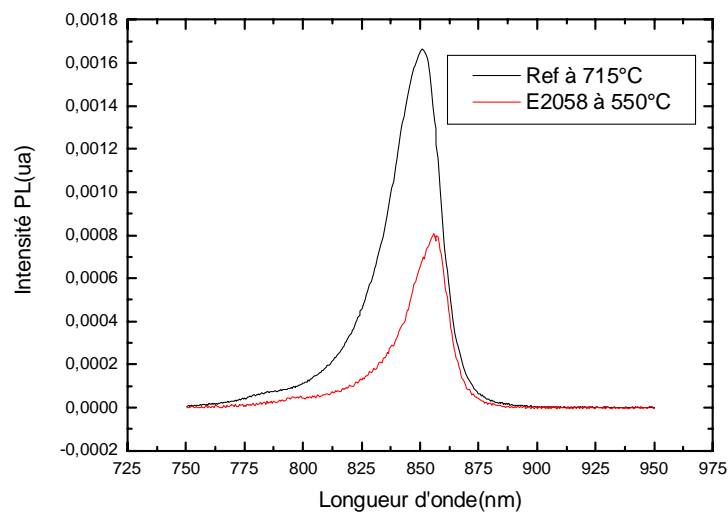


**Fig. 2-16 :** Spectres de photoluminescence à température ambiante de triples puits quantiques GaAs réalisés à différentes températures de croissance



**Fig. 2-17 :** Evolution de l'intensité de photoluminescence de triples puits quantiques GaAs en fonction de la température de croissance

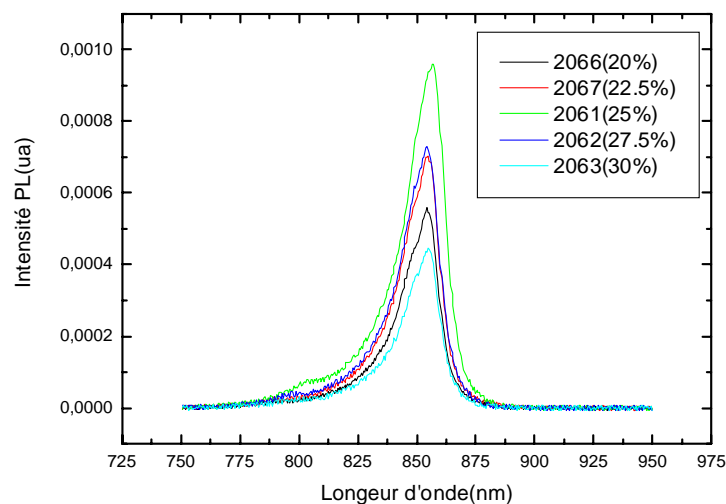
La fig. 2-18 montrant la comparaison entre le spectre de luminescence du puits réalisé à 550°C et celui d'une référence épitaxiée à 715°C (la meilleure luminescence obtenue dans le groupe), nous permet de constater une valeur plus faible, d'un facteur 2, de l'intensité de photoluminescence, mais aussi de la largeur à mi-hauteur dans le cas d'une croissance à 550°C. Par conséquent à cette température nous pouvons réaliser une zone de gain des structures VCSEL de bonne qualité, et ce sans problème de désorption, donc avec un recouvrement entre le gain et la résonance de la cavité plus aisé à réaliser. Les caractéristiques de luminescence des puits élaborés avec ces conditions expérimentales que nous avons obtenues tout au long de ces travaux de thèse ont été assez reproductibles. La qualité des semi-conducteurs III-V épitaxiés dans le bâti sur lequel nous élaborons nos structures est donc correcte.



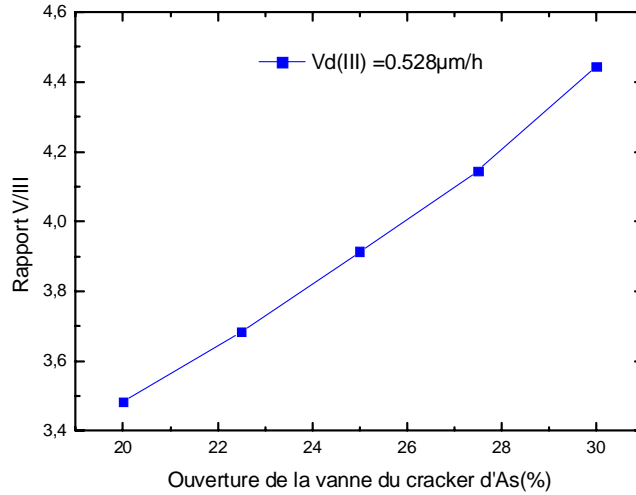
**Fig. 2-18 :** Comparaison des spectres de photoluminescence à température ambiante des meilleurs triples puits quantiques réalisés à basse température (550°C) et à haute température (715°C)

### 2.4.2.2.3 Influence du flux d'As

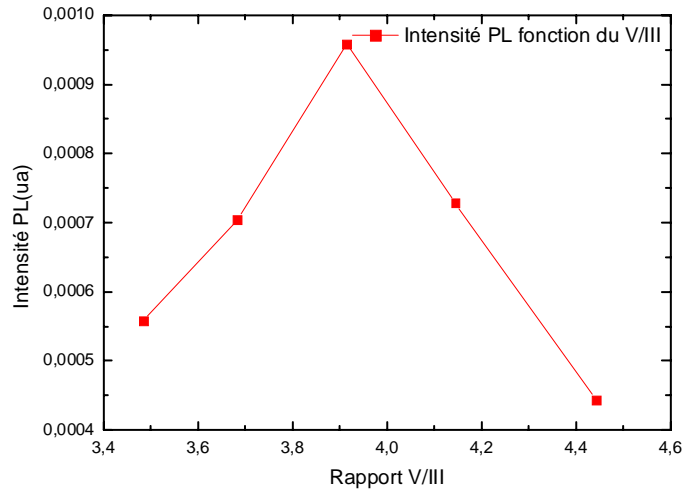
Comme nous l'avons déjà évoqué, le rapport des flux V/III utilisé pendant une croissance est un paramètre très important en épitaxie par jets moléculaires. Aussi avons-nous réalisé une série de puits quantiques avec des valeurs différentes du flux d'As autour de la valeur utilisée pour l'optimisation en fonction de la température de croissance (valeurs d'ouverture de la vanne pointeau de la cellule 'cracker' d'As qui déterminent la valeur du flux : 20%, 22.5%, 25%, 27.5%, et 30%, correspondant:  $1.33 \cdot 10^{-5}T$ ,  $1.37 \cdot 10^{-5}T$ ,  $1.42 \cdot 10^{-5}T$ ,  $1.47 \cdot 10^{-5}T$ ,  $1.55 \cdot 10^{-5}T$ , déduits de la caractérisation du rapport V/III unitaire pour différentes vitesses de croissance) et leur caractérisation par photoluminescence nous a permis de constater, comme le montrent les spectres de la fig. 2-19 et les courbes des fig. 2-20 et 2-21 que le flux le plus favorable est  $1.42 \cdot 10^{-5}T$  (ouverture pointeau 25%) qui, dans nos conditions de croissance, correspond à un rapport V/III=3.9. Les puits quantiques que nous avons réalisés pendant ces travaux de thèse ont donc été épitaxiés à une vitesse de  $0.528\mu\text{m/h}$  pour le GaAs et  $0.754\mu\text{m/h}$  pour le  $\text{Ga}_{0.70}\text{Al}_{0.30}\text{As}$ , avec un rapport de flux V/III =3.9 à la température de  $550^\circ\text{C}$ . Ce sont également les conditions que nous avons utilisées pour la croissance des VCSELs a périodiques et celle des multicouches pour l'étude du procédé d'oxydation  $\text{AlOx}$ .



**Fig. 2-19 :** Spectres de photoluminescence de triples puits quantiques GaAs réalisés avec différentes valeurs du rapport V/III.



**Fig. 2-20** : Evolution du rapport V/III en fonction de l'ouverture de la vanne pointeau de la cellule cracker d'Arsenic à la vitesse de croissance du GaAs de 0.528 $\mu\text{m/h}$



**Fig. 2-21** : Evolution de l'intensité de photoluminescence de triples puits quantiques GaAs/GaAlAs ( $x_{\text{Al}}=30\%$ ) en fonction de la valeur du rapport V/III

### 2.4.2.3 Optimisation finale pour la croissance des structures VCSEL aperiodiques

#### 2.4.2.3.1 Croissance préalable d'une demi-cavité

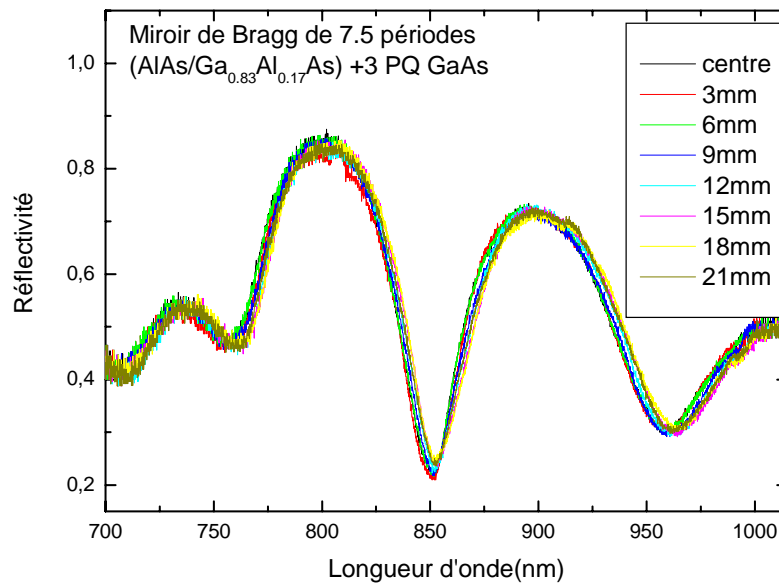
Dans le cas des structures VCSEL, afin d'affiner l'optimisation de l'uniformité des épaisseurs, nous procédons à une ultime vérification en réalisant une demi-cavité dans les conditions de croissance optimales avant leur réalisation.

Cette demi-cavité est composée d'un miroir de Bragg de 7.5 paires de couches AlAs/Ga<sub>0.83</sub>Al<sub>0.17</sub>As au-dessus duquel se trouve une cavité avec un triple puits quantique. Les couches du miroir et la cavité sont identiques à celles de la structure que nous voulons réaliser.

La cartographie de la caractérisation par réflectivité d'un de ces échantillons, qui correspond à la dernière campagne de croissance, (Fig. 2-22) montre tout d'abord une très grande

homogénéité. En effet, une quasi superposition des spectres mesurés à différents points d'un même rayon est obtenue. L'erreur relative due au décalage en longueur d'onde est de 0.8% à 21mm du centre du substrat. Cette valeur certes plus élevée que celle que nous avons obtenue auparavant est tout de même un très bon résultat.

D'autre part, on remarque que la raie d'absorption au milieu de la stop-band prévue à 852nm est située à 851nm ; ce qui traduit une erreur de 0.1%.



**Fig. 2-22 :** Cartographie de la réflectivité d'une demi-cavité avec un miroir de Bragg AlAs/Ga<sub>0,83</sub>Al<sub>0,17</sub>As de 7.5 périodes et un triple puits quantique GaAs/Ga<sub>0,67</sub>Al<sub>0,3</sub>As

Après avoir validé l'optimisation des conditions expérimentales, les composants sont ensuite réalisés. Ces structures complexes ont une durée de croissance de l'ordre de 15 heures. Malgré nos efforts d'optimisation et de vérification préalables, toutes les structures que nous avons réalisées (une dizaine) ne présentaient pas les caractéristiques de réflectivité qui étaient attendues.

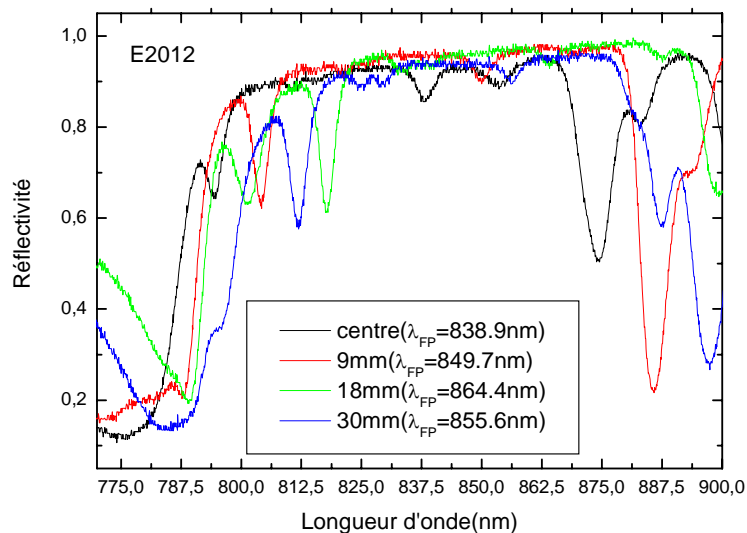
Dans la dernière campagne, nous avons fait une étude poussée des empilements réalisés par microscopie à balayage au service de microscopie de l'Université Paul Sabatier. Par la suite, un équipement de ce type a été installé dans la salle blanche du LAAS ; nous l'utilisons régulièrement car il nous donne des informations très précieuses. En effet, cette étude nous a indiqué la nature des problèmes que nous rencontrions.

#### 2.4.2.4 Diagnostic par microscopie électronique à balayage

##### 2.4.2.4.1 Réalisation d'une première structure VCSEL

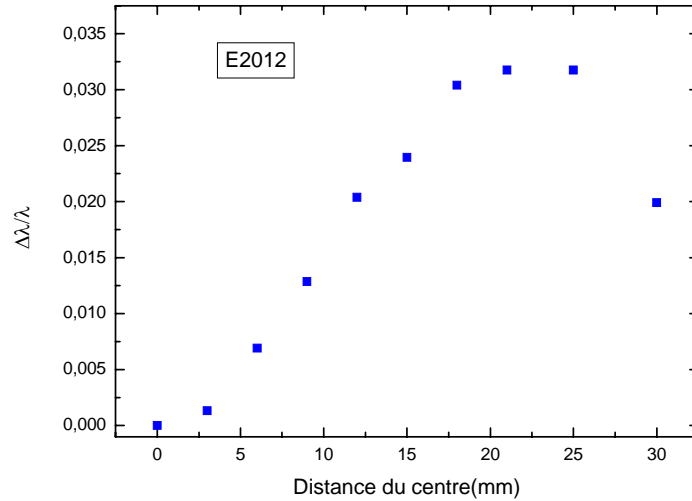
Ayant procédé à une optimisation poussée des paramètres pouvant influencer sur l'épitaxie de la structure laser, avec une calibration par oscillation RHEED des vitesses de croissance et la

procédure de recherche d'uniformité et de contrôle de demi-cavité que nous venons de décrire (la fig. 2-22 correspond au spectre de réflectivité de la demi-cavité de cette série), nous avons réalisé un premier échantillon à la température de 550°C avec un rapport V/III =3.9, pour une vitesse de croissance de 0.528µm/h pour le binaire GaAs, de 0.636µm/h pour le binaire AlAs et le ternaire GaAlAs (0.17), à la position donnant la meilleure uniformité sur un substrat de trois pouces. Pour rendre plus souple la réalisation des alternances des couches d'AlAs et de Ga<sub>0,83</sub>Al<sub>0,17</sub>As, nous avons mis à profit le fait que notre bâti de croissance possède deux cellules d'Aluminium. Une cellule n'est utilisée que pendant la croissance de la couche d'AlAs (consigne en température correspondant à une vitesse de croissance d'AlAs de 0.528µm/h), l'autre laissée ouverte pour toute la croissance (consigne en température correspondant à une vitesse de croissance d'AlAs de 0.108µm/h). La cartographie du spectre de réflectivité obtenue sur cet échantillon (fig. 2-23) est inhomogène. Une erreur relative de 3 % sur la longueur d'onde de résonance de la cavité est évaluée à 20mm du centre de l'échantillon (fig. 2-24). Par souci de clarté nous n'avons représenté que quelques spectres à différents endroits de l'échantillon. La comparaison entre le spectre de réflectivité de la structure visée et celui mesurée sur notre échantillon montre un décalage très net entre les deux (fig. 2-25). Les résonances des deux cavités sont respectivement situées à 852nm (calculée) et 840nm (mesurée).

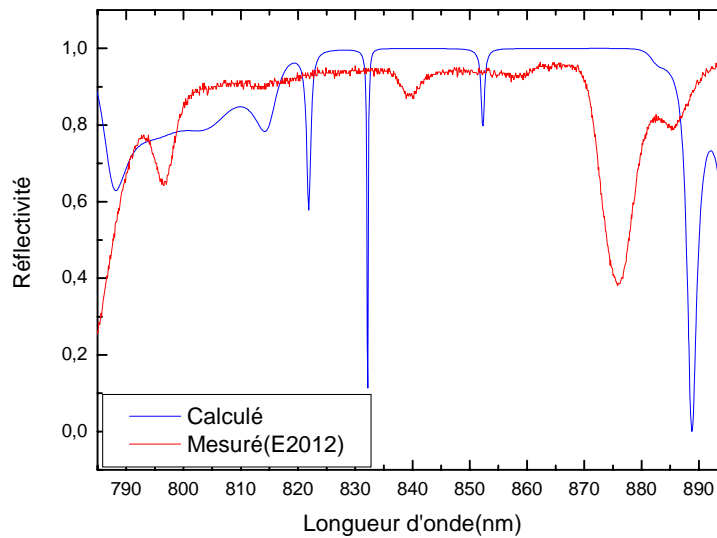


**Fig. 2-23** : Cartographie de la réflectivité de l'échantillon 2012





**Fig. 2-24 :** Erreur relative sur la longueur de résonance de la cavité en fonction de l'éloignement du centre de l'échantillon.

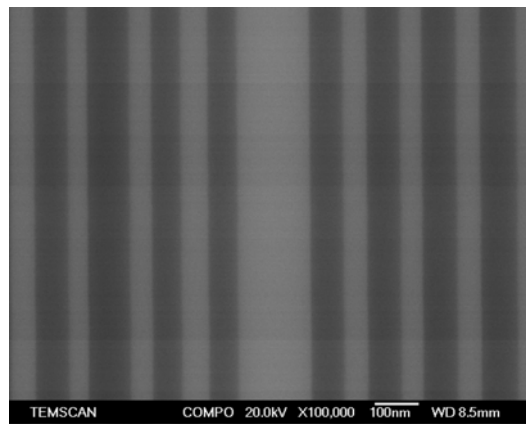


**Fig. 2-25 :** Comparaison entre le spectre de réflectivité visé et celui mesuré de l'échantillon 2012

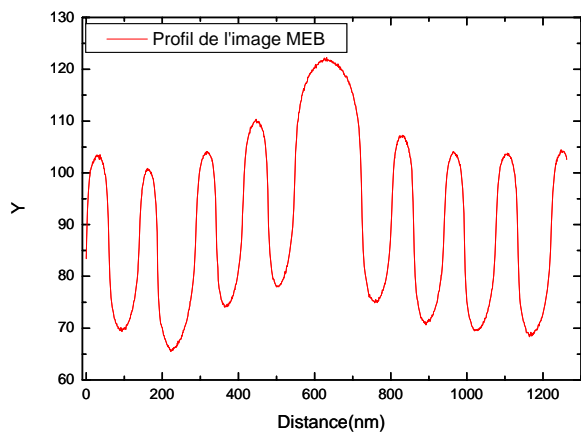
Afin de comprendre et expliquer la différence entre la structure réalisée et celle calculée, nous avons mis en place une méthodologie permettant de réaliser un diagnostic post-croissance des erreurs survenues pendant l'épitaxie.

Pour cela nous clivons un morceau de l'échantillon pour réaliser sur la tranche les photos des différentes couches à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (Fig. 2-26a). Pour une bonne précision de la méthode, nous gardons toujours les mêmes conditions pour toutes les séries de photos. Ensuite à l'aide d'un logiciel de traitement d'image, en tirant profit du contraste entre l'AlAs et le  $\text{Ga}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}$ , nous traçons les profils d'intensité des photos (Fig. 2-26b). Les dérivées de ces profils présentent des extrema qui correspondent aux interfaces entre les couches de la structure et la différence entre deux extrema consécutifs donne l'épaisseur (en nanomètres) de la couche qui les sépare. Il faut noter que lors de ce

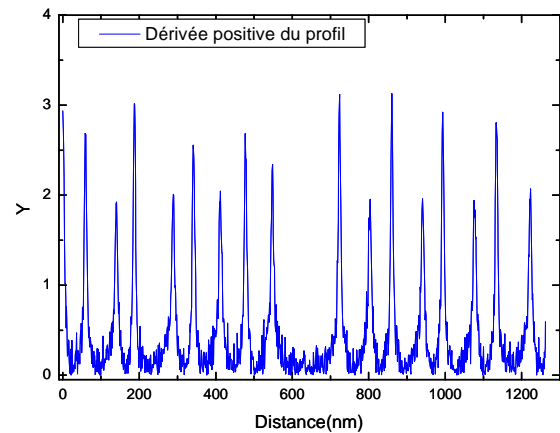
traitement la dérivée de chaque profil d'image est d'abord élevée au carré, puis on extrait la racine carrée du résultat qui nous donne ce qu'on appelle la dérivée positive, information plus commode à exploiter lors de l'analyse des résultats (Fig. 2-26c).



(a)



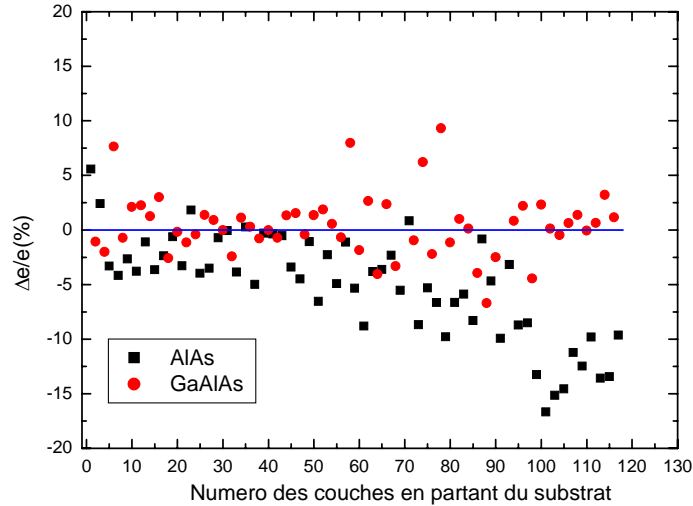
(b)



(c)

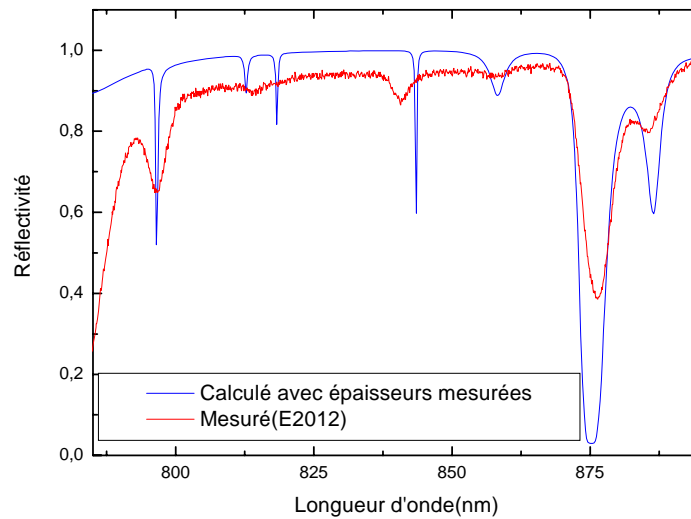
**Fig. 2-26 :** Image au microscope à balayage électronique (MEB) d'une partie de la structure de l'échantillon (a) ; Profil de l'image (b) et sa dérivée « positive » (c).

Ainsi par cette méthode on détermine les épaisseurs de toutes les couches de la structure dans la direction de croissance en utilisant comme référence un miroir de Bragg contrôlé par diffraction X et fourni par la société ULM Photonics (partenaire au sein du projet Funfacs). Le bilan de la comparaison entre les épaisseurs ainsi mesurées et celles visées est présenté sur la fig. 2-27. Il nous permet de constater, d'une part, une certaine stabilité de la cellule de gallium pendant l'épitaxie avec tout de même une erreur sur les épaisseurs de l'ordre de  $\pm 2.5\%$  et, d'autre part, une dérive importante de la cellule d'Aluminium principalement pendant la seconde partie de la croissance qui se manifeste par des erreurs allant jusqu'à  $-15\%$  en fin d'épitaxie.



**Fig. 2-27 :** Bilan des erreurs sur les épaisseurs des couches pendant l'épitaxie de la structure 2012

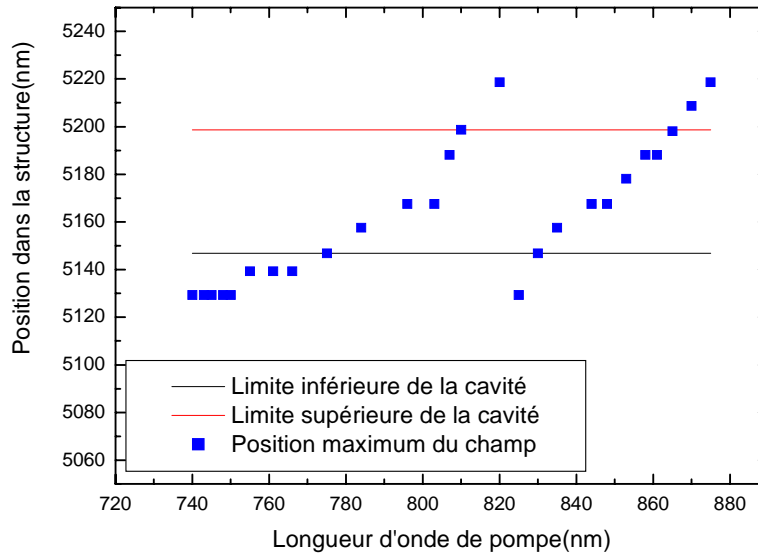
Pour une vérification de cette méthodologie, nous avons procédé à un calcul de réflectivité en utilisant les épaisseurs des couches que nous avons mesurées. La comparaison du spectre issu de ce calcul avec celui mesuré sur l'échantillon montre un très bon accord (fig. 2-28). Ce résultat constitue donc une validation de la méthodologie que nous avons développée.



**Fig. 2-28 :** Comparaison du spectre de réflectivité de l'échantillon et celui calculé avec les épaisseurs mesurées par MEB.

Toutefois, malgré la différence de cette structure (2012) avec celle visée, il apparaît à l'analyse de son spectre de réflectivité que la zone située autour de 800nm pourrait servir de fenêtre de pompage optique. Pour vérifier cette hypothèse nous avons utilisé les épaisseurs mesurées avec notre technique pour faire un calcul du profil du champ optique dans la structure pour différentes valeurs de la longueur d'onde de pompage.

Le résultat de ce calcul présenté sur la fig. 2-29 montre, sur une gamme de longueurs d'onde de pompe de 730nm à 880nm, deux zones distinctes où il y a un bon recouvrement entre un maximum des oscillations du champ optique et le centre de la cavité où sont localisés les trois puits quantiques, condition nécessaire à l'effet laser. La première située entre 785nm et 810nm semble être la fenêtre la plus propice au pompage optique car la réflectivité y varie de 0.3 à 0.9 alors que la seconde zone entre 830nm et 875nm est située au niveau de la stop-band où la réflectivité est supérieure à 0.96.



**Fig. 2-29** : Position du maximum des oscillations du champ optique par rapport à la cavité.

Cependant, même si cet échantillon semble avoir des potentialités d'émission laser sous pompage optique, il reste tout de même très inhomogène avec une longueur d'onde de résonance de la cavité qui varie de 838.9 à 864.4 sur 20mm.

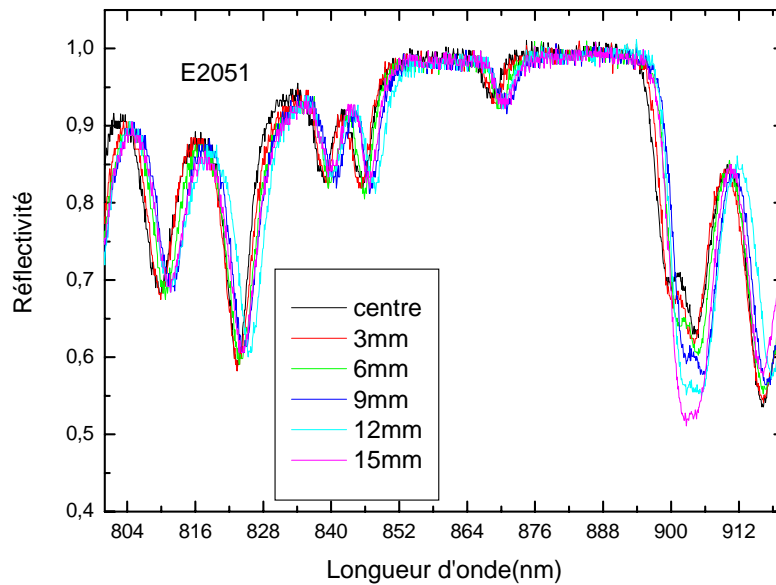
C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser les résultats de notre technique, donnant le bilan des erreurs au cours de l'épitaxie, pour corriger ces erreurs afin de réaliser une nouvelle structure.

#### 2.4.2.5 Echantillon 2051

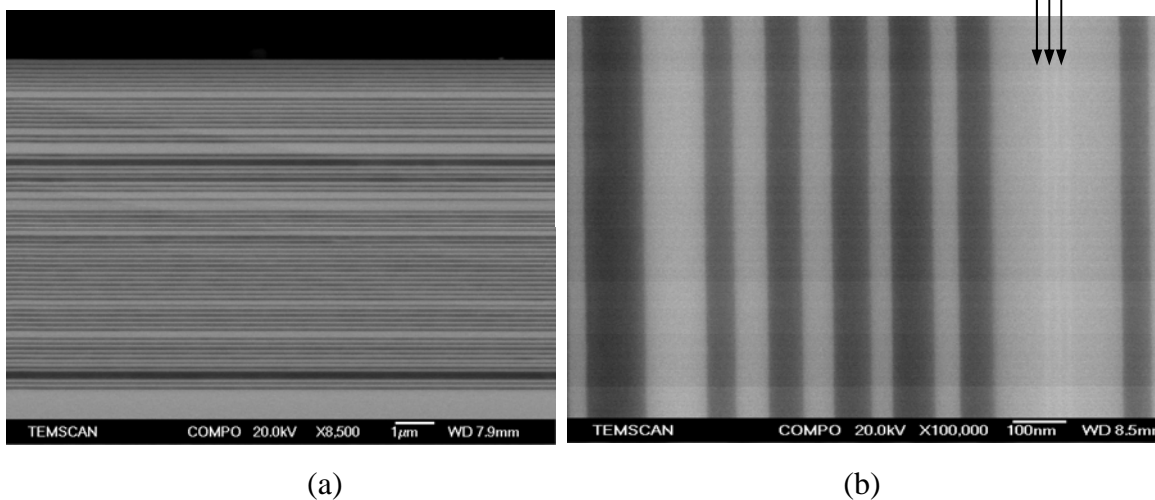
Les caractérisations et analyses de la structure précédente (E2012) nous ont permis d'estimer l'écart avec le calcul, l'inhomogénéité de l'échantillon, les erreurs sur les épaisseurs des couches et la dérive des cellules dans le temps pendant la croissance.

A l'aide de toutes ces informations nous avons procédé au réajustement des paramètres concernés.

Dans ce qui va suivre nous allons présenter les caractéristiques de l'échantillon issu de cette épitaxie (E2051).



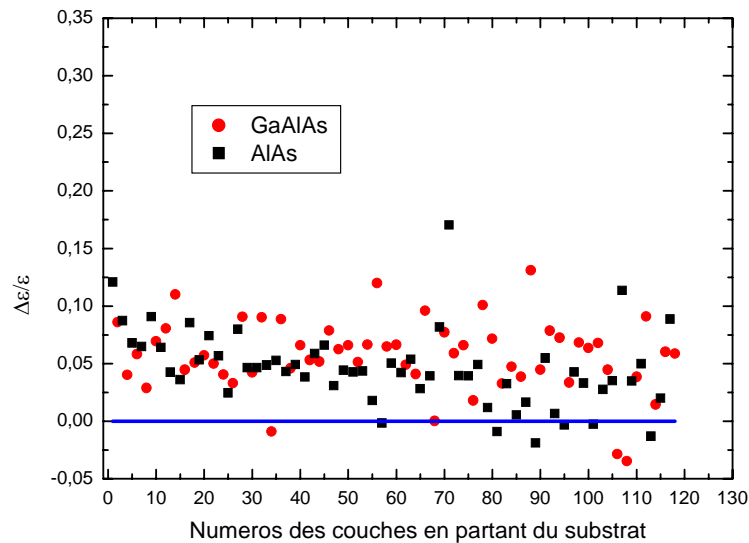
**Fig. 2-30** : Cartographie de la réflectivité de l'échantillon 2051



**Fig. 2-31** : (a) Image MEB de la structure entière. (b) Zoom de la zone active composée de trois puits quantiques visibles à droite sur la photo.

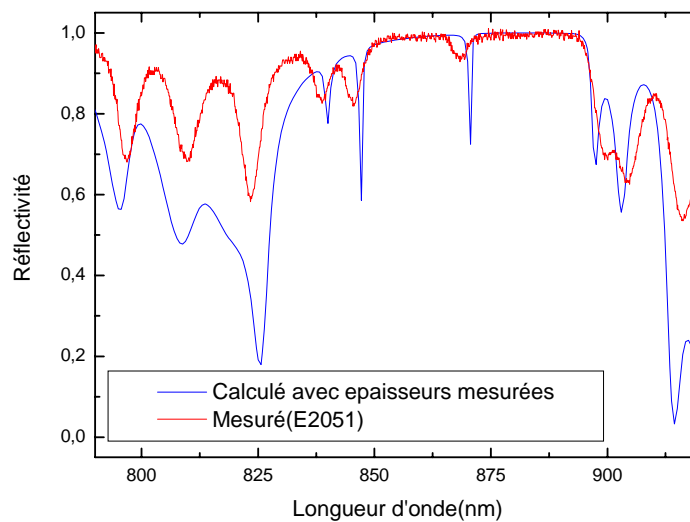
La réflectivité mesurée en différents points de la structure montre qu'elle est très uniforme (Fig. 2-32). En effet l'erreur relative due au décalage en longueur d'onde sur un rayon de 15mm est au maximum égale à 0.3%. La longueur d'onde de résonance de la cavité varie de 868.4nm à 871nm. Cet échantillon très uniforme est tout de même décalé en longueur d'onde par rapport à la structure visée (868.4nm au lieu de 852.4). Pour expliquer ce résultat, nous l'avons analysé avec notre méthode de diagnostic post croissance. Même si le bilan de cette analyse présenté sur la fig. 33 permet de constater une correction de la dérive des cellules, il

apparaît une surestimation des épaisseurs en moyenne de l'ordre de 5% sur les deux binaires. Donc la croissance de couches plus épaisses que celles prévues expliquerait l'obtention d'une microcavité dont le spectre est décalé vers une longueur d'onde supérieure à celle visée.



**Fig. 2-33 :** Bilan des erreurs sur les épaisseurs des couches pendant l'épitaxie de la structure 2051

La précision de ces mesures d'épaisseurs est démontrée par le très bon accord entre le spectre calculé avec ces épaisseurs et celui mesuré sur l'échantillon observé sur la fig. 2-34.



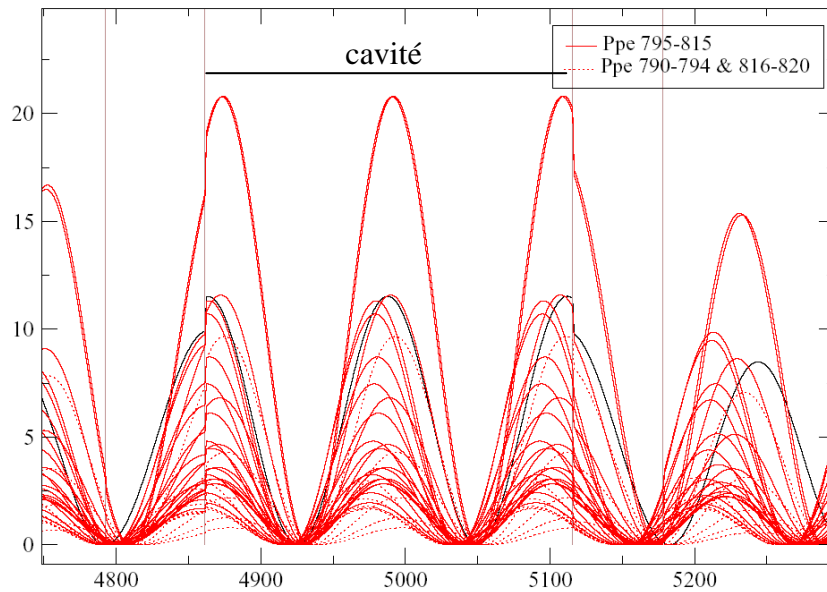
**Fig. 2-34 :** Comparaison du spectre de réflectivité de l'échantillon et de celui calculé avec les épaisseurs mesurées par MEB.

Ces résultats nous indiquent que la correction que nous avons apportée a permis de stabiliser les variations de flux observées sur la cellule d'AlAs. Toutefois, les vitesses sont plus grandes que prévu. Nous avons lors d'un troisième essai tenté d'améliorer ces valeurs. Nous avons hélas eu un problème avec la cellule d'aluminium et avons dû ouvrir le bâti. Le filament de la

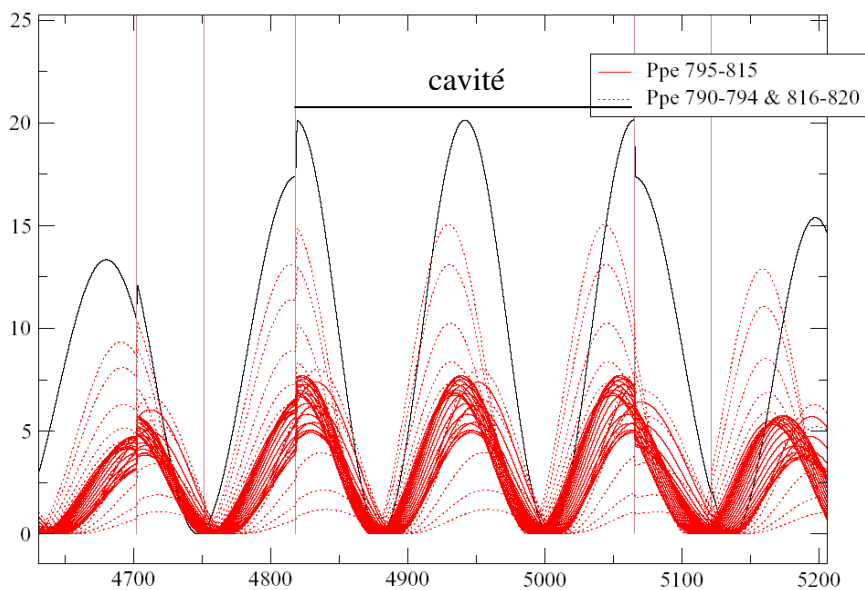
cellule avait effectivement un problème de court-circuit. Après avoir changé les creusets et les avoir rechargé avec de l'aluminium et du gallium, nous avons relancé le bâti. Hélas, les essais que nous avons faits conduisaient à des résultats toujours différents, malgré le soin que nous avons apporté aux calibrations (homogénéité, vitesses de croissance). Il faut en effet attendre plusieurs dizaines d'heures d'utilisation pour stabiliser les vitesses de croissance. Le nombre de structures VCSEL réalisables entre chaque ouverture du bâti est pourtant limité à un nombre réduit (environ une vingtaine, tous les étalonnages étant inclus). De ces résultats insatisfaisants, nous avons conclu que le bâti sur lequel nous travaillons ne permet pas de réaliser ces épitaxies de manière fiable, du moins dans la géométrie manipulateur/cellules qui permet l'optimisation de l'uniformité des dépôts, et sans contrôle in situ. En effet, nous pensons que l'origine de nos problèmes se trouvent dans la trop grande sensibilité des vitesses de croissance des matériaux III à la distribution des flux émis des cellules d'éléments III. La formation de gouttelettes/dépôts à l'orifice d'une cellule, qui se produit souvent, un léger défaut d'ouverture du cache de la cellule aura un effet désastreux sur la géométrie de la structure épitaxiée. Dans ce bâti, les cellules utilisées sont des cellules standards, qui possèdent un simple filament pour chauffer le creuset sur sa longueur. A notre connaissance, il n'existe donc pas de solution simple aux problèmes que nous avons rencontrés. Seul l'achat d'un bâti de nouvelle génération, conçu pour épitaxier des structures complexes, contrôlées en homogénéité et en épaisseur, permettra de réaliser les structures de ce type dans des conditions correctes. Ce bâti devrait arriver au LAAS prochainement

La structure 2051 est donc celle que nous avons élaborée qui correspond le plus à la structure visée. On constate en effet que les caractéristiques de cette structure sont fort semblables à celles de celui issu des calculs d'optimisation, en les décalant vers le rouge de 15nm.

Nous avons essayé de tirer parti de cet échantillon. On remarque sur son spectre de réflectivité (fig. 2-34) qu'autour de 800nm existe une fenêtre propice au pompage de la structure. C'est pourquoi, avant une caractérisation par pompage optique, il a été jugé nécessaire d'étudier, pour des longueurs de pompe se situant dans cette zone, le champ intra cavité expérimental (fig. 2-35) en utilisant les épaisseurs mesurées avec notre technique.



**Fig. 2-35 :** Profil expérimental du champ intra cavité calculé avec les épaisseurs mesurées. (Avec en noir le champ à la résonance de la cavité)  
La zone centrale est la zone active et les traits de part et d'autre délimitent les premières couches des miroirs.



**Fig. 2-36 :** Profil théorique du champ intra cavité de la structure visée. (Avec en noir le champ à la résonance de la cavité). La zone centrale est la zone active et les traits de part et d'autre délimitent les premières couches des miroirs.

En regardant ce champ intra cavité expérimental, on constate que par rapport au champ théorique (fig. 2-36), c'est-à-dire celui de la structure visée, les champs de pompe sont moins resserrés. Ce qui pourrait s'expliquer par les erreurs commises sur les épaisseurs des couches pendant la croissance qui ont induit un décalage en longueur d'onde du spectre de réflectivité de la structure réalisée.



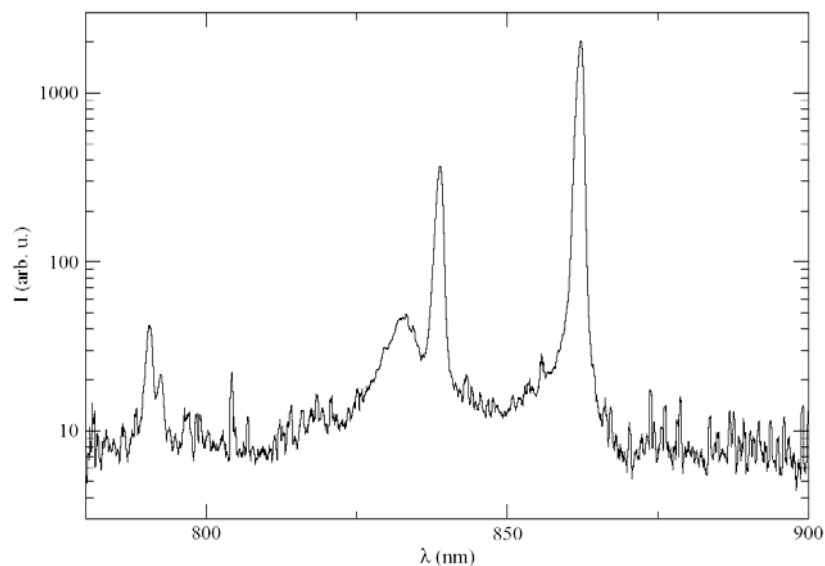
Néanmoins il apparaît un assez bon recouvrement entre les champs de pompe, le champ laser (champ à la résonance de la cavité) et le centre du milieu actif où sont localisés les trois puits quantiques. Il existe donc une potentialité d'émission laser sous pompage optique dans cette gamme de longueur d'onde de pompe.

## 2.5 Pompage Optique de la structure 2051

La caractérisation par pompage optique de structure VCSEL que nous avons ainsi réalisée a été effectuée au Laboratoire de photonique et nanostructures de Marcoussis (LPN) toujours dans le cadre de notre partenariat au sein du projet FUNFACS.

Un premier test de pompage a été réalisé avec le système de caractérisation alors en place qui est constitué d'un réseau de diodes laser de puissance couplées par fibre à 790nm avec un faisceau de 80 $\mu$ m de diamètre.

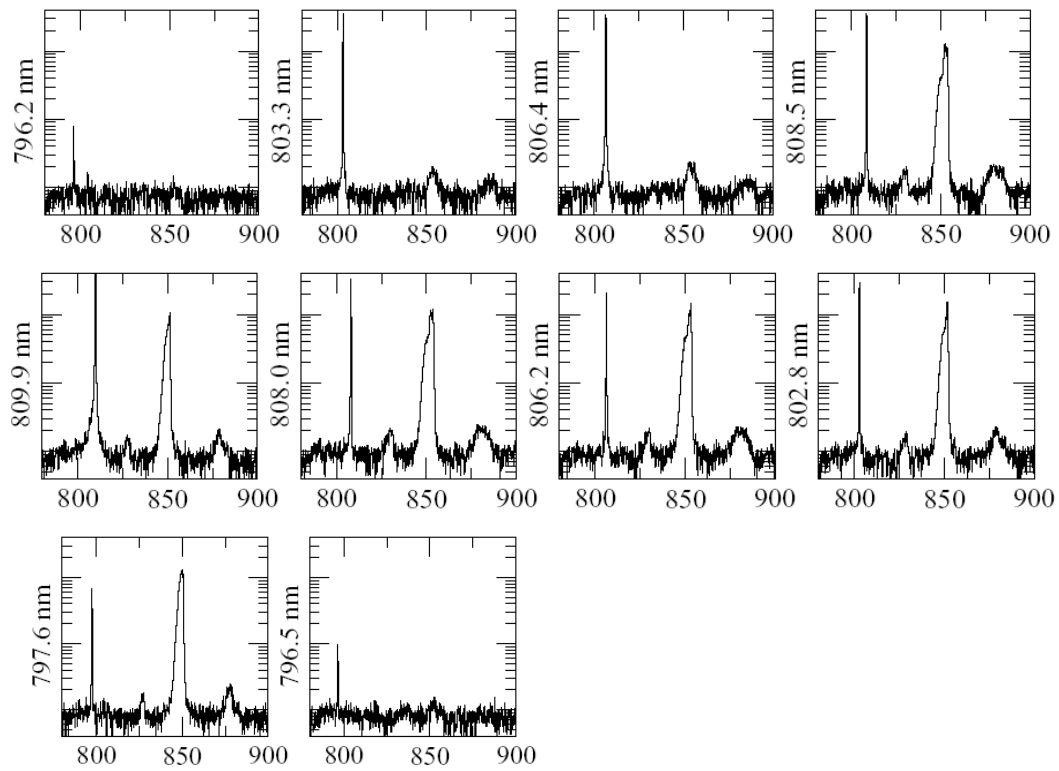
La fig. 2-37 montre le spectre résultat de ce pompage pulsé (impulsion de pompe 100 $\mu$ s, période 500 $\mu$ s). Il apparaît seulement de la fluorescence filtrée par la cavité dont la résonance se situe vers 865nm.



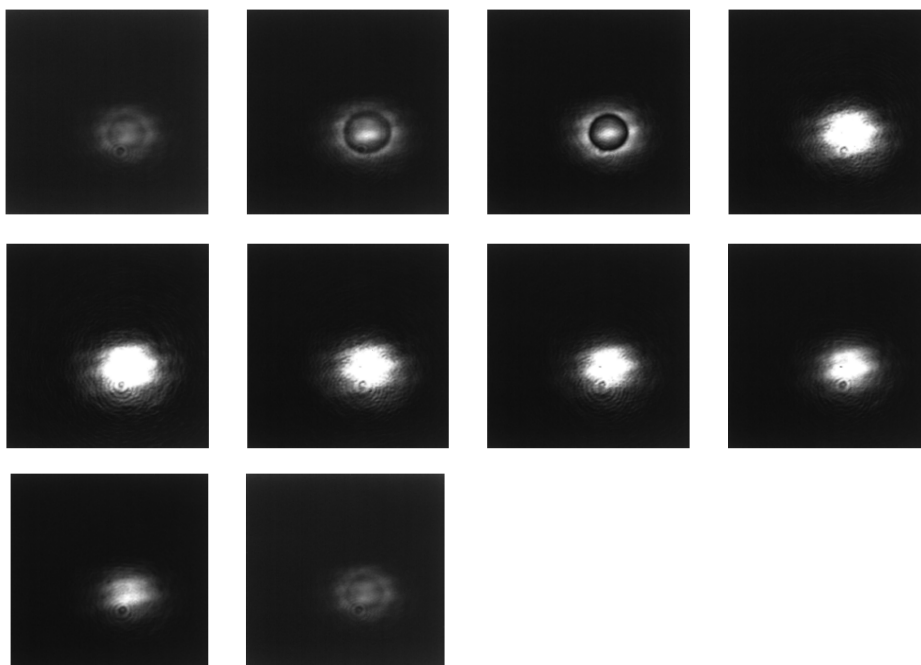
**Fig. 2-37** : Spectre de l'échantillon 2051 sous pompage optique en pulsé :  
Variation de l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

Avec ce résultat, il semblerait donc qu'à cette longueur d'onde de pompage le recouvrement entre la zone active et le champ de pompe ne soit pas suffisant pour permettre une émission laser. C'est pourquoi un second test a été effectué en utilisant comme source de pompage un laser Titane Saphir (Ti : Sa) accordable en longueur d'onde pour réaliser un pompage plus localisé et balayer une plage de longueurs d'onde autour de 800nm.

Les résultats de ce pompage en pulsé (impulsion de pompe 60ps, période 12.5ns) sont présentés sur les fig. 2-38.



**Fig. 2-38 :** Evolution du spectre d'émission de la structure 2051 en fonction de la longueur d'onde de pompage (notée à gauche à la verticale).



**Fig. 2-39 :** Images en champ proche correspondant à l'évolution du spectre d'émission présentée sur la fig. 2-38.

De ces caractérisations, on note que, lorsqu'on fait varier la longueur d'onde de pompage de 796.2nm jusqu'à 808nm, il ne se passe quasiment rien sur le spectre mais sur l'image en champ proche on remarque la présence d'un anneau qui se rétrécit

Quand la longueur d'onde de pompage atteint 808nm il apparaît autour de la résonance de la cavité un pic large et intense et l'image montre le basculement dans un autre régime.

En augmentant la longueur de la pompe on voit apparaître au dessus du large pic, un petit pic très fin qui est la manifestation d'une émission laser.

Par ailleurs, si la longueur d'onde de pompage est diminuée progressivement, on constate que le composant reste dans un état intense en deçà du basculement (808nm) jusqu'à environ 797nm puis retourne à l'état initial.

Ces comportements sont des signes caractéristiques d'une bistabilité [21][22]. En effet, on remarque la présence d'un cycle d'hystérésis qui matérialise la présence de deux états stables.

La durée de vie des porteurs et le temps caractéristiques assez longs pourraient être à l'origine de cette bistabilité sous un pompage en pulsé. La position du pic laser (autour de 855nm) s'explique par le fait que le pompage a été réalisé sur le bord de la plaque.

Cependant même si avec cette structure originale on obtient un effet laser, il reste tout de même assez faible. Ce qui pourrait s'expliquer par des effets thermiques assez forts et un recouvrement entre le champ de pompe et le maximum du gain qui n'est pas maximal.

## **2.6 Réalisation de multicouches $Ga_{1-x}Al_xAs$ pour l'étude du procédé $AlOx$ :**

L'autre partie des échantillons que nous avons réalisés pendant ces travaux de thèse ont consisté en des empilements de couches alternées Ga(Al)As/AlAs pour l'étude que nous avons menée sur le procédé d'oxydation thermique humide de couches GaAlAs à forte teneur en aluminium ( $AlOx$ ), qui fait l'objet des chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

Ces structures sont beaucoup plus simples que les précédentes. Elles consistent en des empilements de ternaires GaAlAs de diverses compositions ( $x_{Al} < 0.7$ ) et de couches riches en aluminium ( $x_{Al} > 0.9$ ) qui seront oxydées par le procédé  $AlOx$ .

Nous verrons dans le chapitre 4 que l'optimisation de ce procédé nous a conduit à choisir pour ces dernières de les réaliser sous forme de pseudo-alliages plutôt que d'élaborer des couches de  $Ga_{1-x}Al_xAs$ , sous forme d'alliages désordonnés, obtenus en ouvrant, avec la cellule d'arsenic, simultanément les cellules d'éléments III, Ga et Al, dont les flux ont préalablement été ajustés pour donner la concentration de l'élément visé dans l'alliage.

Nous expliquons dans le chapitre 4 le mode opératoire que nous avons utilisé.

Cette technique nous permet d'obtenir des variations très faibles de composition des alliages digitaux riches en Al. Nous l'avons mise à profit pour réaliser des structures à multicouches à l'intérieur desquelles nous avons fait varier à volonté la composition de la couche à oxyder, son épaisseur et même la composition des barrières qui l'entourent.

## **2.7 Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre le principe de la technique d'épitaxie par jets moléculaires que nous avons utilisée pour nos travaux, décrit l'appareillage qui nous avons eu en charge et les conditions expérimentales que nous avons optimisées pour la croissance des structures que nous avons étudiées. Nous avons décrit les structures VCSEL que nous visions, qui sont conçues pour un fonctionnement par pompage optique, et dont la géométrie aperiodique de la multicouche vise à augmenter l'absorption dans la partie active du dispositif, minimisant l'échauffement du composant en fonctionnement. Après avoir détaillé comment nous avons opéré pour optimiser l'uniformité des dépôts, nous avons présenté les conditions optimales que nous avons déterminées pour épitaxier à température modérée de puits quantiques de bonne luminescence. Nous avons ensuite décrit les problèmes rédhibitoires que nous avons rencontrés lors de l'épitaxie des structures VCSEL, ici aperiodiques, liées à une variation des flux pendant leurs 15 heures de croissance sur le bâti que nous utilisons. La croissance de telles structures, qui doivent aussi être uniformes sur la surface des plaquettes, nécessite l'utilisation de bâtis de nouvelle génération, mieux conçus pour répondre à ce cahier des charges exigeant. Enfin, nous avons discuté comment nous avons réalisé les alliages de fort contenu en aluminium élaborés pour servir de support pour l'étude du procédé d'oxydation AlOx. Nous avons tiré parti des possibilités qu'offre l'épitaxie par jets moléculaires, pour la réalisation de pseudo-alliages, et avons ainsi pu faire varier finement les concentrations extrêmes ( $x_{Al}$  de 0.95 à 1) en réalisant des multicouches de géométries contrôlées.

## Références bibliographiques

---

- [1] Y.M. Houngh and M.R.T. Tan, *MBE growth of highly reproducible VCSELs*, J. Cryst. Growth, Vol.175-176, p.352-358, 1997.
- [2] M. Mizutani and al, *Precise Control of Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Structural Growth Using Molecular Beam Epitaxy In Situ Reflectance Monitor*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 45, No. 4B, p. 3552–3555, 2006.
- [3] D. Wiedenmann, M. Grabherr, R. Jäger, et R. King, *High volume production of single-mode vcsels*, Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers X, vol 6132, p. 613202. SPIE, 2006.
- [4] F. Van Dijk, V. Bardinal, C. Fontaine, E. Bedel-Pereira, A. Muñoz-Yagüe, *Precise growth of high uniformity vertical cavity devices using tunable dynamic optical reflectometry*, J.Cryst. Growth, Vol 201-202, p.1028-1031, 1999.
- [5] A.Y. Cho, M.B. Panish, I. Hayashi, 3rd Int. Symp. On Gallium Arsenide and related compounds, The institute of physics, conference series number 9, 1970, p.18-29.
- [6] K.G. Günther, Z. Naturforsch 13A (1958) 1081 ; W. Hänlein, K.G. Günther in Advances in Vacuum Science and Technology(Proc. 1st Int. Congr. On Vacuum Techniques, Namur 1958) 727.
- [7] J.E Davey and T. Pankey, *Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation*, J. Appl. Phys. Vol 39, No 4, p.1941, 1968.
- [8] H. Shelton and A.Y.H. Cho, *Evaporative lifetimes of Copper, Chromium, Beryllium, Nickel, Iron and Titanium on Tungsten and Oxygenated Tungsten*, J. Appl. Phys. Vol 37, No 9, p.3544-3548, 1966.
- [9] J.R. Arthur Jr., *Interaction of Ga and As<sub>2</sub> Molecular Beams with GaAs Surfaces*, J. Appl. Phys. Vol 39, p.4032-4034, 1968.
- [10] S. Ingre, *III-V Surface processing*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 10, No. 4, p.829-836, 1992.
- [11] E. Bedel, A. Munoz-Yague, C. Fontaine, C. Vieu, *Improved method for GaAs-(Ga,Al) As epitaxial regrowth*, Mat. Sci. and Eng. B, Vol. 21, No. 2-3, Pages 157-160, 1993.
- [12] J.J. Harris, B.A. Joyce and P.J. Dobson, *Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE*, Surf. Sci. Lett. 103, p.L90-L96, 1981.
- [13] B.A. Joyce, P.J. Dobson, J.H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen and B. Bolger, *RHEED Studies heterojunction and quantum well formation during MBE growth from multiple scattering to band offsets*, Surf. Sci. 168, p.423-438, 1986.
- [14] S.M. Newstead, R.A.A. Kubiak and E.H.C Parker, *On the practical applications of MBE surface phase diagrams*, J.Cryst. Growth, Vol. 81, p.49-54, 1987.

- 
- [15] S. Barbay, Y. Ménesguen, X. Hachair, L. Leroy, I. Sagnes, and R. Kuszelewicz, *Incoherent and coherent writing and erasure of cavity solitons in an optically pumped semiconductor amplifier*, Opt. Lett. Vol. 31, No. 10, p. 1504-1506, 2006.
- [16] Y. Ohiso, K. Tateno, Y. Kohama, A. Wakatsuki, H. Tsunetsugu and T. Kurokawa, *Vertical-cavity flip-chip bonded 0.85- $\mu$ m bottom-emitting laser array on an AlGaAs Substrate*, IEEE Photonic. Tech. L. Vol.8, No.9, p. 1115-1117, 1996.
- [17] K. J. Knopp, D. H. Christensen, and J. R. Hill, *Vertical-cavity surface-emitting lasers with low-ripple optical pump bands*, Appl. Phys. Lett. Vol. 69 No.26, p.3987-3989, 1996.
- [18] S. Barbay, Y. Ménesguen, I. Sagnes, and R. Kuszelewicz, *Cavity optimization of optically pumped broad-area microcavity lasers*, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, 2005.
- [19] K. Mitsunaga, K. Kanamoto, M. Nunoshita and T. Nakayama, *Influence of growth temperature on GaAs/AlGaAs single quantum well structure grown by MBE*, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 3, No. 2, p.627-628, 1985.
- [20] O.M. Khreis, K.P. Homewood and W.P. Gillin, *Interdiffusion in InGaAs/GaAs: The effect of growth conditions*, J. Appl. Phys. Vol. 84, No.1, p.232-236, 1998.
- [21] S. Laval, *La bistabilité optique*, Rev. Phys. Appl. 19, p.77-80, 1984.
- [22] J. L. Oudar et R. Kuszelewicz, *Bistabilité optique des lasers couplés*, Rev. Phys. Appl. 22, p.1287-1295, 1987.



# Chapitre 3 : Oxydation thermique humide des matériaux AlGaAs

## 3.1 Introduction

Depuis les années 90, le développement et la miniaturisation des composants électroniques ont drainé une activité de recherche importante concernant l'oxydation des semi-conducteurs III-V à base d'aluminium.

Le succès des technologies de la microélectronique sur silicium pour la fabrication de circuits intégrés étant en grande partie dû à la maîtrise de la réalisation d'un oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) isolant, robuste et mécaniquement stable, l'obtention d'un oxyde équivalent pour les matériaux à base d'aluminium a alors motivé bon nombre de travaux visant à améliorer les composants optoélectroniques de cette filière.

Cependant, si c'est depuis la fin des années 70 que Tsang [1] observa pour la première fois le phénomène de l'oxydation de couches d'AlAs qu'il constate alors à  $100^\circ\text{C}$ , il a fallu attendre une décennie pour que Dallesasse et al [2] découvrent les potentialités d'utilisation de l'oxydation thermique humide de composés contenant de l'aluminium à des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$ , qui donne un oxyde ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) stable ayant un faible indice de réfraction ( $\sim 1,6$ ).

L'utilisation de cet oxyde pour des confinements optique et électrique a eu un impact considérable sur la progression des performances des composants comme les diodes lasers émettant par la tranche dont plusieurs démonstrations de réalisations avec oxyde existent dans la littérature [3] [4] [5], mais aussi et surtout les lasers à cavité verticale (VCSELs) qui ont grandement bénéficié de cette technique de confinement.

En effet, l'introduction de la méthode de confinement latéral, par oxydation thermique humide sélective de couches de GaAlAs, dans le procédé de fabrication des VCSELs a constitué une véritable révolution. Elle a conduit à l'obtention de composants avec de très faibles courants de seuil [6] [7] [8] et des meilleurs rendements [9] [10] et de fait favorisé leur commercialisation.

Par ailleurs, même si l'utilisation historique de l'oxyde  $\text{AlO}_x$  reste le confinement électro-optique, il existe aujourd'hui de multiples applications en micro-optique et en microélectronique.



Son faible indice de réfraction a permis la réalisation de VCSELs, et de microcavités à fort facteur de qualité, avec des miroirs de Bragg de haute réflectivité constitués d'alternances de GaAs et  $Al_xO_y$  [11].

Dans la littérature on trouve des démonstrations de réalisations sur GaAs de transistors MOS à effet de champ utilisant comme oxyde de grille celui obtenu par oxydation thermique humide [12].

Il trouve également aujourd'hui son application dans la fabrication de guides d'ondes biréfringents [13], de cristaux photoniques [14] ou encore de microlentilles [15].

Dès lors on comprend l'importance que revêt la méthode d'oxydation thermique humide pour les procédés technologiques de fabrication des composants optoélectroniques. Ainsi, pour la fiabilité, la robustesse et la reproductibilité de ces procédés il est essentiel de bien comprendre et de maîtriser les processus physico-chimiques qui entrent en jeu lors de la transformation d'une couche de GaAlAs en oxyde d'aluminium  $Al_xO_y$ . Ces études ont été menées dans le cas de l'oxydation humide du Si, mais concernant l'oxydation de l'AlGaAs, les modèles restent empiriques et la compréhension fine des cinétiques incomplète.

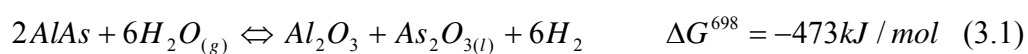
Ainsi dans ce qui suit nous allons passer en revue les principaux paramètres intrinsèques qui influent sur le processus d'oxydation, et présenter des méthodes de contrôle de ce procédé, afin d'atteindre d'une manière reproductible des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre (i.e. de la longueur d'onde).

## 3.2 Principes chimiques de l'oxydation thermique humide d'AlGaAs

### 3.2.1 Principe

L'oxydation thermique humide d'une couche de  $Al_xGa_{1-x}As$ , à forte teneur en aluminium ( $x > 0,8$ ) est réalisé en exposant l'échantillon à un flux saturé en eau dans une enceinte portée à une température située autour de 400°C. L'oxydation se produit alors par diffusion des espèces oxydantes à travers la couche de GaAlAs et donne naissance à l'oxyde d'aluminium  $Al_xO_y$  ou  $Ga_{1-x}Al_xO_y$  de structure amorphe.

Dans la littérature les équations permettant de décrire les réactions chimiques en présence lors du processus d'oxydation humide sont les suivantes [16]:



Contrairement au processus d'oxydation sèche au cours duquel l'état oxydé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est atteint par réduction de l'oxygène  $\text{O}$  ou  $\text{O}_2$  en  $\text{O}^{2-}$ , pendant l'oxydation humide, l'oxygène étant déjà dans cet état dans la molécule d'eau, l'agent qui facilite alors la formation de l'oxyde d'aluminium dans un film mince est l'élément  $\text{H}^+$ . L'hydrogène  $\text{H}$  produit, par réaction avec le produit intermédiaire  $\text{As}_2\text{O}_3$ , entraîne la production d'espèces contenant de l'As qui sont très volatiles ( $\text{As}$ ,  $\text{AsH}_3$ ). L'évacuation de ces produits arséniés est primordiale pour que l'oxydation puisse se propager profondément (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) au sein d'une couche mince (de quelques dizaines de  $\text{nm}$ ). Il a de plus été montré que la présence de tels résidus riche en As est un facteur de dégradation des propriétés diélectriques).

### 3.2.2 Importance des mécanismes de diffusion

Les mécanismes de diffusion ont lieu à travers la structure amorphe de l'oxyde déjà formé jusqu'à l'interface avec le semi-conducteur, mais également au sein de couches cristallines notamment autour de la couche oxydée, cette composante de diffusion pouvant être facilitée par la présence de défauts ponctuels.

Cependant dans la gamme de température où a lieu l'oxydation, les longueurs de diffusion des ions et molécules ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) à travers le réseau cristallin étant très faible, la progression du front d'oxyde se ferait grâce au transport des espèces oxydantes à travers les pores de l'oxyde déjà formé [17].(cf. Fig. 3-1)

Ces pores dont la nature exacte n'est pas encore bien connue permettraient également l'évacuation des espèces volatiles résultant des différentes réactions chimiques en jeu.

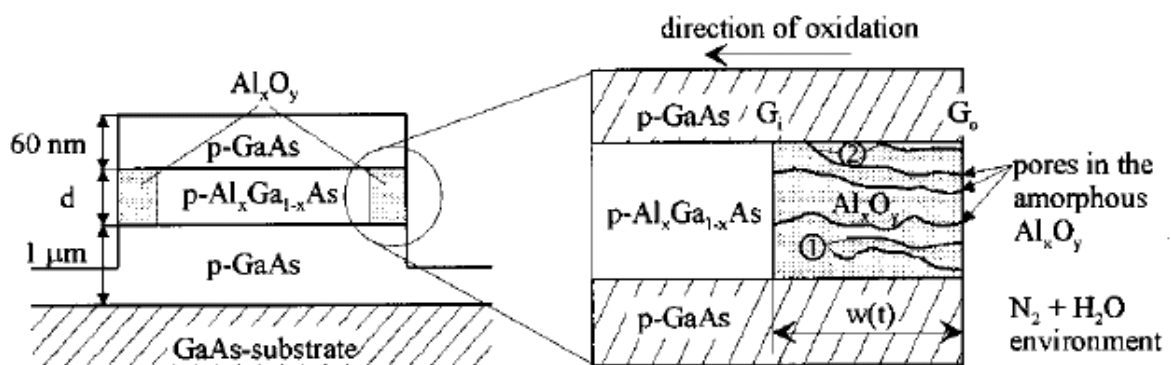


Fig. 3-1 : Progression du front d'oxydation grâce au transport des espèces oxydantes à travers les pores de l'oxyde déjà formé. [17]

Selon les conditions expérimentales, le processus arrive à saturation plus ou moins rapidement, ce qui implique une limite de la profondeur d'oxydation de l'ordre de 50-100  $\mu\text{m}$ . On trouve dans la littérature plusieurs tentatives d'explication de ce phénomène, comme par exemple l'obturation des pores de l'oxyde par l'oxygène [18] ou encore par un blocage induit par l'accumulation des produits de la réaction de type  $\text{As}_2\text{O}_3$  à l'interface oxyde / semi-conducteur. [19].

### **3.2.3 Phénomène de réduction de volume de la couche oxydée**

Pendant le processus d'oxydation thermique humide il se produit un phénomène de réduction volumique de la couche oxydée qui se traduit par une diminution de son épaisseur.

Ceci est dû d'une part aux contraintes en tension induite par la formation de l'oxyde et d'autre part à celles en compression se produisant au niveau du front d'oxydation.

Théoriquement cette réduction de volume est estimée à 20% car si dans une molécule d'AlAs le volume par atome d'aluminium est  $(3.57\text{\AA})^3$ , il n'est que de  $(2.85\text{\AA})^3$  dans l'oxyde  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20].

Cependant des études expérimentales menées par Takamori et al [21] montrent qu'une couche d'AlAs subit lors de sa transformation en oxyde une réduction en volume de 13%.

Sur la fig.3-2 issue de cet article, on peut remarquer pour la couche d'AlAs l'existence d'une zone de transition de 200 nm sur laquelle se produit ce changement graduel de l'épaisseur de la couche à partir de l'interface AlAs/oxyde. Cette évolution peut être interprétée par les proportions variables dans cette zone entre l'oxyde et les produits de la réaction non encore évacués.

Par contre l'épaisseur de la couche de GaAs reste quasiment constante même si l'on peut remarquer une légère variation (d'environ 2%) dans la zone adjacente à l'oxyde qui pourrait s'expliquer par une contrainte en tension induite par la diminution de l'épaisseur de l'AlAs oxydé.

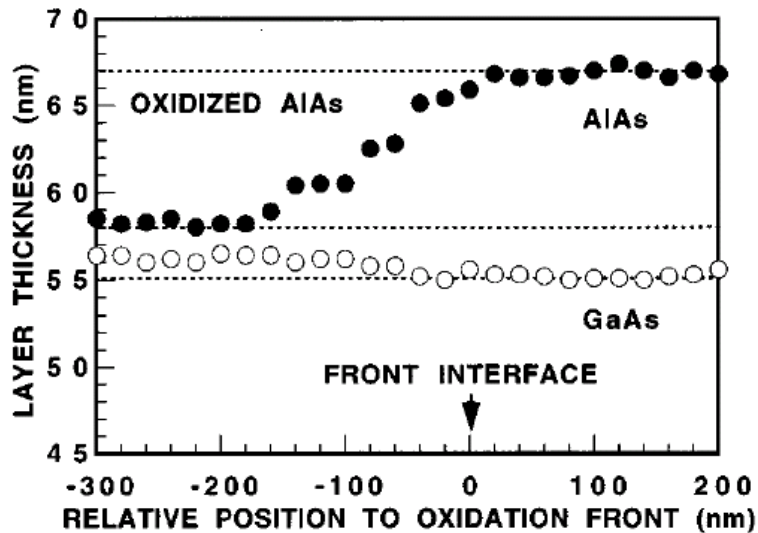


Fig. 3-2 : Distribution spatiale des épaisseurs des couches d'AlAs et GaAs aux alentours du front d'oxyde.[21]

Ce phénomène de contraction peut être considérablement atténué par ajout d'une petite quantité de Gallium dans la couche à oxyder. En effet, Twesten et al montrent qu'à la suite de l'oxydation thermique humide, la contraction verticale d'une couche de  $Al_xGa_{1-x}As$  ( $x=0,92$  et  $0,98$ ) n'est plus que de 6.7 %. [22].

Dans le cadre de ce travail de thèse, cet aspect de distribution spatiale des contraintes est particulièrement important dans le cas d'une reprise d'épitaxie sur des hétérostructures avec des motifs oxydés.

### 3.2.4 Rôle de l'orientation cristalline

Pour des couches à forte teneur en aluminium l'orientation cristalline a également une influence sur l'évolution du front d'oxydation.

En effet Choquette et al observent que pour un pourcentage en Al supérieur à 94% et pour des mésas circulaires, l'oxydation ne progresse pas à la même vitesse dans les différents plans cristallins [23]. Elle apparaît plus rapide dans les plans (100) que (110).

Ceci s'expliquerait par la faible réactivité de surface des plans (110) comme l'expliquent Ranke et al dans leurs études sur l'adsorption de l'oxygène dans un cristal GaAs cylindrique selon les plans cristallins de celui-ci [24].

Naturellement, cette dépendance cristallographique entraîne une anisotropie de l'oxydation.

Toutefois, il est possible d'améliorer cette situation par ajout de quelques atomes de gallium.

Pour une proportion de Gallium supérieure à 6% la progression d'oxyde est uniforme dans tous les plans cristallins et permet la réalisation d'une oxydation isotrope.

Ainsi dans le cadre de nos études, la réalisation de nos structures à l'aide de pseudo-alliages  $(\text{GaAs})_{1-x}/(\text{AlAs})_x$  permet de se départir de l'influence de ce paramètre.

### 3.2.5 Sélectivité du processus d'oxydation par rapport à la teneur en aluminium : influence sur la vitesse d'oxydation

La vitesse d'oxydation d'une couche de GaAlAs dépend très fortement de la proportion en aluminium que contient celle-ci.

Considérant les potentiels des réactions chimiques présentés plus haut, la transformation du GaAs en oxyde  $\text{Ga}_x\text{O}_y$ , est beaucoup moins facile que pour AlAs. Les différences d'enthalpie libre expliquent en grande partie le ralentissement des cinétiques d'oxydation dans le cas de l'AlGaAs.

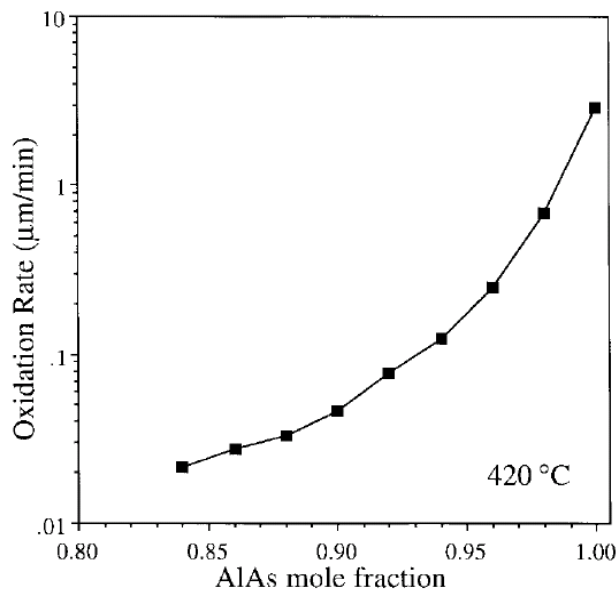


Fig. 3-3 : Variations de la vitesse d'oxydation en fonction du pourcentage d'aluminium de la couche à oxyder [20]

Cette rapide évolution avec la composition en Ga est illustrée sur la Fig. 3-3 tirée des travaux de Choquette et al [20]. On remarque que pour une variation de proportion d'aluminium entre 100% et 84% la vitesse d'oxydation chute de deux ordres de grandeurs. Cette sélectivité est mise à profit, par exemple pour la réalisation de diaphragme d'oxyde unique à proximité de la cavité d'un VCSEL. Dans ce cas, la grande sélectivité par rapport à la teneur en Al, permet

d'utiliser des concentrations en Al élevée (~90%) dans les miroirs de Bragg, et de conserver un contraste d'indice important, sans que toutes ces couches ne soient complètement oxydées. Elle est par contre un handicap pour le contrôle précis de la vitesse d'oxydation de la couche de confinement, et par la suite de la dimension finale du diaphragme, car les procédés d'épithaxie classiques (EJM ou MOVPE) ne permettent pas une maîtrise de la composition des alliages à moins de 1% près, nécessaire pour une stabilisation de la vitesse d'oxydation. Nous avons repris une technique utilisant les pseudo-alliages pour le contrôle fin de la composition en Al, et nous avons mis à profit les gradualités ainsi contrôlées des profondeurs d'oxydation dans des dispositifs originaux. Ces réalisations sont présentées plus loin dans ce chapitre.

### **3.2.6 Incidence de l'épaisseur de la couche à oxyder**

L'épaisseur de la couche à oxyder constitue un des paramètres intrinsèques qui influent considérablement sur la cinétique de l'oxydation

Cette influence est prépondérante pour des épaisseurs inférieures à 75 nm, alors qu'au-delà de cette valeur on constate une saturation de la vitesse d'oxydation vers une valeur limite.

L'explication la plus probable à ce phénomène est que les processus de diffusion des espèces oxydantes et d'évacuation des produits volatiles des réactions, sont perturbés dans les couches fines. Ce qui a pour conséquence un ralentissement de l'oxydation.

Sur la Fig. 3-4 issue d'une publication de Kim et al [25], en insert on voit qu'il existe une épaisseur minimum de 11 nm en dessous de laquelle l'oxydation ne peut se produire.

Dans une couche ayant une épaisseur inférieure à cette valeur la progression du front d'oxydation se trouve bloquée par la taille grains de la structure de l'oxyde  $Al_2O_3$  d'environ 8 nm [26].

Néanmoins l'utilisation d'une couche fine limite les contraintes engendrées par le phénomène de rétrécissement et permet d'éviter les pertes optiques par diffraction dans les composants.

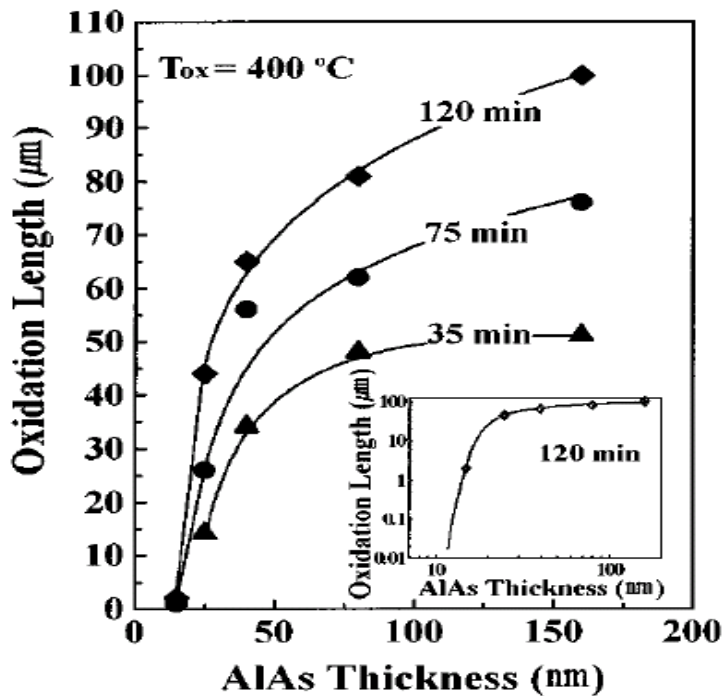


Fig. 3-4 : Variations de la longueur d'oxydation en fonction de l'épaisseur de la couche d'AlAs. En insert la courbe de 120mn d'oxydation montrant l'épaisseur minimale pouvant être oxydée (~11nm) [26].

### 3.2.7 Oxydation thermique humide et dopage

Il a été observé une certaine dépendance de l'oxydation thermique humide au type de dopage de telle sorte que quelque soit la température, la vitesse d'oxydation d'une couche dopée P est plus élevée que celle d'une couche dopée N [27].

La Fig. 3-5 illustre ce comportement pour deux couches identiques de  $Ga_{0.4}Al_{0.6}As$  crues par MOCVD et respectivement dopées N avec du silane( $SiH_4$ ) et P avec du tétrachlorure de carbone( $CCl_4$ ).

Cependant les compositions et les structures des oxydes formés sont identiques.

Des études avec d'autres types de dopants permettent de conclure que la différence de vitesse d'oxydation ne provient pas des propriétés intrinsèques des dopants mais plutôt de la position du niveau de Fermi dans l'oxyde qui en s'alignant par rapport à celui du semi-conducteur crée une barrière de potentiel pour les espèces oxydantes ( $H_2O$ ,  $O$ ,  $OH$ ).

En effet comme nous l'avons expliqué plus haut le processus d'oxydation est régi par la diffusion des ions mobiles à travers l'oxyde par les défauts cristallins. Donc la vitesse d'oxydation dépend de la concentration de défauts qui est lié au niveau de Fermi dans le cristal [28]. Alors toute modification de dopage entraîne une variation du niveau de Fermi donc de la concentration de défauts chargés et de facto de la vitesse d'oxydation.

Par ailleurs, même si au cours de nos travaux ici présentés, compte tenu du fait que les structures étudiées étaient non dopées, nous n'avons pas eu à gérer ce paramètre, il n'en demeure pas moins qu'il est à prendre en compte dans le cas de l'oxydation des structures nécessitant un niveau de dopage, comme les VCSELs à pompage électrique par exemple.

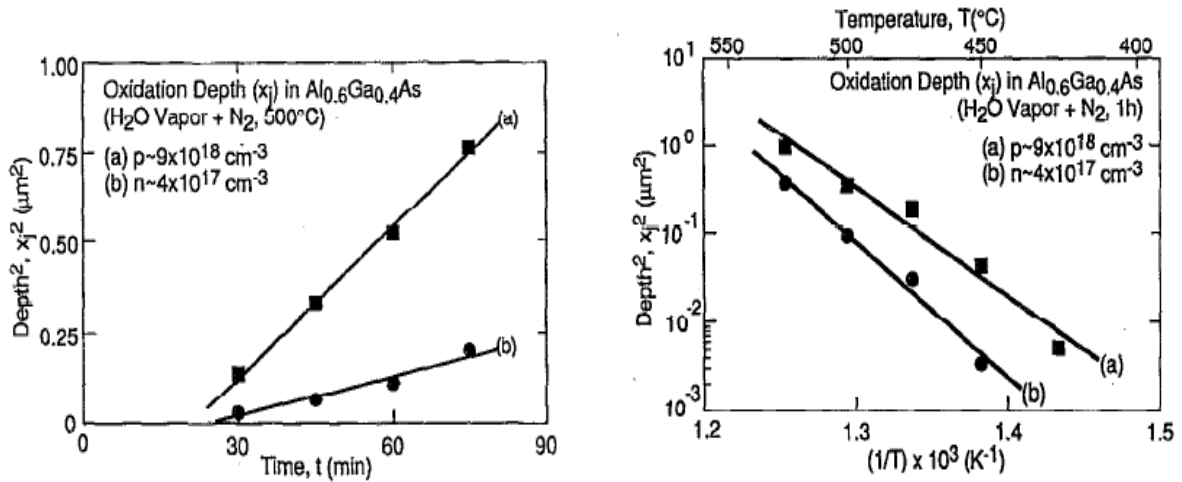


Fig. 3-5 : Variations du carré de la longueur d'oxydation en fonction du temps (à gauche) et de la température (à droite) pour deux couches de  $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As}$  dopées respectivement P(a) et N(b). [27]

### 3.2.8 Impact de la durée et de la température d'oxydation

Pour formaliser l'évolution du processus d'oxydation thermique humide dans le temps, on utilise le modèle de Deal-Grove [29] utilisé pour la cinétique de l'oxydation du silicium et qui exprime la profondeur d'oxydation  $X_{ox}$  en fonction du temps  $t$  par la relation suivante :

$$X_{ox} = \frac{A}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{t}{A^2/4B}} - 1 \right) \quad (3.4) \quad [30]$$

Ou plus simplement :  $X_{ox}^2 + AX_{ox} = Bt$  (3.5)

Où  $A$  et  $B$  sont tels que  $B$  est proportionnel à la constante de diffusion et  $B/A$  est fonction non seulement de la constante de diffusion mais aussi de celle de réaction.

Ce modèle prend en compte les deux composantes du processus d'oxydation à savoir la diffusion des espèces et la réaction au front d'oxyde.

Pour des temps d'oxydation très courts et des épaisseurs d'oxydes faibles l'équation (3.5) devient une loi linéaire de la forme  $X_{ox} = [B/A]t$  (3.6).

Alors que dans le cas d'oxydations de longues durées avec des couches d'oxyde plus épaisses, on a un comportement parabolique tel que :  $X_{ox} = [Bt]^{1/2}$  (3.7)



Cependant les paramètres A et B sont des fonctions de type Arrhénius et sont exprimés dans la littérature par les équations suivantes :

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E_a^A}{kT}\right) \quad (3.8)$$

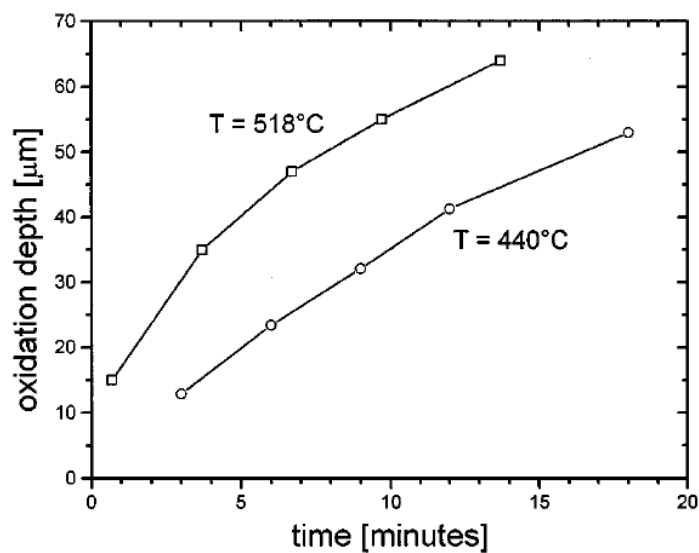
$$\frac{B}{A} = \left(\frac{B}{A}\right)_0 \exp\left(-\frac{E_a^{B/A}}{kT}\right) \quad (3.9)$$

Où  $E_a^A$  et  $E_a^{B/A}$  sont les énergies d'activation de réaction correspondantes,  $T$  la température d'oxydation et  $k$  la constante de Boltzmann.

La Fig. 3-6 montre les différentes évolutions de la profondeur d'oxydation d'une couche d'AlAs aux températures de 440°C et 518°C.

On y remarque qu'à 440°C l'oxydation évolue de façon linéaire. Ce qui indique qu'elle est limitée par la vitesse de réaction plutôt que celle de diffusion des espèces oxydantes à travers l'oxyde vers le front d'oxydation.

A 518°C on constate qu'au-delà d'une profondeur d'oxydation de 50µm le régime d'oxydation change et suit une loi parabolique. On note un début de saturation qui marque le ralentissement de l'oxydation limitée alors par la vitesse de diffusion.

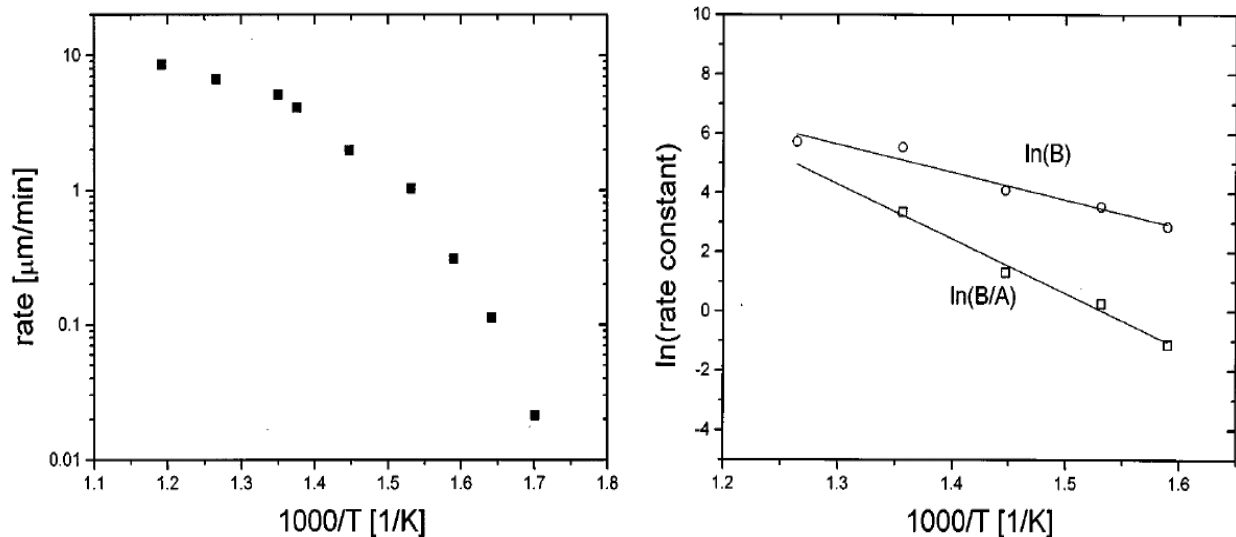


**Fig. 3-6 :** Evolution de la profondeur d'oxydation dans le temps d'une couche d'AlAs aux températures de 440°C et 518°C[30]

Par ailleurs, pour chaque température il est possible d'accéder aux paramètres A et B en procédant en un ajustement entre des valeurs mesurées de profondeurs d'oxydation dans le temps et l'équation (3.5).

Les valeurs de B et B/A tracées à l'aide d'une loi de type Arrhenius permettent de déterminer les énergies d'activation des deux processus correspondants.

Ochiai et al (cf. Fig.3-7 à droite) trouvent dans leurs études de la cinétique de l'oxyde thermique humide de l'AlAs des valeurs d'énergie d'activation de 0.8eV et 1.6eV respectivement pour les mécanismes de diffusion et de réaction.



**Fig. 3-7 :** A gauche, Variation de la vitesse d'oxydation d'une couche d'AlAs en fonction de l'inverse de la température. A droite, tracé de type Arrhenius des constantes de diffusion B et de réaction B/A[30]

D'autres travaux ont permis d'évaluer par ailleurs l'énergie d'activation de réaction de l'AlAs autour de 1.3eV [20].

Ces valeurs comparées à celles rapportées dans la littérature pour l'oxydation du silicium (0.7eV pour la diffusion et 1.9eV pour la réaction) [29] montrent que les composés à base d'aluminium s'oxydent plus rapidement que le silicium car le mécanisme de réaction demande moins d'énergie.

Toutefois, il faut noter que, pour l'AlAs, la différence entre les énergies d'activation de diffusion et de réaction explique le comportement linéaire du processus d'oxydation dans la gamme de température basse. Lorsque la température augmente la vitesse de réaction croît plus vite que celle de diffusion.

### 3.2.9 Influence de la structure des couches, et de leur environnement au sein d'hétérostructures.

En plus de son épaisseur, la structure et l'environnement immédiat d'une couche peuvent avoir une influence sur son oxydation.

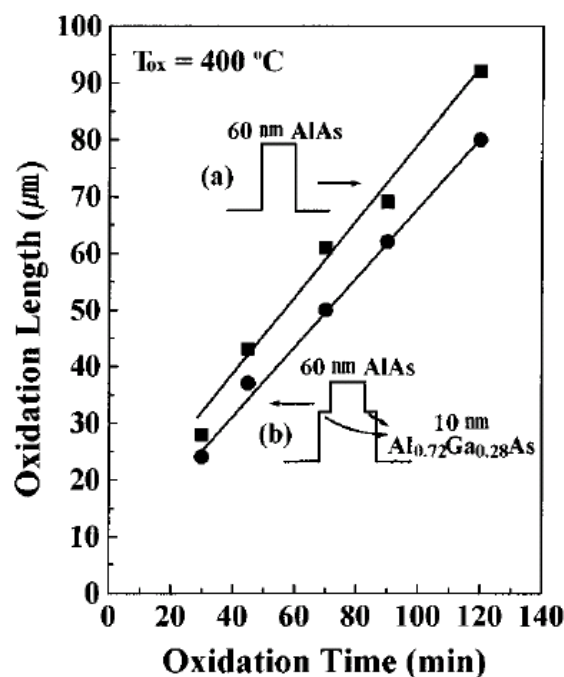
En effet, en fonction de leur composition, les couches voisines peuvent accélérer ou retarder le processus d'oxydation d'une couche donnée.

Pour exemple la Fig. 3-8 tirée de travaux de Kim et al [25] présente deux évolutions de l'oxydation d'une couche d'AlAs de 60 nm dans deux configurations différentes.

Dans le premier cas, l'AlAs est pris en sandwich entre deux couches de GaAs(a) alors que dans la seconde configuration on a inséré de chaque côté de l'AlAs une couche de  $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$  de 10 nm(b).

Il apparaît clairement que la vitesse d'oxydation est plus élevée dans le premier cas que dans le second. C'est-à-dire que l'utilisation du  $\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{As}$  comme couches voisines de l'AlAs a entraîné une réduction de la vitesse d'oxydation de celui-ci. A noter que, dans les deux cas, les couches voisines ne s'oxydent pas.

La nature des couches adjacentes doit donc être prise en compte pour une meilleure compréhension du processus d'oxydation thermique humide dans les hétérostructures.



**Fig. 3-8 :** Longueur d'oxydation en fonction du temps de (a) 60 nm d'AlAs entouré de GaAs et (b) 60 nm d'AlAs avec 10 nm d' $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$  de chaque côté.[25]

Dans la littérature on trouve plusieurs autres exemples d'études de la dépendance de la vitesse d'oxydation d'une couche par rapport à sa propre structure même si les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu restent encore à élucider.

Un de ces exemples, très intéressant, est celui des super-réseaux  $(\text{AlAs})_x(\text{GaAs})_{1-x}$  (pseudo-alliages) dont les études ont montré des comportements équivalents à ceux des alliages homogènes [31].

Comme nous le verrons par la suite, une partie de nos travaux a été consacrée à la réalisation et à l'étude de l'oxydation thermique humide de ces pseudo-alliages.

### 3.3 Système expérimental utilisé

#### 3.3.1 Description du four d'oxydation et évolutions

Au début de mes travaux de thèse, le système expérimental pour la réalisation de l'oxydation thermique humide dont nous disposions avait été mis au point et amélioré lors de différents stages ingénieurs CNAM [32][33].

Le four était composé d'un tube en quartz de 4 pouces de diamètre fermé à l'aide d'une coupole amovible pour le chargement/déchargement de la plaque. Trois zones de chauffage du tube situées respectivement à l'arrière, au milieu et à l'avant, étaient régulées par des eurotherms avec trois thermocouples situées respectivement dans chaque zone.

Le mélange de gaz utilisé comporte de la vapeur d'eau et de l'azote hydrogéné  $N_2/H_2$  qui est employé à la fois comme gaz porteur et gaz de dilution.

Nous appelons gaz porteur celui chargé en vapeur d'eau, auquel se rajoute le flux du gaz de dilution juste avant l'injection dans le four.

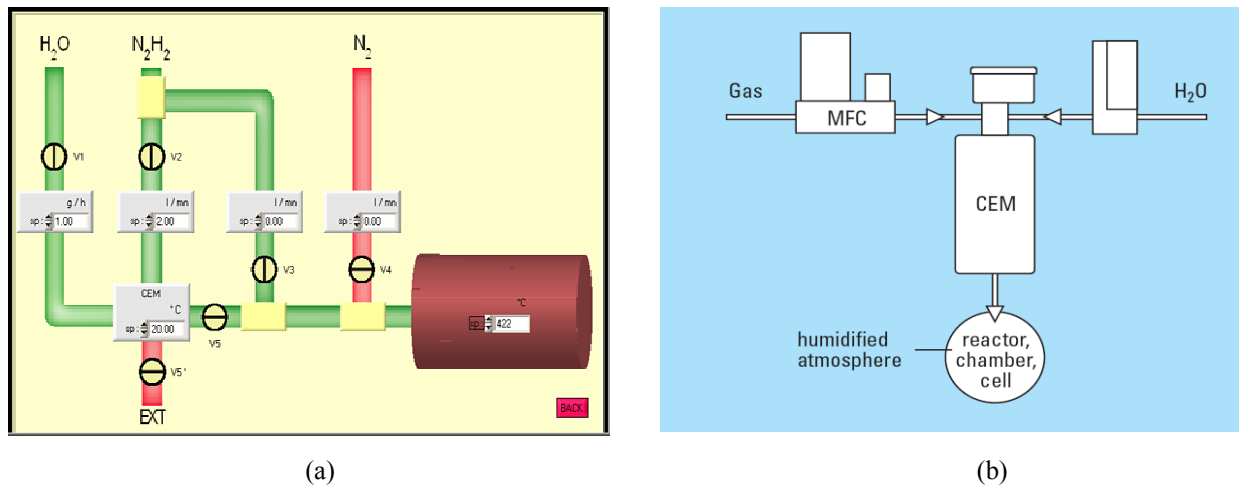
L'échantillon à oxyder était posé à plat sur une nacelle en quartz et exposé au mélange gazeux chargé en eau pendant toute la durée de l'oxydation.

Depuis un nouveau four a été développé mais le système d'évaporation reste le même. Ce système très performant est breveté et commercialisé par la société Bronkhorst. Il est constitué de trois éléments complémentaires permettant de fournir un mélange gaz / liquide avec le ratio voulu, et assure un flux contrôlable, stable et homogène tout au long du procédé d'oxydation. La fig. 3-9 donne une illustration du dispositif.

Les flux liquide et gazeux contrôlés indépendamment par deux débitmètres sont injectés dans une cellule de mélange chauffée (CEM pour Controlled Evaporation and Mixing) qui permet par pulvérisation de saturer en eau avec le gaz porteur  $N_2/H_2$ . Ce dispositif apporte de nombreux avantages dont une meilleure reproductibilité par rapport au bulleur classique. Ce type de système d'injection est d'ailleurs de plus en plus utilisé dans les procédés CVD.

De plus, les interfaces numériques de chaque élément nous ont permis de développer une interface de communication sur PC pour, d'une part de suivre en temps réel les paramètres du système et d'autre part d'éditer des scénarios de procédés d'oxydation complexes. En particulier, le début et la fin de l'oxydation sont bien déterminés, et d'autres traitements avant ou après oxydation peuvent être réalisés. Nous appliquons systématiquement un recuit en fin d'oxydation, ayant pour but de bloquer l'oxydation et aussi d'améliorer les propriétés mécaniques des structures oxydées. Tous ces contrôles de procédé nous permettent

d'améliorer la reproductibilité en particulier dans le cas de faibles ouvertures de diaphragme nécessaires à la réalisation de VCSELs monomodes transverses.



**Fig. 3-9** : Synoptique du four d'oxydation (a) et description du dispositif d'injection Bronkhorst à mélangeur et évaporateur contrôlés (b)

### 3.3.2 De la nécessité d'un contrôle in-situ du procédé d'oxydation

Toutefois, considérant tout ce que nous venons d'expliquer, on comprend aisément qu'en raison de la multitude de paramètres intrinsèques dont dépend la cinétique de l'oxydation des couches riches en aluminium, il est plus que difficile de contrôler de façon très précise l'extension de l'oxyde même étant en possession d'un système aux paramètres stables (température, mélanges et flux des gaz...).

Ceci est une véritable problématique pour la fabrication de composants optoélectroniques comme les VCSELs pour lesquels l'obtention du caractère monomode nécessite la réalisation de diaphragmes d'oxyde étroits.

Pour lever ce verrou technologique, un nouveau système optique de contrôle in situ de l'oxydation a été mis au point au cours d'un stage CNAM [34] au sein du groupe photonique, afin de suivre en temps réel l'évolution du front d'oxyde. Très peu de travaux ont été publiés sur ce sujet [35], alors que les industriels fondateurs de VCSEL ont un très fort intérêt à contrôler ce procédé afin d'améliorer leur rendement de production. A notre connaissance, ce système est unique en Europe.

### 3.3.3 Principe physique du contrôle optique de l'oxydation

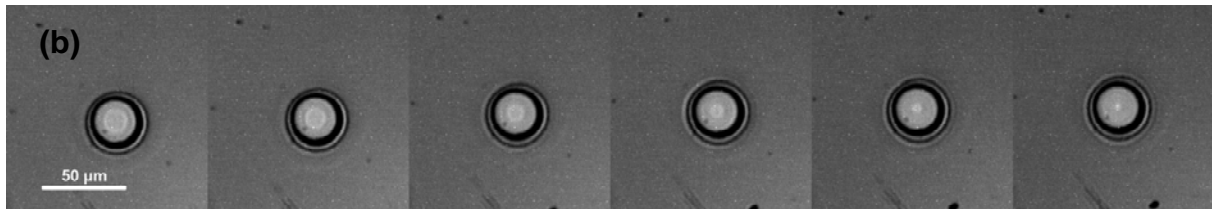
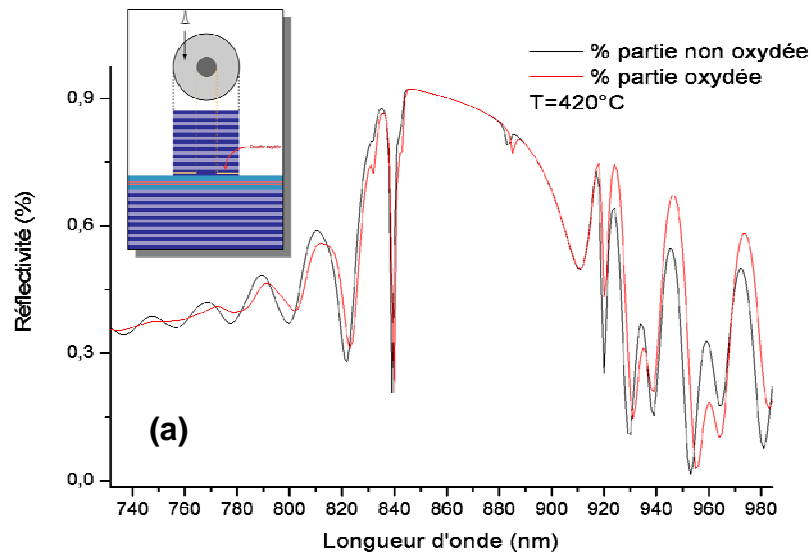
La détection de l'oxydation d'une couche d'AlGaAs peut être réalisée grâce au contraste d'indice important entre oxyde et semi-conducteur : les différentes réflectivités observables à la surface de l'échantillon renseignent ainsi sur l'extension des zones oxydées. Cette méthode

a été appliquée sur des structures de type miroir de Bragg [35] sur lequel toutes les couches d'AlAs avaient été oxydées. Cependant la situation est plus délicate lorsqu'il s'agit de contrôler l'oxydation de la couche de confinement du VCSEL enterrée dans la structure à 2-3 $\mu\text{m}$  de la surface. La faible épaisseur de la couche (<40nm), l'absorption des matériaux GaAlAs constituant les miroirs et la haute réflectivité dans la zone de la stop-band sont des paramètres critiques rendant l'observation très difficile. La technique généralement mise en œuvre consiste à effectuer une série de calibrations préalables sur le même échantillon. Notre groupe a développé une technique originale de suivi en temps réel, ne nécessitant pas ces étapes.

La fig.3-10a montre les spectres de réflectivité des zones oxydée et non oxydée d'un VCSEL émettant à 850nm. On constate que la différence due au faible changement de l'indice effectif induit par la fine couche d' $\text{Al}_x\text{O}_y$  est très légère. La forme générale du spectre avant et après oxydation est presque la même, exceptés les lobes secondaires pour lesquels le changement de réflectivité est le plus important. Ainsi, il n'est donc pas possible de contrôler l'oxydation simplement à l'aide d'un filtre passe-haut comme indiqué par Feld et al [35].

La visualisation de l'oxyde nécessite une méthode de détection limitée aux modifications observées des pics secondaires du spectre de réflectivité. L'oxydation peut alors être détectée en sélectionnant une gamme de longueur d'onde située dans une zone où la différence de réflectivité est la plus importante.

Pour effectuer un contrôle en temps réel du processus d'oxydation, qui était l'objectif, la contrainte devient plus forte. En effet, un décalage du seuil d'absorption des matériaux et du spectre de réflectivité de la structure vers l'infrarouge se produit quand on élève la température. A la température du procédé (400-450°C), la différence de réflectivité ne pourra donc être visualisée que pour les grandes longueurs d'onde (>900nm). Ceci nécessite une chaîne de mesure (microscope, caméra) adapté au proche infrarouge. La technique de détection que nous avons développée est basée sur la visualisation directe de l'oxyde avec une camera CCD sous une illumination filtrée par un monochromateur [36]. L'exemple d'un suivi en temps réel est illustré sur la fig.3-10b, réalisé sur une mesa d'environ 30  $\mu\text{m}$  de diamètre. On constate qu'on observe l'avancée du front d'oxydation au cours du recuit oxydant. La résolution obtenue sur la dimension du diaphragme est actuellement de l'ordre du micron.



**Fig. 3-10:** Spectres de réflectivité à 420°C des zones oxydée et non oxydée (a) et image du suivi en temps réel de la progression du front d'oxyde d'un VCSEL émettant à 850nm (b).

### 3.3.4 Four d'oxydation avec système de contrôle in-situ

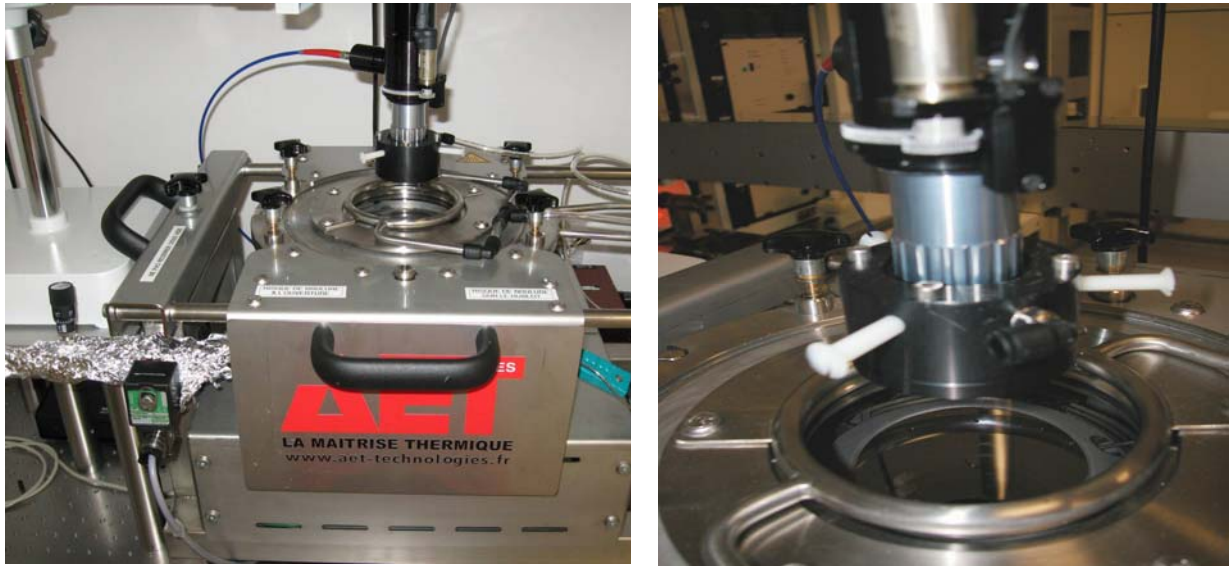
L'utilisation du système de contrôle in situ pour la visualisation en temps réel du processus d'oxydation a nécessité la conception et la mise en place d'un nouveau four qui lui est adapté. Ce four fabriqué par la société AET technologies est présenté sur la fig. 3-11. Il est équipé avec le même système d'évaporation que celui décrit plus haut.

Cependant contrairement à l'ancien four qui fonctionnait à la pression atmosphérique, il permet grâce à un système de pompage de réaliser des oxydations sous un vide allant jusqu'à 1 mbar. La gamme de température de travail est de 300 à 600°C, en vue d'une utilisation pour d'autres systèmes d'alliages III-V (AlInAs, AlAsSb, etc..)

Les échantillons chargés en faisant coulisser la partie supérieure du réacteur, sont posés sur un substrat de silicium de 3 pouces qui repose sur un disque central évidé et porté à la température voulue à l'aide de filaments chauffants en graphite situés en dessous.

La visualisation dont la longueur d'onde est sélectionnée grâce à un monochromateur, se fait à l'aide d'un microscope à fort grossissement au travers d'un hublot situé au dessus du disque central donc de l'échantillon en cours d'oxydation. Pour éviter une dégradation de l'objectif suite à l'échauffement, celui-ci est refroidit pendant le procédé grâce à un système de ventilation. Pour une bonne isolation mécanique, l'ensemble repose sur une table optique.





**Fig. 3-11:** Photos du four d'oxydation équipé du système de contrôle in situ.

Ce nouveau four ayant été livré pendant mes travaux de thèse, nous avons d'abord procédé à une calibration complète en fonction des principaux paramètres pour une qualification complète de ce nouveau système.

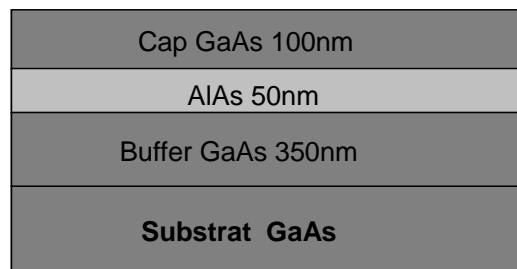
Nous allons présenter dans ce qui suit les principaux résultats de ces étalonnages.

### 3.3.4.1 Etalonnage du nouveau réacteur d'oxydation

Pour arriver à un étalonnage complet de notre nouveau système d'oxydation, nous avons tout d'abord réalisé par épitaxie par jets moléculaires des échantillons dédiés à cette étude.

Chaque échantillon comme le montre le schéma de la fig. 3-12 est constitué d'une couche d'AlAs de 50 nm prise en sandwich entre deux couches de GaAs dont une de 350 nm d'épaisseur côté substrat et l'autre de 100 nm côté air.

A noter que la couche que nous cherchons à oxyder est bien évidemment celle d'AlAs.



**Fig. 3-12:** Schéma des échantillons réalisés pour l'étalonnage du nouveau four

### 3.3.4.1.1 Procédure expérimentale d'oxydation

Pour pouvoir oxyder latéralement une couche d'AlAs enterrée il est nécessaire de bien dégager son flanc pour permettre un accès direct des espèces oxydantes sur la tranche de la couche. La technique habituellement utilisée pour cela est la formation d'une méso par gravure sèche ou humide, mais pour nos étalonnages nous avons effectué les oxydations à partir de faces fraîchement et proprement clivées.

Après clivage et avant le chargement de l'échantillon dans le four d'oxydation nous avons systématiquement procédé à une désoxydation à base d'une solution HCl :H<sub>2</sub>O [1:10] pendant une durée de 10 secondes.

Ce taux de dilution et la durée du bain, qui ont été mis au point par le groupe photonique [37] lors de travaux antérieurs d'optimisation du procédé de fabrication des VCSELs, permettent de nettoyer le flanc de l'échantillon en éliminant l'oxyde natif formé au contact de l'air, susceptible d'empêcher ou de retarder le processus d'oxydation.

Pour atteindre la température d'oxydation souhaitée, nous éditons des cycles thermiques avec des rampes successives de 20, 10 puis 5°C/min jusqu'à atteindre un plateau stable en température typiquement à 420°C, indication du thermocouple.

Une fois le processus lancé nous mesurons la profondeur d'oxydation grâce au système de contrôle in situ.

Dans ce qui suit nous allons passer en revue l'influence de différents paramètres de notre système sur la cinétique de l'oxydation : les flux d'eau, de gaz porteur et de dilution, la température, la pression et différentes séquences d'oxydation.

### 3.3.4.1.2 Le débit liquide d'entrée H<sub>2</sub>O

Dans le but d'étudier son influence sur le processus d'oxydation, nous avons fait varier le débit d'eau au cours d'une première série d'oxydations tout en fixant les valeurs des autres paramètres, à savoir :

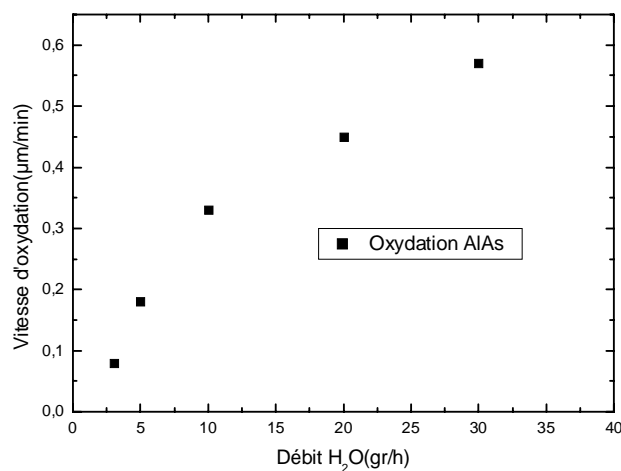
$T_{ox} = 420^{\circ}\text{C}$	(température du four)
$Q_{porteur}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$	(débit gaz en entrée du mélangeur)
$Q_{dilution}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 0 \text{ l/min}$	(débit de gaz de dilution)
$T_{CEM} = 95^{\circ}\text{C}$	(température de la cellule d'évaporation)
$P = 500 \text{ mbar}$	(pression dans l'enceinte du four)

En traçant l'évolution de la vitesse d'extension de l'oxyde en fonction du débit d'eau pour une durée d'oxydation de 30 mn on s'aperçoit comme le montre la fig. 3-13 d'un comportement non linéaire.

La vitesse d'oxydation croît avec le débit d'eau et semble tendre vers une valeur limite. Ceci se rapproche des tendances observées avec bulleur [20] et avec un système d'injection similaire au notre [38] : à partir d'une certaine quantité d'eau fournie, le procédé n'est plus limité par la quantité de réactants mais par la réaction chimique. Nous n'observons cependant pas dans la gamme étudiée (<30 gr/h) de plateau bien marqué, indiquant une pure limitation par la réaction.

Toutefois cette courbe permet de choisir convenablement la valeur de ce paramètre en fonction de l'extension de l'oxyde visée.

Pour la suite de nos travaux, nous avons choisi d'utiliser un débit d'eau de 20gr/h, réalisant un bon compromis entre vitesse d'oxydation modérée (0,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) et donc contrôlable, et une zone de la courbe où la variation de ce paramètre ne modifie pas de façon critique la vitesse d'oxydation.



**Fig. 3-13:** Vitesse d'oxydation d'une couche d'AlAs de 50 nm à 420°C en fonction du débit d'eau pour une durée d'oxydation de 30minutes

### 3.3.4.1.3 Le flux d'azote hydrogéné N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (gaz porteur)

L'azote hydrogéné est le gaz porteur qui chargé en vapeur d'eau permet aux espèces oxydantes d'accéder à la couche à oxyder. Dans notre cas c'est un mélange contenant 95% d'azote et 5% d'hydrogène.

Avec notre nouveau système nous avons cherché à étudier l'influence sur le processus d'oxydation d'une variation du flux de ce gaz porteur.

Pour cela nous avons réalisé une nouvelle série d'expériences dans les conditions suivantes :

$$T_{ox} = 420^{\circ}\text{C}$$

$$Q_{dilution} (\text{N}_2/\text{H}_2) = 0 \text{ l/min}$$

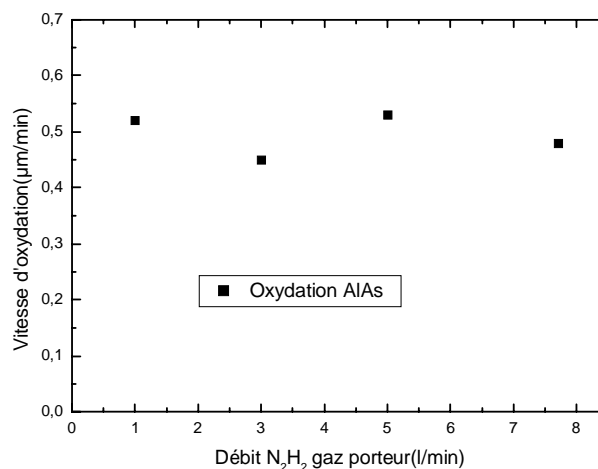
$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/h} \quad (\text{Débit d'eau du débitmètre liquide})$$

$$T_{CEM} = 95^{\circ}\text{C}$$

$$P = 500 \text{ mbar}$$

La fig. 3-14 présente les résultats de cette étude où il apparaît clairement que malgré le rôle important joué par le gaz porteur  $\text{N}_2/\text{H}_2$  dans le processus d'oxydation son débit influe très peu.

L'évolution de la vitesse d'oxydation en fonction de différentes valeurs du débit de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  est quasi constante. Cette variation est complètement différente de celle obtenue avec un système d'évaporation par barbotage, puisque le système d'injection permet un contrôle de débit indépendant du liquide et du gaz. On remarque de plus que notre système d'injection permet une saturation du gaz en eau à très bas débit de  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Ainsi le réglage de la vitesse d'oxydation se fait uniquement en jouant sur le flux d' $\text{H}_2\text{O}$ . Selon les résultats de la littérature, certains observent l'effet de l'hydrogène dans le gaz porteur sur la vitesse d'oxydation, en favorisant la création de produits  $\text{AsH}_3$ . Nous n'avons pas observé cet effet promoteur de l'hydrogène comme le montre la fig. 3.14, Des essais réalisés avec de l'azote pur ont également montré des vitesses d'oxydation inchangées.



**Fig. 3-14:** Vitesse d'oxydation d'une couche d'AlAs de 50 nm à  $420^{\circ}\text{C}$  en fonction du débit de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  gaz porteur pour une durée d'oxydation de 30 minutes

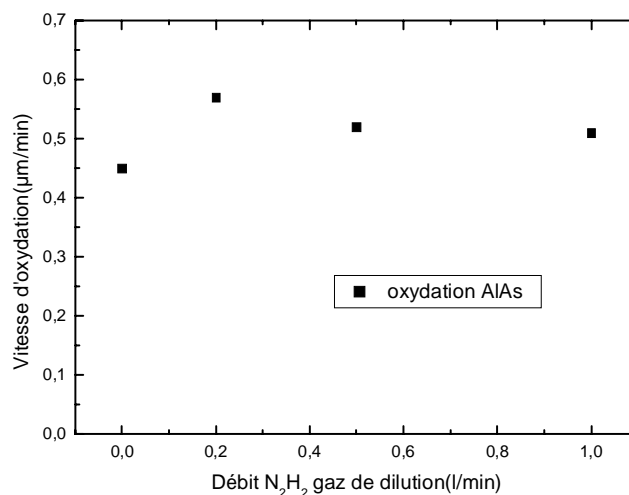
#### 3.3.4.1.4 Le flux d'azote hydrogéné $N_2H_2$ (gaz de dilution)

Dans notre dispositif expérimental d'oxydation existent deux canaux pour l'azote hydrogéné. Un premier qui mène le gaz porteur à la cellule d'évaporation CEM et un second connecté à la sortie du CEM par lequel arrive le gaz de dilution.

Ce gaz de dilution qui favorise l'homogénéisation de la vapeur avant l'entrée dans le réacteur est également à prendre en compte dans l'étude de l'influence des paramètres du système sur la cinétique de l'oxydation. Il a aussi pour rôle de stabiliser la vapeur saturée afin d'éviter la condensation sur les surfaces froides.

Cependant nos résultats issus d'une série d'oxydations réalisées dans les conditions identiques à celles du paragraphe précédent avec un flux  $Q_{porteur}(N_2/H_2) = 3$  l/min, ne dévoilent pas d'influence du débit du gaz de dilution sur la vitesse d'oxydation.

En effet comme on peut le constater sur la fig. 3-15 l'extension de l'oxydation mesurée, donc la vitesse d'oxydation, reste quasiment constante en dépit de la variation du flux de dilution  $N_2/H_2$ . Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec un bulleur classique [32]



**Fig. 3-15:** Vitesse d'oxydation d'une couche d'AlAs de 50 nm à 420°C en fonction du débit de  $N_2H_2$  gaz de dilution pour une durée d'oxydation de 30minutes

#### 3.3.4.1.5 Influence de la pression

Comme nous l'avons expliqué plus haut, grâce son système de pompage notre réacteur d'oxydation nous permet de réaliser des expériences dans une gamme de pression allant de celle atmosphérique jusqu'à quelques mbar.

La pression va influencer les réactions en phase gazeuse. En effet, le libre parcours moyen des espèces, leurs collisions et leur échauffement dépendent de la pression. Le flux de chacun des éléments reste inchangé. Une augmentation de la pression totale dans le réacteur entraîne une

augmentation de la pression partielle en espèces réactives, mais les fractions molaires ( $x_i$ ) d'eau et d'azote hydrogéné sont inchangées.

$$P_i = \frac{Q_i}{Q_{tot}} \cdot P_{tot} \text{ avec } \sum Q_i = Q_{tot} \text{ et } x_i = \frac{P_i}{P_{tot}} \quad (3.10)$$

Pour évaluer cet effet de la façon la plus rigoureuse possible nous avons réalisé une série d'oxydations à différentes pressions ( $P_{tot}=30-800\text{mbar}$ ) de la gamme accessible avec les valeurs optimales des autres paramètres issues des étalonnages précédents, à savoir :

$$T_{ox} = 420^\circ\text{C}$$

$$Q_{porteur}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

$$Q_{dilution}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 0 \text{ l/min}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/h}$$

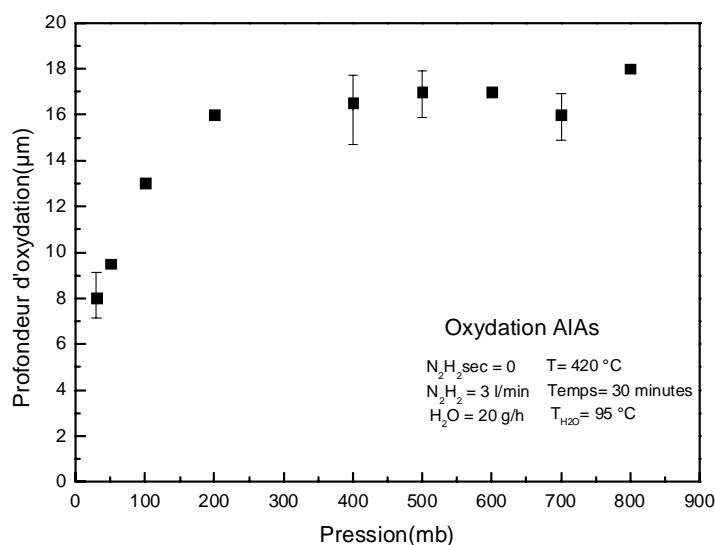
$$T_{CEM} = 95^\circ\text{C}$$

Les résultats que nous avons obtenus montrent que la vitesse d'oxydation croît avec la pression totale dans la gamme de basse pression (0-200mBar) pour tendre au-delà vers une valeur limite.

Il semblerait donc qu'à basse pression la diffusion dans le réacteur des espèces oxydantes soit plus faible. Ce qui entrainerait une diminution de la vitesse d'oxydation.

Néanmoins les processus physico-chimiques entraînant cette dépendance de la cinétique de l'oxydation à la pression dans le four méritent une étude plus approfondie.

Pour l'heure, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude sur ce sujet concernant l'oxydation d'AlAs ou AlGaAs dans la littérature.



**Fig. 3-16:** Profondeur d'oxydation d'une couche d'AlAs de 50 nm à 420°C en fonction de la pression dans le four pour une durée d'oxydation de 30minutes

### **3.3.4.1.6 Influence de la température et du moment d'injection des gaz dans le four**

Pour réaliser les oxydations, nous éditons des recettes qui comme nous l'avons déjà expliqué auparavant, nous permettent une montée en température à l'aide de rampes successives pour atteindre la consigne.

C'est seulement lorsque la température voulue est atteinte que nous injectons les gaz dans le réacteur. Les observations faites sur l'influence de la température du réacteur montrent des comportements inhabituels au dessus de 420°C, avec un ralentissement de la croissance de la vitesse d'oxydation (cf. fig.3.17a).

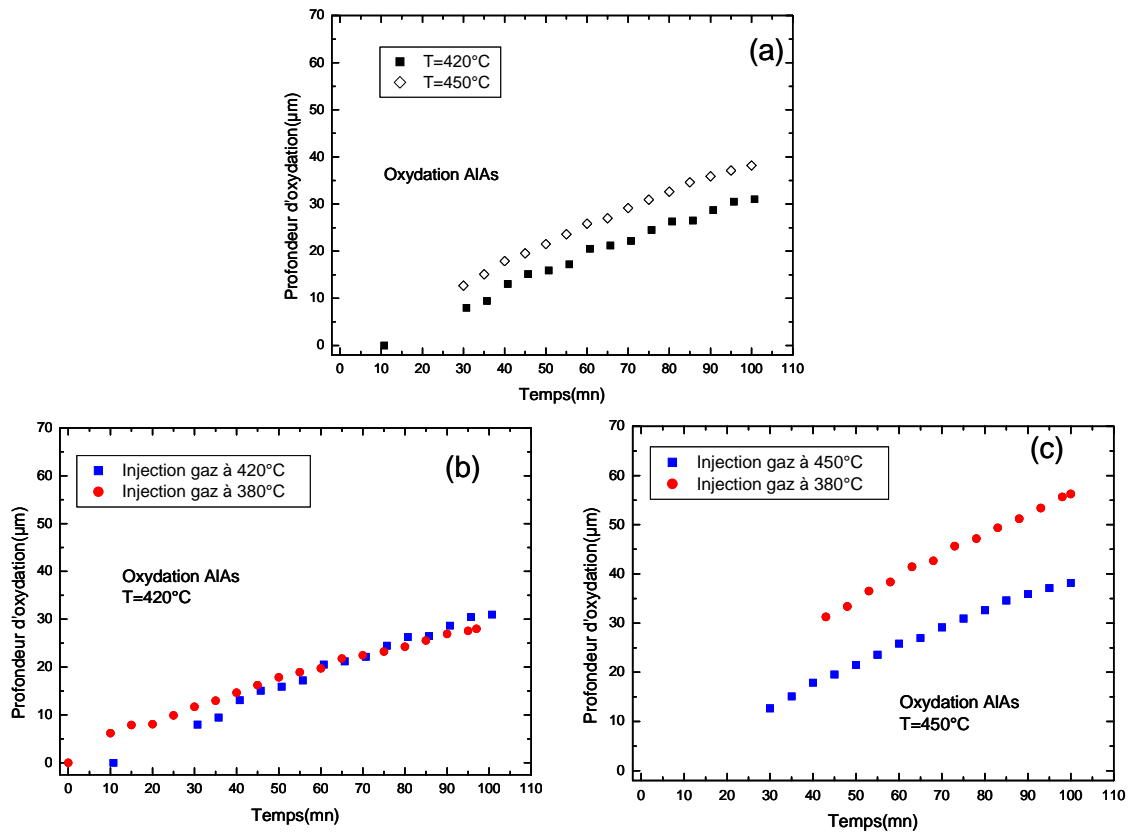
Cependant la montée en température de l'échantillon sous gaz inerte a un effet de recuit thermique qui au-delà d'une certaine valeur peut bloquer le processus d'oxydation [39].

Pour vérifier ce point, nous avons réalisé deux séries d'expériences : la première composée de deux oxydations de 100 min avec une consigne de 420°C et une injection des gaz à 380°C pour l'une et à 420° pour l'autre.

La deuxième quant à elle a été effectuée à 450°C en injectant les gaz à 380°C dans le premier cas et à 450°C dans le second.

L'analyse des résultats de ces expériences montre en effet une influence sur l'extension de l'oxyde du moment d'injection des gaz pendant la montée vers la consigne.

Sur la fig. 3-17(b) on peut voir que pour une température de 420°C l'extension de l'oxyde augmente lorsqu'on injecte les gaz avant d'atteindre la consigne (à 380°C) et ce pour des durées d'oxydation inférieures à 60 min. Cette différence de vitesse d'oxydation est d'autant plus marquée que la température d'oxydation est élevée et croît avec le temps d'oxydation (cf. fig.3.17c). Il semblerait donc que le phénomène de recuit favorise la formation de composés du type  $As_2O_3$  qui en bouchant les pores empêchent l'avancée de l'oxydation et entraîne donc la saturation de la vitesse. En injectant les gaz plus tôt on empêche ceci ou en tout cas le retarde. Ainsi pour la suite de nos travaux nous avons choisi d'injecter les gaz à 380°C et ce quelle que soit la température d'oxydation visée.



**Fig. 3-17:** Profondeur d'oxydation d'une couche d'AlAs de 50 nm à 420°C et à 450°C(a) comparaison des cas d'injection des gaz avant la consigne (380°C) et à la consigne (b)(c). (L'origine est prise au moment où la consigne est atteinte)

### 3.4 Conclusion

Après une partie introductive contenant un bref rappel historique de la technique d'oxydation thermique humide des couches d'AlGaAs à forte teneur en aluminium, nous avons fourni une étude du procédé à travers une explication de son principe, des différents processus physico-chimiques mis en jeu et des paramètres intrinsèques avec leurs diverses influences.

Ayant mis en exergue la difficulté de la maîtrise des dimensions des diaphragmes d'oxydes dans les composants VCSELs et la nécessité d'un contrôle in-situ du processus d'oxydation, nous avons présenté notre four équipé d'un suivi en temps réel par voie optique. Ce nouveau système innovant a nécessité pour sa validation un étalonnage complet (flux des gaz, pression, température) qui nous a apporté des résultats que nous avons exploités pour préciser les conditions les plus favorables de mise en œuvre de ce procédé important pour la fabrication de VCSELs performants.



## Références bibliographiques

---

- [1] W.T.Tsang, *Self-terminating thermal oxidation of AlAs epilayers grown on GaAs by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett, Vol.33, No 5, p. 426-429, 1978.
- [2] J.M. Dallesasse, N. Holonyak, Jr., A.R. Sugg, T.A. Richard and N. El-Zein, *Hydrolyzation oxidation of  $Al_xGa_{1-x}As$ -AlAs-GaAs quantum well heterostructures and superlattices*, Appl. Phys. Lett, Vol.57, No 26, p. 2844-2846, 1990.
- [3] S.A. Maranowski et al, *Native-oxide defined  $In_{0.5}(Al_xGa_{1-x})_{0.5}P$  quantum well heterostructure window lasers(660 nm)*, Appl. Phys. Lett, Vol.61, No 14, p.1688-1690, 1992.
- [4] J. M. Dallesasse and N. Holonyak, Jr., *Native-oxide stripe-geometry  $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs quantum well heterostructure lasers*, Appl. Phys. Lett, Vol.58, No 4, p.394-396, 1991.
- [5] Y. Cheng, P. Daniel Dapkus, M. H. MacDougal and G.M. Yang, *Lasing Characteristics of high-performance-stripe InGaAs-GaAs quantum well lasers confined by AlAs native oxide*, IEEE Photonic. Tech. L, Vol.8, No 2, p.176-178, 1996.
- [6] K.D. Choquette, K.L. Lear, R.P. Schneider, Jr., K.M. Geib, J.J. Figiel, and R. Hull, *Fabrication and Performance of Selectively Oxidized Vertical-Cavity Lasers*, IEEE Photonic. Tech. L, Vol.7, No 11, p.1237-1239, 1995.
- [7] K.D. Choquette, R.P. Schneider, Jr., K.L. Lear and K.M. Geib, *Low threstrold voltage vertical-cavity lasers fabricated by selective oxidation*, Electron. Lett. Vol. 30, No 24, p.2043-2044, 1994.
- [8] G.M. Yang, M.H. MacDougal and P.D. Dapkus, *Ultralow threshold current vertical-cavity surface-emitting lasers obtained with selective oxidation*, Electron. Lett. Vol. 31, No 11, p.886-888, 1995.
- [9] K.L. Lear, K.D. Choquette, R.P. Schneider, Jr., S.P. Kilcoyne and K.M. Geib, *Selectively oxidised vertical cavity surface emitting lasers with 50% power conversion efficiency*, Electron. Lett. Vol. 31, No 3, p.208-209, 1995.
- [10] B. Weigl, M. Grabherr, G. Reiner and K.J. Ebeling, *High efficiency selectively oxidised MBE grown vertical-cavity surface-emitting lasers*, Electron. Lett. Vol. 32, No 6, p.557-558, 1996.
- [11] M.H. MacDougal, P.D. Dapkus, V. Pudikov, H. Zhao, and G. M. Yang, *Ultralow Threshold Current Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers with AlAs Oxide-GaAs Distributed Bragg Reflectors*, IEEE Photonic. Tech. L, Vol.7, No 3, p.229-231, 1995.
- [12] E. I. Chen, N. Holonyak, Jr., and S. A. Maranowski,  *$Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs, metal-oxide semiconductor field effect transistors formed by lateral water vapor oxidation of AlAs*, Appl. Phys. Lett. Vol.66, No 20, p.2688-2690, 1995.
- [13] A. Fiore, V. Berger, E. Rosencher, N. Laurent, S. Theilmann, N. Vodjdani, and J. Nagle, *Huge birefringence in selectively oxidized GaAs/AlAs optical waveguides*, Appl. Phys. Lett. Vol.68, No 10, p.1320-1322, 1996.

- 
- [14] M. J. Ries, E. I. Chen, and N. Holonyak, Jr., *Photopumped laser operation of a planar disorder- and native-oxide-defined AlAs-GaAs photonic lattice*, Appl. Phys. Lett. Vol.68, No 15, p.2035-2037, 1996.
- [15] O. Blum, K.L. Lear, H.Q. Hou and M.E. Warren, *Buried refractive microlenses formed by selective oxidation of AlGaAs*, Electron. Lett. Vol. 32, No 15, p.1406-1408, 1996.
- [16] C.I. H. Ashby, J.P. Sullivan, K. D. Choquette, K. M. Geib, and H. Q. Hou, *Wet oxidation of AlGaAs: the role of hydrogen*, J. Appl. Phys. Vol.82, No 6, p.3134-3136, 1997.
- [17] T. Langenfelder, St. Schroder, and H. Grothe, *Lateral oxidation of buried  $Al_xGa_{1-x}As$  layers in a wet ambient*, J. Appl. Phys. Vol.82, No. 7, p.3548-3551, 1997.
- [18] R.S. Burton, and T.E. Schlesinger, *Wet thermal oxidation of  $Al_xGa_{1-x}As$  compounds*, J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 9, p. 5503-5507, 1994
- [19] J.M Dallesasse, N. El-Zein, N. Holonyak, Jr. And K.C Hsieh, *Environmental degradation of  $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs quantum-well heterostructures*, J. Appl. Phys., Vol. 68, No.5, p.2235-2238, 1990.
- [20] K.D. Choquette, K. M. Geib, C.I.H. Ashby, R. D. Twesten, O. Blum, H. Q. Hou, , D. M. Follstaedt, B.E. Hammons, D. Mathes, and R. Hull, *Advances in Selective Wet Oxidation of AlGaAs Alloys*, IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, Vol. 3, No. 3, p. 916-926, 1997.
- [21] T. Takamori, K. Takemasa, and T. Kamijoh, *Interface structure of selectively oxidized AlAs/GaAs*, Appl. Phys. Lett. Vol. 69 No. 5, p. 659-661, 1996.
- [22] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, K. D. Choquette, and R. P. Schneider, Jr, *Microstructure of laterally oxidized  $Al_xGa_{1-x}As$  layers in vertical-cavity lasers*, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No.1, p. 19-21, 1996.
- [23] K.D. Choquette, K. M. Geib, H. C. Chui, B. E. Hammons, H. Q. Hou, R. Hull and T. J. Drummond, *Selective oxidation of buried AlGaAs versus AlAs layers*, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No.10, p.1385-1387, 1996.
- [24] W. Ranke, Y.R. Xing and G.D. Shen, *Orientation dependance of oxygen adsorption on a cylindrical GaAs crystal*, J.Vac.Sci. Technol, Vol. 21, No 2, p. 426-428, 1962.
- [25] J.H. Kim, D.H. Lim, K. S. Kim, G. M. Yang, K. Y. Lim, *Lateral wet oxidation of  $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs depending on its structures*, Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No. 22, p. 3357-3359, 1996.
- [26] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J. A. Kash, D. W. Kisker, and N. A. Bojarczuk, *Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation*, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 7, p.906-908, 1996.

- 
- [27] F. A. Kish, S. A. Maranowski, G. E. Hbfler, N. Holonyak, Jr., S. J. Caracci, J. M. Dallesasse and K. C. Hsieh, *Dependence on doping type (p/n) of the water vapor oxidation of high-gap  $Al_xGa_{1-x}As$* , Appl. Phys. Lett., Vol. 60, No. 25, p.3165-3167, 1992.
- [28] W.Shockley and J.L. Moll, Solubility of heavily-doped semiconductor, Physical Review, Vol. 119, No 5, p.1480-1482, 1960.
- [29] B.E. Deal and A.S. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, J. Appl. Phys., Vol. 36, No.12, p.3770-3778, 1965.
- [30] M. Ochiai,G. E. Giudice, and H. Temkin, J. W. Scott and T. M. Cockerill, *Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor*, Appl. Phys. Lett. 68, No.14, p.1898-1900, 1996
- [31] G. W. Pickrell, J. H. Epple, K. L. Chang, K. C. Hsieh, and K. Y. Cheng, *Improvement of wet-oxidized  $Al_x Ga_{1-x} As$  ( $x \sim 1$ ) through the use of AlAs/GaAs digital alloys*, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 18, p. 2544-2546, 2000.
- [32] P. Dubreuil, *Oxydation thermique humide contrôlée de multicouches de GaAlAs. Application aux lasers à cavité verticale émettant par la surface(VCSELs)*, mémoire, Conservatoire National des Arts et métiers, 2000.
- [33] P. Collière, *Système de contrôle in situ du diaphragme d'oxyde enterré dans les composants laser à cavité verticale*, mémoire, Conservatoire National des Arts et métiers, 2006.
- [34] R. Bossuyt, *Contrôle in situ en temps réel du diaphragme de confinement d'un VCSEL réalisé par la technique d'oxydation thermique humide*, mémoire, Conservatoire National des Arts et métiers, 2007.
- [35] S. A. Feld, J. P. Loehr, R. E. Sherriff, J. Wieneri, and R. Kaspi, *In Situ Optical Monitoring of AlAs Wet Oxidation Using a Novel Low-Temperature Low-Pressure Steam Furnace Design*, IEEE Photon. Tech. Lett., Vol.10, No. 2, p.197-199, 1998.
- [36] G.Almuneau , R.Bossuyt, P.Collière , L.Bouscayrol , M. Condé , I. Suarez-Alvarez , V.Bardinal , C.Fontaine, *Real-time in-situ monitoring of wet thermal oxidation for precise confinement in VCSELs*, Semicond. Sci.and Tech, Vol.23, No.10, Oct. 2008.
- [37] C. Bringer, *Technologie et caractérisation des VCSELs à diaphragme d'oxyde. Application à la détection en cavité verticale*, Thèse de doctorat, université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
- [38] M. Brunner, *Design and characterization of single and dual cavity oxyde-apertured VCSELs*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne(Suisse), 2000.
- [39] D. L. Huffaker and D. G. Deppe, *Sealing AlAs against oxidative decomposition and its use in device fabrication*, Appl. Phys. Lett. Vol. 68, No.14, p. 1948-1950, 1996.

# Chapitre 4 : Oxydation thermique humide des matériaux AlGaAs : démonstration dans des hétérostructures et applications aux VCSELs

## 4.1 Introduction

Ce chapitre est la continuité du précédent dans laquelle nous présentons tout d'abord une étude détaillée de l'oxydation thermique humide des pseudo-alliages  $(\text{GaAlAs})_x/(\text{AlAs})_y$  tout en précisant les avantages de leur emploi pour la réalisation de composants optoélectroniques. Ensuite nous évaluons l'influence sur l'oxydation de l'environnement immédiat d'une couche au sein d'une hétérostructure. Nous démontrons également comment maîtriser finement le procédé d'oxydation par la réalisation de structures originales intégrables dans les VCSELs pour des applications spécifiques. Enfin nous présentons une nouvelle technique d'oxydation localisée appliquée depuis de la surface.

## 4.2 Etude de l'oxydation des pseudo-alliages $(\text{AlAs})_x(\text{GaAs})_{1-x}$

Des nombreuses études effectuées sur les oxydes formés à partir des couches à forte teneur en aluminium, il ressort que l'emploi de l'AlAs pur pose problème pour la fabrication et la fiabilité des composants dans lesquels ces oxydes sont utilisés.

En effet, dans le cas d'une utilisation de l'AlAs pur l'oxyde formé n'est pas très stable mécaniquement et peut entraîner la délamination de la structure pendant la suite du procédé de fabrication.

Une solution à ce problème consiste à ajouter dans la couche à oxyder une petite quantité de gallium de l'ordre de 2% qui permet d'obtenir un oxyde plus stable.

Cependant la réalisation d'une telle couche par épitaxie par jets moléculaires avec une grande précision est plus que délicate compte-tenu des fluctuations des différents paramètres de croissance. Or comme nous l'avons expliqué précédemment la vitesse d'oxydation dépend fortement de la teneur en gallium/aluminium. De ce fait des erreurs sur la composition peuvent entraîner des fortes variations de vitesse d'oxydation non désirées. Par exemple une fluctuation de  $\pm 0.5\%$  sur la composition du  $\text{Ga}_{0.02}\text{Al}_{0.98}\text{As}$  entraînera une erreur de 40% sur une profondeur oxydée de  $17.5 \mu\text{m}$  [1].

Pour pallier ces problèmes, la solution utilisée consiste à remplacer les alliages homogènes  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  par des super-réseaux  $(\text{AlAs})_x(\text{GaAs})_{1-x}$  communément appelés pseudo-alliages

et dont la réalisation par épitaxie par jets moléculaires permet d'assurer une maîtrise très fine de la composition, non pas par un contrôle de température de la cellule à effusion mais par la modulation du rapport des épaisseurs dans le super-réseau AlAs/GaAs.

Ces pseudo-alliages ont fait l'objet d'études montrant une très bonne stabilité de leurs oxydes[2]. Mais comme nous l'avons déjà évoqué la cinétique de l'oxydation dépendant de la structure et du voisinage du matériau à oxyder, le processus d'oxydation des super-réseaux est différent de celui des alliages homogènes.

Dans ce qui suit nous apportons une nouvelle démonstration d'une maîtrise très fine de la composition en aluminium par la réalisation de pseudo-alliages. Nous fournissons une étude très détaillée de l'oxydation de ces pseudo-alliages [3]; étude au fil de laquelle nous avons tenté de comprendre et d'expliquer les mécanismes physiques entrant en jeu.

## 4.2.1 Procédure expérimentale

### 4.2.1.1 Réalisation par épitaxie par jets moléculaires de la structure à oxyder

Pour mener notre étude de l'oxydation des pseudo-alliages nous avons réalisé par épitaxie par jets moléculaires une structure composée de cinq portions.

Chaque portion est constituée de quatre couches de pseudo-alliages  $Ga_{1-x}Al_xAs$  respectivement d'épaisseur 20 nm, 30 nm, 40 nm et 50 nm séparées par 100 nm de  $Ga_{0.30}Al_{0.70}As$ .

Le pourcentage d'aluminium  $x$  des couches  $Ga_{1-x}Al_xAs$  varie de portion en portion de 0.95 pour la première en partant du substrat à 1 pour la cinquième avec un pas de 0.1 ( $x = 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1$ ).

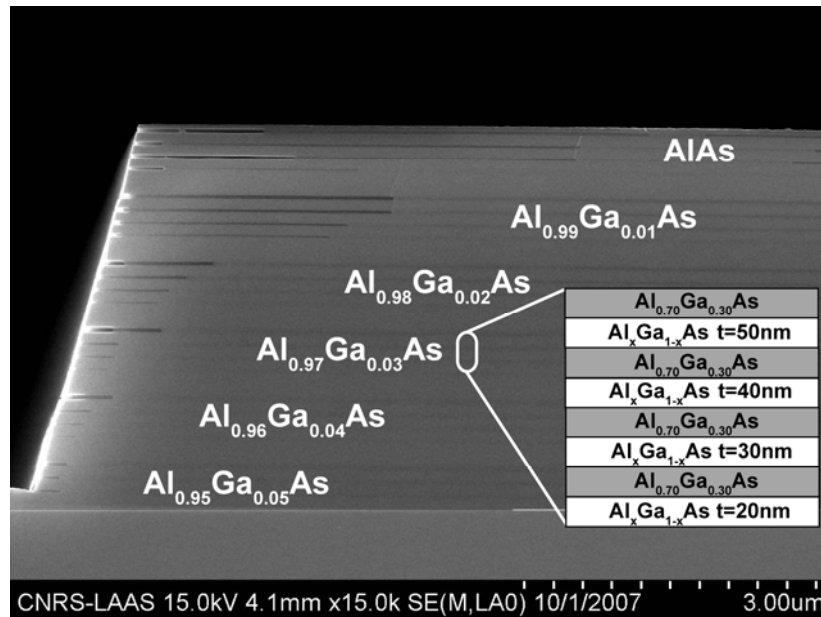
Les portions sont séparées les unes des autres par des couches épaisses de 250 nm et tout l'ensemble est recouvert par un cap de GaAs de 20 nm.

Pour obtenir ces petites variations de composition dans la gamme très riche en Al, nous avons tiré parti du fait que notre bâti d'épitaxie possède deux cellules d'aluminium, permettant de réaliser nos pseudo-alliages  $Ga_{1-x}Al_xAs$  avec 2 monocouches de  $Ga_{0.30}Al_{0.70}As$  pour  $N$  monocouches d'AlAs tel que :

$$N = \frac{2(x - 0.7)}{1 - x} \approx \frac{2 * 0.30}{1 - x} \quad (4.1)$$

Ce formalisme permet de prendre en compte la quantité d'AlAs déjà contenue dans le  $Ga_{0.30}Al_{0.70}As$  avec lequel on réalise le pseudo alliage.

Ainsi la variation de pourcentage d'aluminium de 0.95 à 1 correspond à une variation de 12 à 60 monocouches d'AlAs pour 2 monocouches de Ga<sub>0.30</sub>Al<sub>0.70</sub>As (valeur fixée).



**Fig. 4-1:** Cliché au microscope électronique à balayage (MEB) et schéma de la structure réalisée pour l'étude de l'oxydation des pseudo-alliages

Une telle structure nous permet une étude détaillée dans laquelle on regarde l'influence sur la cinétique de l'oxydation de la structure des pseudo-alliages, de leurs pourcentage en aluminium dans la gamme 0.95-1 très intéressante pour les composants VCSELs, de leurs épaisseurs dans la gamme 20-50 nm, mais aussi et surtout de la température de réalisation du procédé.

#### 4.2.1.2 Formation d'une méso pour l'oxydation

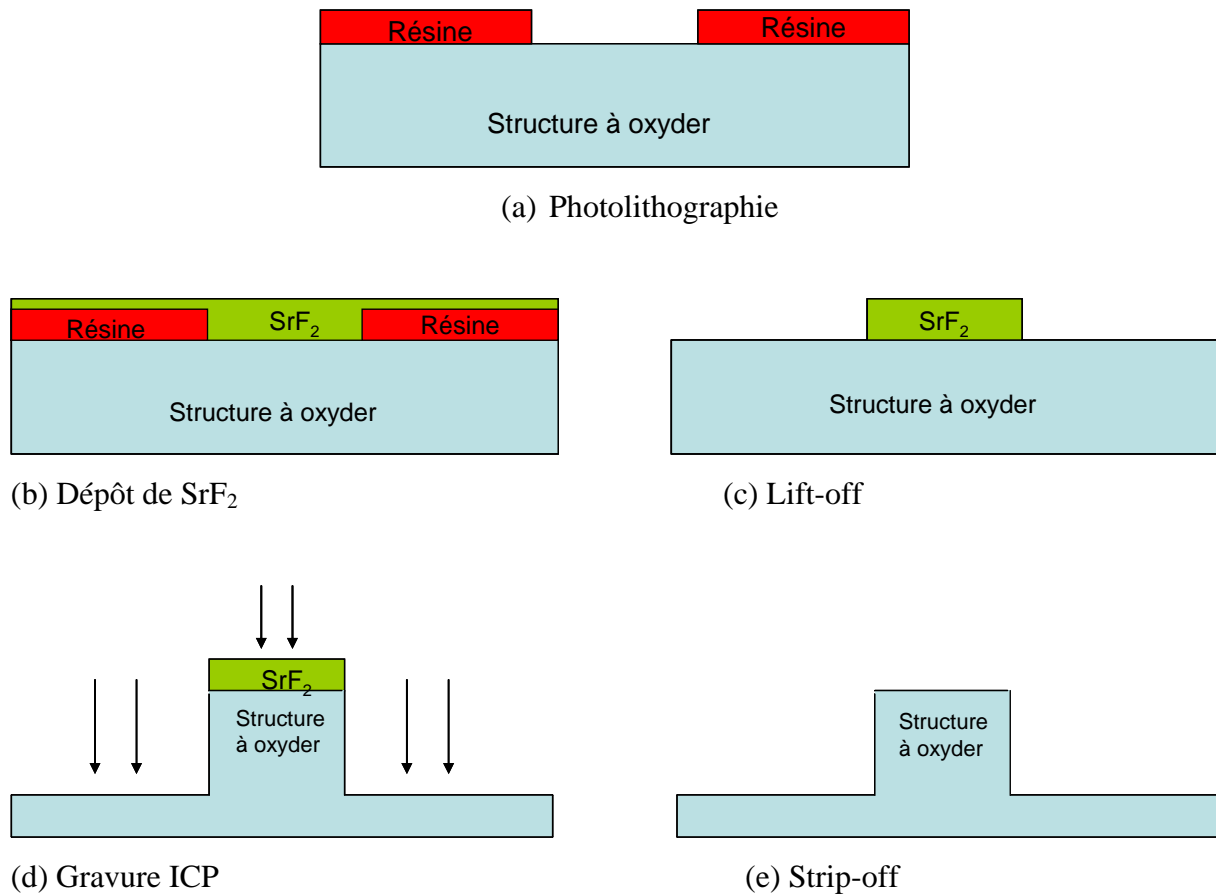
Pour pouvoir oxyder les différentes couches de la structure il est nécessaire de réaliser une méso afin de dégager les flancs pour permettre l'accès des espèces oxydantes.

Dans notre cas pour la réalisation de la méso nous procédons à un masquage par photolithographie avec de la résine réversible AZ5214 suivi d'un dépôt de SrF<sub>2</sub>. Ensuite nous réalisons un lift-off en plongeant l'échantillon dans un bain d'acétone pour dissoudre la résine et laisser le SrF<sub>2</sub> uniquement à l'endroit où nous voulons faire la méso. Après cette étape l'échantillon subit une gravure sèche ICP-RIE utilisant comme gaz du chlore et de l'azote.

Enfin pour enlever le masque de SrF<sub>2</sub> on procède à un nettoyage avec du HCl dilué à l'eau (HCl : H<sub>2</sub>O = 1 :10) pendant 30secondes.

Ces étapes successives de préparation de la multicouche à oxyder sont schématiquement représentées sur la fig.4-2.

A noter que l'utilisation du  $\text{SrF}_2$  comme masque de gravure permet l'obtention de méssa avec des flancs droits et bien dégagés.



**Fig. 4-2:** Schéma des différentes étapes technologiques de la préparation de l'échantillon à oxyder

### 4.2.1.3 Oxydation de la structure

Pour une étude complète des différents paramètres pouvant influencer sur l'oxydation des pseudo-alliages, nous avons réalisé plusieurs séries d'oxydations à trois différentes températures ( $400^\circ\text{C}$ ,  $420^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ ). A chacune de ces températures nous avons fait des oxydations de six différentes durées (5, 10, 20, 30, 45, et 60 minutes).

Par souci de rigueur, au cours de toutes ces multiples expériences, les conditions d'oxydation ont toujours été les mêmes à savoir :

$$Q_{\text{porteur}}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

$$Q_{\text{dilution}}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/h}$$

$$T_{\text{CEM}} = 95^\circ\text{C}$$

#### 4.2.1.4 Caractérisation des échantillons

La caractérisation de nos échantillons consiste à mesurer pour chaque oxydation les différentes profondeurs d'oxydation de toutes les couches de la structure.

Pour cela nous les clivons perpendiculairement à la méso et ensuite nous réalisons des images de la face clivée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) (Hitachi S4800) dont dispose le LAAS-CNRS.

Les photos ainsi réalisées avec une très bonne résolution nous permettent de déterminer les longueurs de l'extension de l'oxyde de façon très précise.

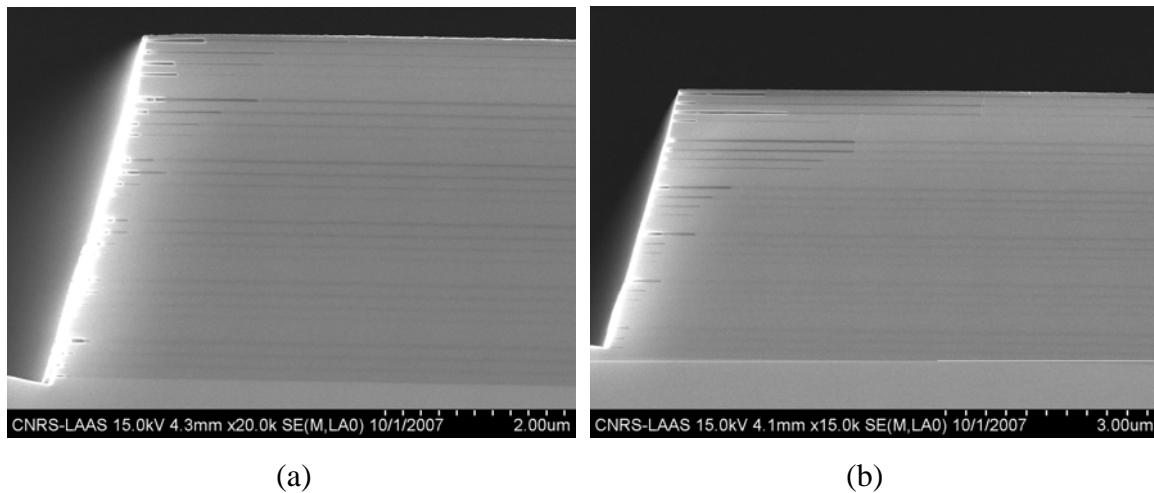


Fig. 4-3: Images MEB des échantillons oxydés à 400°C(a) et 420°C(b)

### 4.2.2 Résultats, Analyses et interprétations

#### 4.2.2.1 Influence de la durée de l'oxydation

Pour étudier l'influence de la durée du procédé, nous avons représenté l'évolution dans le temps de la profondeur d'oxydation aux trois différentes températures (400°C, 420°C, 450°C) pour chacune des épaisseurs des couches (20, 30, 40 et 50 nm) avec leurs différentes compositions en aluminium (0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99 et 1).

Cependant les différentes évolutions obtenues étant apparues similaires quelle que soit l'épaisseur de la couche et compte tenu de la très grande quantité de données issues de l'étude, par souci de synthèse et de clarté, nous avons choisi de ne montrer ici que les courbes concernant la couche de 40 nm.

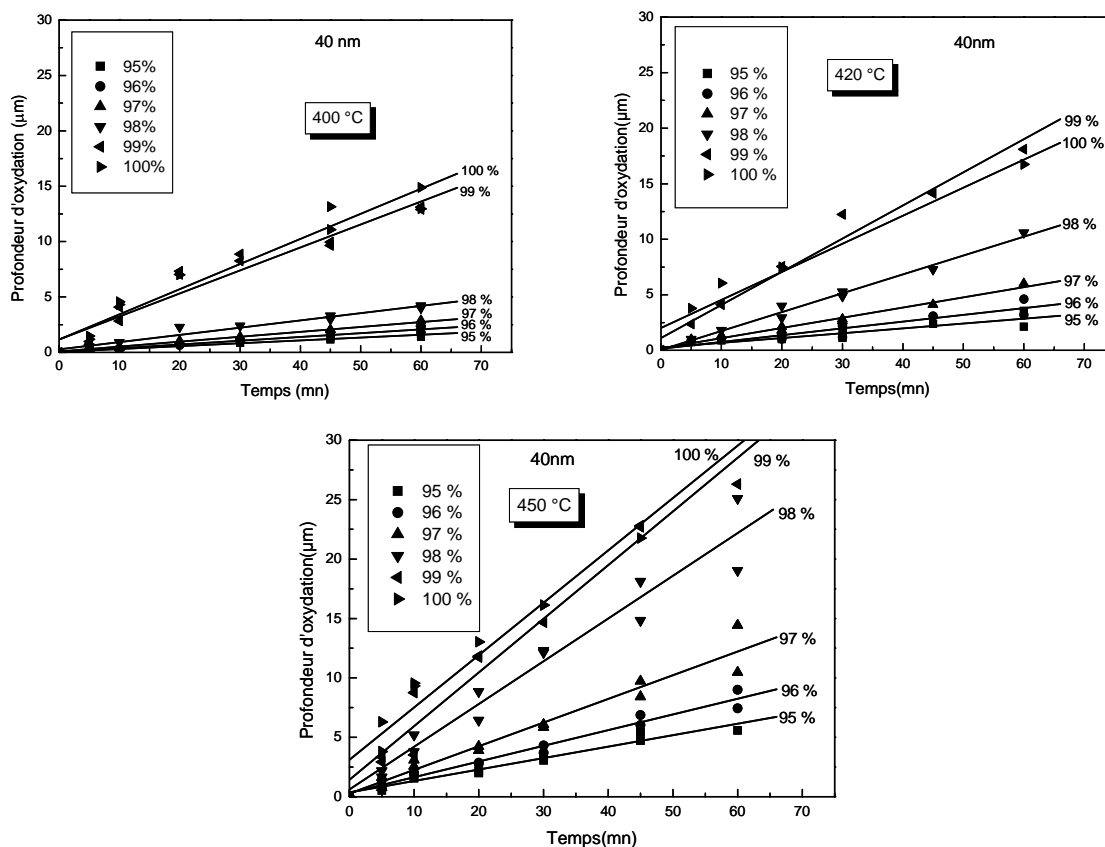
Ainsi sur la fig.4-4 on peut voir que les valeurs maximales de la profondeur oxydée pendant 60minutes sont autour de 14 µm, 18 µm et 25 µm respectivement aux températures de 400, 420 et 450°C. Les données expérimentales ont toutes été ajustées à l'aide du modèle de Deal et Grove [4] dont nous avons déjà fourni une explication au paragraphe 3.2.8 du



chapitre3. D'après ce modèle, lorsque l'interpolation est effectuée à l'aide d'une loi linéaire, alors le processus d'oxydation est essentiellement un mécanisme de réaction, alors que dans le cas d'une évolution quadratique le mécanisme est plutôt gouverné par la diffusion.

En général l'interpolation linéaire est utilisée pour les oxydations courtes tandis les variations quadratiques s'appliquent à des procédés de longues durées [5].

Dans le cas de nos expériences la durée maximum d'oxydation est de 60minutes donc les extensions de l'oxyde ne sont pas très grandes. C'est pourquoi quelles que soient la température, l'épaisseur et la composition en aluminium nous observons uniquement une dépendance linéaire de l'oxydation au temps. Ceci signifie que pour des oxydations de durées inférieures à une heure le processus d'oxydation n'est pas encore limité par le mécanisme de diffusion.



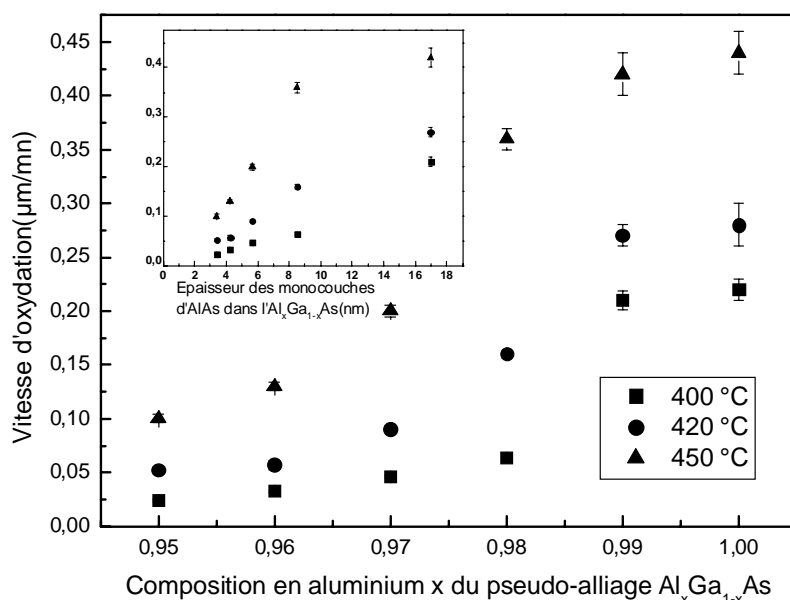
**Fig. 4-4:** Evolutions dans le temps de la profondeur d'oxydation d'une couche de pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$  de 40 nm aux températures de 400°C, 420°C et 450°

#### 4.2.2.2 Influence de la teneur en aluminium

La fig.4-5 présentant la variation de la vitesse d'oxydation en fonction de composition en aluminium indique que l'oxydation est d'autant plus rapide que la teneur en aluminium est grande. En effet le processus d'oxydation n'étant pas ici limité par la diffusion la présence d'aluminium favorise le mécanisme de réaction.

Selon la température d'oxydation il apparaît des compositions à partir desquelles la vitesse d'oxydation augmente plus rapidement (entre 0.98-0.99 à 400°C, 0.98 à 420°C et entre 0.97-0.98 à 450°C). Ce comportement signifierait qu'au-delà d'une certaine composition en aluminium le processus d'oxydation du pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$  est similaire à celui de l'AlAs pur. La dépendance à la température des ces zones de variation rapide de la vitesse d'oxydation pourrait être liée à une augmentation du mécanisme de diffusion dans les monocouches du pseudo-alliage due à une modification de l'épaisseur minimum oxydable.

En insert sur la fig.4-5 on peut voir la dépendance de la vitesse d'oxydation à l'épaisseur unitaire des monocouches d'AlAs dans le pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$  pour chacune des teneurs en aluminium (0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1). Comme l'expliquent Todt et al [6], tout se passe comme si l'oxydation avait lieu préférentiellement le long des fines couches d'AlAs du pseudo-alliage. Ces fines couches oxydées se comporteraient ensuite tels des canaux permettant la diffusion des espèces oxydantes vers le front d'oxyde entraînant ainsi un processus d'oxydation rapide. On peut voir qu'à 450°C et pour des épaisseurs d'AlAs supérieures à 8 nm l'oxydation tend vers un régime de saturation. Cette épaisseur de transition qui augmente lorsque la température diminue peut être interprétée comme le point marquant la différence de cinétique d'oxydation entre un alliage homogène et un pseudo-alliage.



**Fig.4-5:** Variations de la vitesse d'oxydation en fonction de la teneur en aluminium d'une couche de pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$  aux températures de 400°C, 420°C et 450°  
 En insert variations de la vitesse d'oxydation en fonction des épaisseurs des fines couches d'AlAs dans le pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$  pour les différents pourcentages d'aluminium

### 4.2.2.3 Influence de l'épaisseur

La structure étudiée contient quatre différentes épaisseurs (20, 30, 40, 50 nm) pour chacune des compositions en aluminium (0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1). Aussi nous avons effectué une étude de l'influence de ces épaisseurs sur la cinétique de l'oxydation.

Il apparaît que pour cette gamme d'épaisseurs quelle que soit la température ou la teneur en aluminium la vitesse d'oxydation est quasiment constante (cf. Fig. 4-6).

Une explication possible à cela serait l'influence de facteurs liés au procédé expérimental en particulier l'état de surface au niveau des flancs des mésas. En effet, un oxyde natif formé sur le flanc d'une méso peut constituer une barrière qui empêche ou retarde la diffusion des espèces oxydantes donc le démarrage de l'oxydation surtout dans les couches fines.

Mais ce comportement pourrait être également dû à l'utilisation de pseudo-alliages.

Toutefois pour tenter de mieux comprendre et d'expliquer, nous avons ajouté sur les graphes de la fig.4-5 les vitesses d'oxydation des différentes monocouches d'AlAs pour leurs différentes épaisseurs situées dans la gamme (3.4 nm-17 nm).

Evidemment l'oxydation d'une fine couche d'AlAs dans un pseudo-alliage est différente de celle de l'AlAs massif seul en raison notamment des conditions liées à l'environnement atomique des atomes d'aluminium oxydables.

Pour continuer notre étude et mieux valider ces résultats expérimentaux, nous les avons comparés aux prédictions du modèle proposé par Ku et al [1]. Ce modèle inspiré de celui de Deal et Grove tient compte de l'épaisseur de la couche comme paramètre de l'oxydation. Pour la résolution de l'équation de continuité il donne la vitesse de diffusion des oxydants en fonction de l'épaisseur par :

$$v = -\mu.k.a^{-\eta} \quad (4.2)$$

Avec  $\mu$  la mobilité des espèces oxydantes,  $k$  coefficient de proportionnalité,  $a$  l'épaisseur de la couche et  $\eta$  l'ordre du développement de Taylor.

Avec cette hypothèse la vitesse d'oxydation est donnée par :

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{k_D \cdot e^{-x_0/a'}}{2 \cdot a' \cdot (1 - e^{-x_0/a'}) + D \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{k} e^{-x_0/a'} \right)} \quad (4.3)$$

Avec  $k_D$  la constante de diffusion du modèle de Deal et Grove,  $x_0$  la profondeur d'oxydation,  $h$  le coefficient de transport des gaz,  $k$  coefficient de réaction,  $D$  coefficient de diffusion et  $a'$  donné par :

$$a' = \frac{D}{\mu.k} a^\eta \quad (4.4)$$

Les constantes de diffusion et de réaction sont fonction des paramètres  $h$ ,  $k$  et  $D$  telles que :

$$k_D = \frac{2.D.C^*}{N_{ox}} \quad (4.5)$$

$$k_R = \frac{C^*}{N_{ox} \cdot \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{k} \right)} \quad (4.6)$$

Avec  $C^*$  la concentration des espèces oxydantes à l'interface oxyde/GaAlAs et  $N_{ox}$  le nombre de molécules oxydantes par unité de volume de l'oxyde.

La fig. 4-6 montre pour trois températures (400, 420 et 450°C) les évolutions de la vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur ajustées à l'aide de ce modèle de Ku. Les différents symboles représentent les données expérimentales pour différentes compositions en aluminium et les traits pleins correspondent au modèle. Les valeurs des vitesses d'oxydation des fines couches d'AlAs sont en symboles clairs.

Comme dans les travaux de Ku et al [1] les valeurs des paramètres  $\mu k$  et  $\eta$  sont respectivement  $7.10^{-4} \mu\text{m}^3/\text{mn}$  et 2. Compte tenu de l'équation d'oxydation (3.1)  $N_{ox}/C^*$  est fixé à 6. Et le rapport  $k/(k+h)$  est quant à lui égal à 0.95.

Avec ces hypothèses l'ajustement se fait uniquement en jouant sur les valeurs de la constante de réaction  $K_R$ , et de la constante de diffusion  $K_D$ .

Les valeurs de la constante de réaction obtenues sont très proches de celles issues de l'ajustement de l'évolution en fonction du temps avec le modèle de Deal et Grove. En ce qui concerne la constante de diffusion, comme nous n'avions pas de données pour les épaisseurs inférieures à 20 nm, les valeurs choisies sont celles ayant permis le meilleur accord entre le modèle et l'expérience. Dans tous les cas, elles sont supérieures à celles de la constante de réaction d'au moins deux ordres de grandeurs.

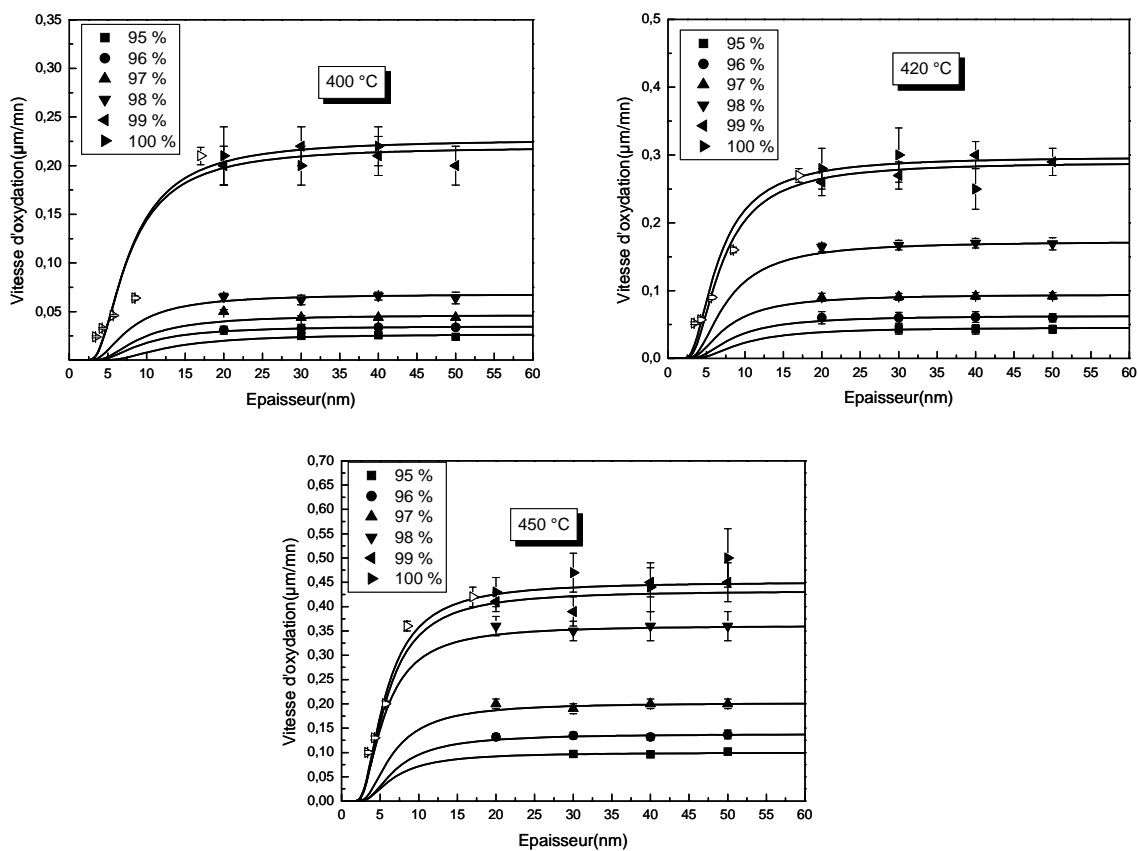
Ceci confirme le fait que le mécanisme de réaction est dominant dans le processus d'oxydation quelle que soit l'épaisseur du pseudo-alliage.

Le tableau Tab.4-1 donne un récapitulatif des valeurs des constantes de réaction et de diffusion obtenues avec le modèle de Deal et Grove et celui de Ku. Naturellement les deux constantes croient avec la température et la composition en aluminium.

Par ailleurs, le bon accord entre le modèle de Ku et les données de l'oxydation des couches d'AlAs d'épaisseurs inférieures à 20 nm et formant les pseudo-alliages, qui n'ont pourtant pas

été utilisées pour l'ajustement vient conforter l'hypothèse selon laquelle le processus d'oxydation des pseudo-alliages se fait le long des fines couches d'AlAs qui se comportent comme des canaux de diffusion pour les espèces oxydantes.

Aussi il apparaît dans notre étude que l'épaisseur à partir de laquelle on a une saturation de la vitesse d'oxydation est inférieure à 20 nm alors que les résultats de la littérature situent cette valeur, suivant les études, à 40 nm [7] et 75 nm [8]. Toutefois pour déterminer cette valeur avec précision il est nécessaire de réaliser d'autres expériences avec des épaisseurs dans la gamme en dessous de 20 nm.



**Fig. 4-6:** Variations de la vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur de la couche de pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$  aux températures de 400°C, 420°C et 450°

Au regard de l'équation (4.3) donnant la vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur et de l'extension de l'oxyde, cette épaisseur de saturation de la vitesse est réduite dans le cas des faibles profondeurs d'oxydation.

Ces dépendances provenant de l'utilisation de l'équation (4.2) peuvent être interprétées comme des effets de contraintes internes ou d'évolution des chemins de diffusion des espèces au cours du processus d'oxydation.

Les faibles valeurs des épaisseurs de saturation de la vitesse que nous avons obtenues pourraient être dues aux faibles profondeurs d'oxydation, car pour les deux valeurs de la littérature citées plus haut, les durées d'oxydation sont respectivement de l'ordre de 150mn et 250mn alors que dans notre cas elle n'est que de 60mn.

Néanmoins, ces comportements peuvent trouver leurs explications dans d'autres mécanismes de la cinétique de l'oxydation comme nous le verrons par la suite.

$X_{Al}$	Modèle de Deal&Grove			Modèle de Ku					
	400 °C	420 °C	450 °C	400 °C		420 °C		450 °C	
	$k_R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$k_R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$k_R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$k_R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$k_D$ ( $\mu\text{m}^2/\text{min}$ )	$k_R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$k_D$ ( $\mu\text{m}^2/\text{min}$ )	$k_R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$k_D$ ( $\mu\text{m}^2/\text{min}$ )
<b>0.95</b>	0.024	0.052	0.10	0.028	3	0.047	9	0.103	40
<b>0.96</b>	0.033	0.057	0.13	0.036	7	0.065	16	0.145	50
<b>0.97</b>	0.046	0.09	0.20	0.048	10	0.098	30	0.215	85
<b>0.98</b>	0.064	0.17	0.36	0.070	20	0.185	55	0.39	220
<b>0.99</b>	0.21	0.27	0.42	0.24	40	0.32	110	0.48	240
<b>1</b>	0.22	0.28	0.44	0.25	70	0.325	130	0.50	260

**Tab4-1** : Récapitulatif des constantes de réaction et de diffusion obtenues avec les ajustements à l'aide des modèles de Deal&Grove (à gauche) et de Ku (à droite)

#### 4.2.2.4 Influence de la température d'oxydation

Nous avons vu que dans les conditions de nos expériences, le processus d'oxydation est essentiellement gouverné par le mécanisme de réaction. Et la vitesse de cette réaction croît avec la température et la composition en aluminium. Ce résultat est très proche de ceux obtenus dans la littérature pour l'oxydation d'un alliage GaAlAs homogène [9].

Par ailleurs, comme les constantes de réaction et de diffusion sont des fonctions de la température et de leurs énergies d'activation respectives comme l'indiquent les équations (3.8) et (3.9) du chapitre précédent, il est donc possible de déterminer à l'aide des modèles utilisés les valeurs des différentes énergies d'activations pour les deux mécanismes.

Ainsi la fig.4-7 montre les variations des énergies d'activation calculées pour chaque teneur en aluminium. Il apparaît, pour la constante de réaction, que pour des teneurs inférieures à 0.98 l'énergie d'activation est quasi constante (autour de 1.2 eV) et ensuite chute à 0.55 eV pour 0.99 et 1. Les origines physico-chimiques de ce type comportement également présentées dans les travaux de Choquette et al [7] méritent encore d'être élucidées,

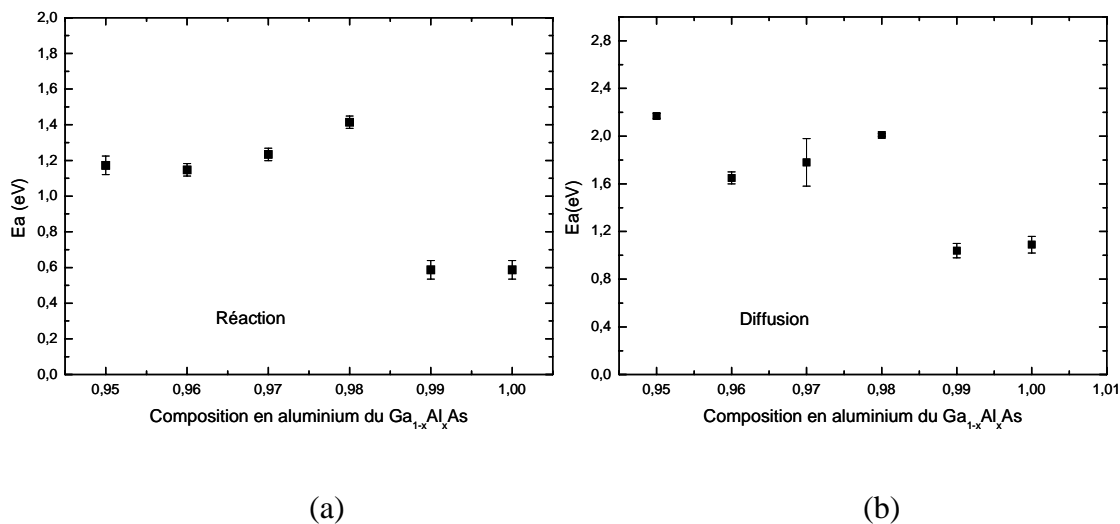
considérant que peu d'études sur les énergies d'activation de l'oxydation thermique humide d'AlGaAs existent dans la littérature.

Néanmoins, ceci confirme l'impact de la présence de Gallium sur les mécanismes de l'oxydation qui permet de rendre celle-ci hautement sélective par simple modulation de la teneur en aluminium.

Les valeurs des énergies d'activation issues de nos études des pseudo-alliages sont plus faibles que celles rapportées dans les travaux de Choquette et al (entre 1.2 et 1.9eV) sur les alliages homogènes ; ce qui confirme la différence entre les mécanismes d'oxydation des deux types d'alliages.

Comme nous l'avons déjà évoqué l'épaisseur unitaire des couches d'AlAs dans le pseudo-alliage varie de 3.4 nm pour  $Ga_{0.05}Al_{0.95}As$  à 17 nm pour  $Ga_{0.01}Al_{0.99}As$  or l'épaisseur d'AlAs minimum oxydable est de 11 à 15 nm. Ce qui pourrait alors expliquer la similitude de comportement entre le pseudo-alliage  $Ga_{0.01}Al_{0.99}As$  et l'AlAs pur et de facto la diminution de l'énergie d'activation pour les fortes teneurs en aluminium.

Cependant l'oxydation du pseudo-alliage qui semble avoir lieu via les couches élémentaires d'AlAs, malgré leurs épaisseur très faibles pour que la diffusion latérale soit suffisante, serait d'autre part facilitée par la diffusion verticale au travers des fines couches de  $Ga_{0.30}Al_{0.70}As$  qui les séparent.



**Fig. 4-7:** Variations des énergies d'activation de réaction(a) et de diffusion(b) en fonction du pourcentage d'aluminium du pseudo-alliage  $Ga_{1-x}Al_xAs$

### 4.3 Contribution de la diffusion verticale à l'oxydation d'une couche AlAs

A partir des résultats obtenus sur les pseudo-alliages, nous avons remarqué une contribution des barrières  $\text{Ga}_{0.30}\text{Al}_{0.70}\text{As}$  sur l'oxydation des couches d'AlAs. En effet, bien que ces barrières beaucoup moins riche en Al ne soient pas oxydées, leur épaisseur semble influencer sur la vitesse d'oxydation de l'AlAs voisine.

Ainsi pour continuer à explorer les mécanismes de l'influence de l'environnement immédiat d'une couche AlAs sur son oxydation, nous avons réalisé par épitaxie par jets moléculaires la structure dont le schéma est représenté sur la fig. 4-8.

Cette structure est constituée de six couches d'AlAs de 50nm, vouées à être oxydées. Ces couches sont entourées de manière symétrique de barrières GaAs dont l'épaisseur fluctue. Afin de maintenir une distance bien supérieure aux longueurs de diffusion entre les couches AlAs nous avons inséré 100nm de  $\text{Ga}_{0.30}\text{Al}_{0.70}\text{As}$ . La variation des épaisseurs des couches de GaAs, de 2nm, 5nm, 10nm, 20nm, 50nm et 100nm, montrera l'influence des mécanismes de diffusion dans la direction de croissance, qui influent sur la composante latérale de l'oxydation.



**Fig. 4-8 :** Structure réalisée pour l'étude de l'influence sur l'oxydation de l'AlAs de ses couches de GaAs voisines.

#### 4.3.1 Résultats de l'oxydation

Pour mener cette étude nous avons comme précédemment réalisé des mésas pour procéder à l'oxydation latérale avec notre procédure expérimentale habituelle.

L'échantillon a été oxydé à deux températures différentes (420°C et 450°C) avec les paramètres suivants :

$$Q_{\text{porteur}}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

$$Q_{\text{dilution}}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

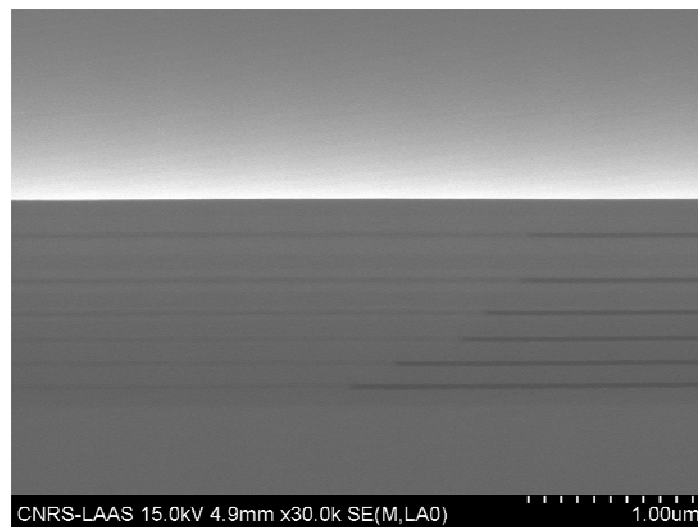
$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ g/h}$$

$$T_{\text{CEM}} = 95^\circ\text{C}$$

$$P = 500 \text{ mbar}$$



La fig. 4-9 montre une photo réalisée au MEB de l'échantillon après oxydation. D'ores et déjà on y voit clairement une différence de profondeur d'oxydation entre les différentes couches d'AlAs qui sont pourtant identiques. Il existe donc bien une influence des couches voisines sur le processus d'oxydation. Ceci a été mentionné dans la littérature uniquement dans le cas où l'oxydation s'étend dans les couches voisines. Notre cas est fondamentalement différent puisque ces couches voisines ne s'oxydent pas, montrant qu'il s'agit d'une contribution liée à la diffusion de certaines espèces depuis ou vers ces barrières en GaAs/Al<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>As.



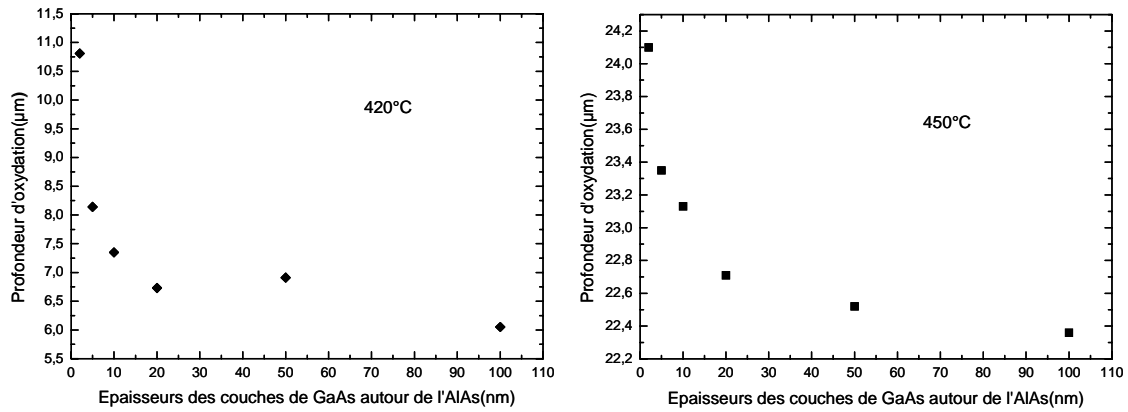
**Fig. 4-9** : Image au MEB de l'échantillon après oxydation à 450°C

Les mesures des différentes extensions de l'oxyde nous permettent de quantifier cette influence. Ainsi les variations de la profondeur d'oxydation en fonction des épaisseurs des couches de GaAs de part et d'autre de l'AlAs sont représentées pour les deux températures utilisées (420°C et 450°C) sur la figure 4-10.

Lorsque l'épaisseur des couches voisines de GaAs augmente, on constate une décroissance vers une valeur limite de la profondeur oxydée. Cette variation est très rapide dans la gamme des épaisseurs inférieures à 20 nm. Au-delà, la vitesse d'oxydation tend à se stabiliser, signifiant une moindre influence de l'épaisseur du GaAs sur l'oxydation.

Il semblerait donc que les couches de GaAs de chaque côté de l'AlAs se comportent comme des barrières de diffusion qui avec des épaisseurs inférieures à une valeur limite située autour de 20 nm laisseraient diffuser les espèces en jeu lors de l'oxydation.

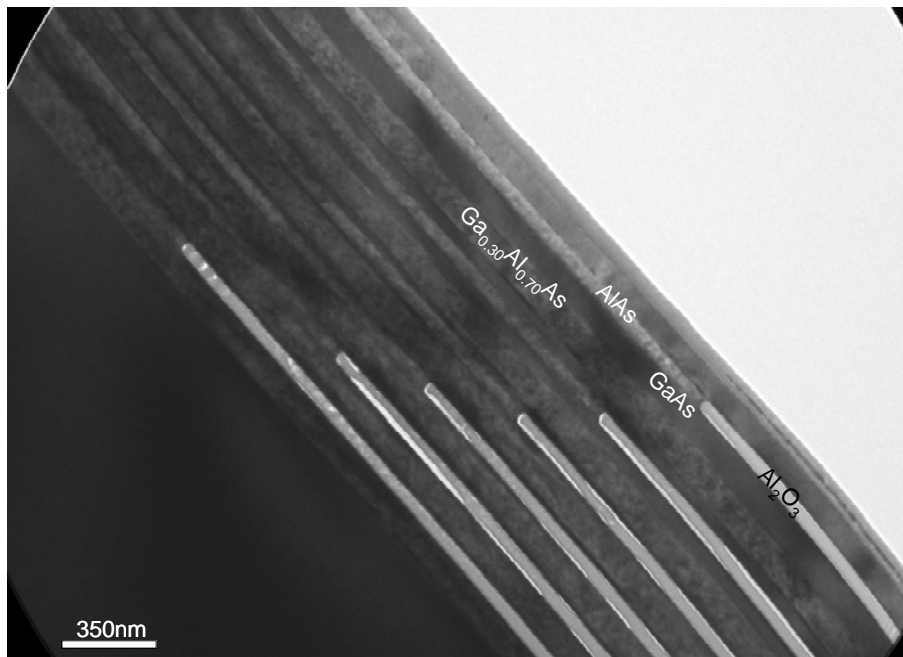
Toutefois pour une interprétation plus complète de ces résultats, il nous a paru nécessaire de procéder à des analyses structurales que nous présentons dans les prochains paragraphes.



**Fig. 4-10** : Extension de l'oxydation d'une couche d'AlAs de 50nm en fonction de l'épaisseur des couches de GaAs autour.

#### 4.3.1.1 Analyse au microscope électronique en transmission (MET) :

Sur la fig.4-11 est présentée une image de l'échantillon réalisée par microscopie électronique en transmission au CEMES-CNRS de Toulouse.



**Fig. 4-11** : Image de l'échantillon réalisée par microscopie électronique en Transmission(MET) (Réalisée Pier-Francesco Fazzini du groupe M2D du LAAS-CNRS)

On distingue clairement les différentes couches composant la structure ainsi que les différentes extensions latérales de l'oxyde (en gris clair). Les couches de GaAlAs, GaAs et AlAs sont cristallines tandis que celles d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont amorphes.

Aux interfaces oxyde/GaAs on remarque la présence de zones blanches poreuses. Il semblerait que ces porosités soient les conséquences des délaminations dues aux contraintes

aux interfaces suite à la réduction de volume dans la direction de croissance de la couche d'AlAs lorsqu'elle se transforme en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Elles seraient comme des bouches d'échappement pour les produits volatiles résultant du processus d'oxydation. [10].

Cependant la formation de ces porosités ayant été observée par d'autres auteurs, on trouve dans la littérature des explications diverses quant à leurs origines.

Twisten et al [11] par exemple rapportent que ces zones blanches ne seraient pas vides mais contiendraient un matériau amorphe comme l' $\text{Al}(\text{OH})_3$  produit intermédiaire de l'oxydation et qu'elles seraient le résultat d'un très rapide processus d'oxydation car ils constatent leur absence pour des couches à faible vitesse d'oxydation ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  avec  $x < 0.92$ ).

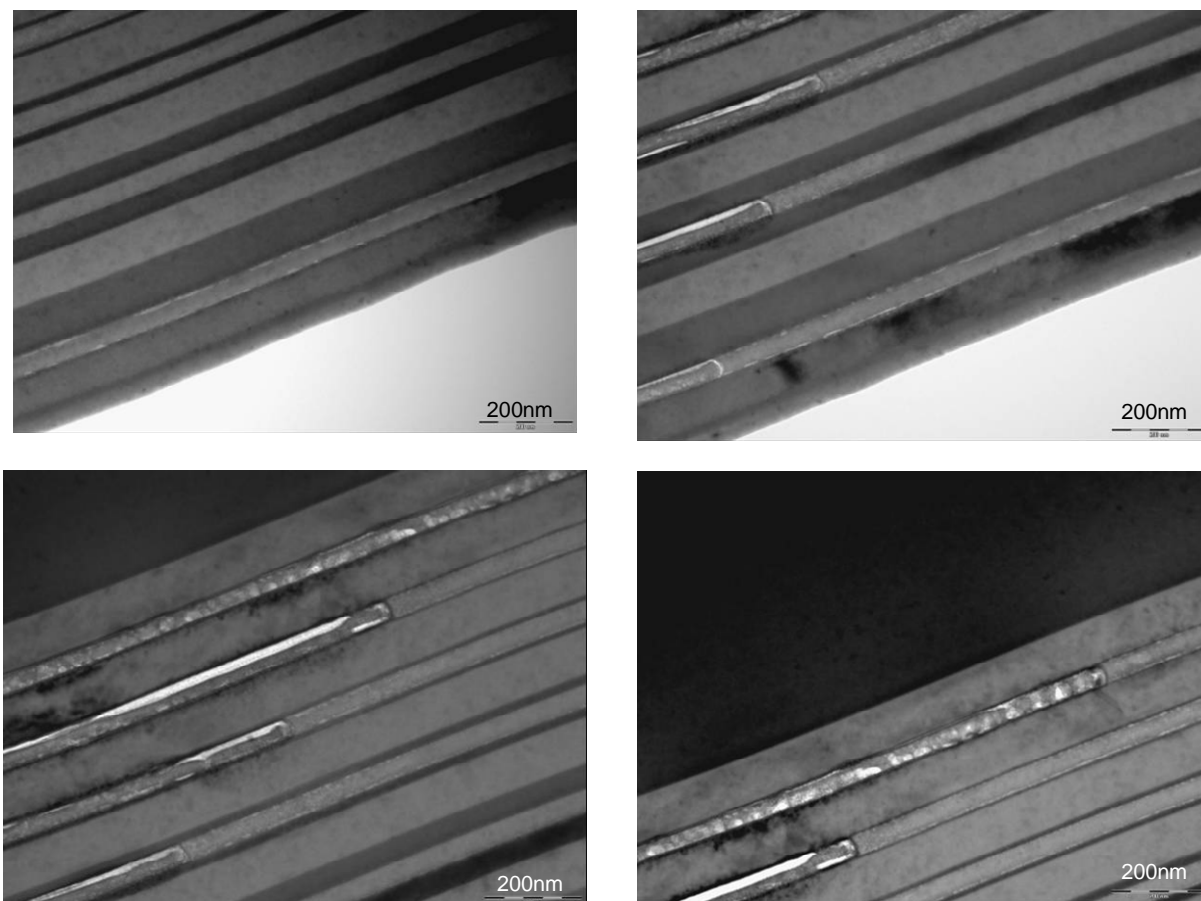
Une autre explication serait l'accumulation à l'interface des composés arséniés volatiles, formés lors de la réaction d'oxydation, qui provoquerait des contraintes.

Toutefois Li et al [12] montrent qu'il est possible d'empêcher la formation de ces zones poreuses par une oxydation de longue durée ou un long recuit post-oxydation sous flux d'azote sec.

Par ailleurs, sur la fig.4-12 montrant des vues détaillées sur les différentes couches on observe clairement l'évolution de l'épaisseur des couches de GaAs autour de l'AlAs.

Lorsque ces épaisseurs sont faibles, la qualité de l'interface oxyde/GaAs semble moins bonne. En effet les contraintes engendrées par l'oxydation favorisent la création de défauts dans les couches voisines [10] facilitant ainsi la diffusion des espèces oxydantes.

Ceci expliquerait ici les plus grandes vitesses d'oxydation pour les couches entourées de GaAs avec des épaisseurs inférieures à 20nm.



**Fig. 4-12 :** Clichés détaillés de l'échantillon réalisé par microscopie électronique en transmission (MET)

L'augmentation de la vitesse d'oxydation via la diffusion d'éléments à travers les couches de GaAs pourrait être causée par l'arsenic, l'hydrogène ou l'oxygène.

Cependant le coefficient de diffusion de l'arsenic dans le GaAs étant très faible ( $3.6 \cdot 10^{-16} \mu\text{m}^2/\text{h}$  au dessus de  $750^\circ\text{C}$ ) [13] celui-ci ne pourrait donc traverser la barrière de GaAs que sous forme de composé volatile à travers les défauts. Quant à l'hydrogène sa longueur de diffusion dans le GaAs à  $260^\circ\text{C}$  pendant une durée identique à notre temps d'oxydation (30minutes) est d'environ  $7.22\mu\text{m}$  (son coefficient de diffusion égal à  $104.4\mu\text{m}^2/\text{h}$  à  $260^\circ\text{C}$ ) [14]; par conséquent même s'il joue un rôle dans l'oxydation, sa diffusion à travers le GaAs dans la gamme d'épaisseur étudiée ne saurait expliquer les différences de vitesse d'oxydation.

En revanche l'hypothèse d'une diffusion de l'oxygène est envisageable car son coefficient de diffusion dans le GaAs est de  $1.62 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{h}$  à  $425^\circ\text{C}$  [15]; ce qui correspond au bout de 30 minutes à une longueur de diffusion de  $9\text{nm}$ .

Cette valeur correspond aux épaisseurs des barrières de GaAs pour lesquelles il y a accélération de l'oxydation.

Ainsi pour conforter cette dernière hypothèse nous avons procédé à un ajustement utilisant un modèle proposé par Blum et al [15].

Ce modèle prend en compte l'influence sur l'oxydation de la diffusion des espèces à travers les barrières de GaAs et calcule la profondeur oxydée à l'aide du formalisme suivant :

$$d = \int [k_{latéral} C_{latéral} + k_{barrière} C(z,t)] dt \quad (17)$$

Avec  $k_{latéral}$  ,  $k_{barrière}$  des constantes relatives au diffusion dans le plan des couches et perpendiculairement,  $C_{latéral}$  la concentration des espèces oxydantes uniquement dans la couche à oxyder et  $C(z,t)$  celle des espèces provenant de la diffusion à travers la barrière de GaAs (fonction du temps  $t$  et de l'épaisseur de la barrière  $z$ ) définie par :

$$C(z,t) = C(0) \left\{ 1 - erf \left[ z / (Dt)^{1/2} \right] \right\} \quad (18)$$

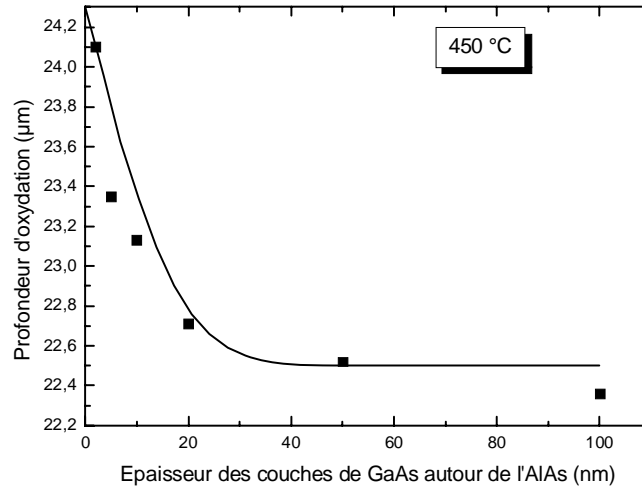
Où  $D$  est la constante de diffusion et  $C(0)$  le coefficient de proportionnalité sur lequel nous agissons pour réaliser l'ajustement.

$D$  étant donnée égale à  $1.62 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{h}$  à  $425^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de 2.8 eV, elle correspond à  $450^\circ\text{C}$  à  $8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{h}$ .

Dans notre cas, la composante  $k_{latéral} \cdot C_{latéral}$  correspond à la longueur d'oxydation sans influence de la diffusion à travers les barrières et vaut 22.5nm à  $450^\circ\text{C}$  pour une durée de 30minutes.

Ainsi avec toutes ces données, nous avons obtenu le meilleur ajustement pour une valeur de  $C(0)$  égale à 1.8.

Le résultat du calcul présenté sur la fig.4-13 montre un très bon accord avec les données expérimentales ; confirmant ainsi l'hypothèse de l'accélération de l'oxydation de l'AlAs causée par la diffusion des espèces oxydantes à travers les couches de GaAs voisines.

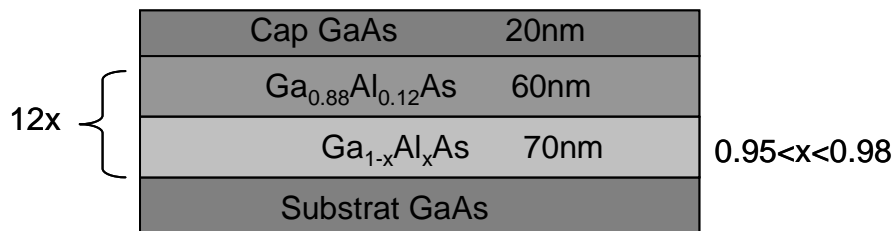


**Fig. 4-13 :** Variation de la profondeur d'oxydation d'une couche d'AlAs de 50nm en fonction de l'épaisseur des couches de GaAs autour pour 30mn d'oxydation à 450°C (les symboles sont les données expérimentales et en trait plein le modèle de Blum [15])

#### 4.4 Réalisation d'une structure originale par la maîtrise de l'oxydation

A l'issue de nos études sur la compréhension du processus d'oxydation thermique humide des couches à forte teneur en aluminium, nous avons réalisé par épitaxie par jets moléculaires une structure originale démontrant la maîtrise très fine du procédé. Dans le contexte d'une application à la détection intégrée au VCSEL, sur laquelle le groupe Photonique travaille depuis plusieurs années [16], il s'agit de réaliser une structure bidimensionnelle intégrant une zone de déflexion d'une partie du faisceau dans la direction latérale (idée proposée par V. Bardinal). Grâce au contraste d'indice obtenu par l'oxydation, ce dispositif pourrait être réalisé au sein d'un miroir de Bragg composant le VCSEL.

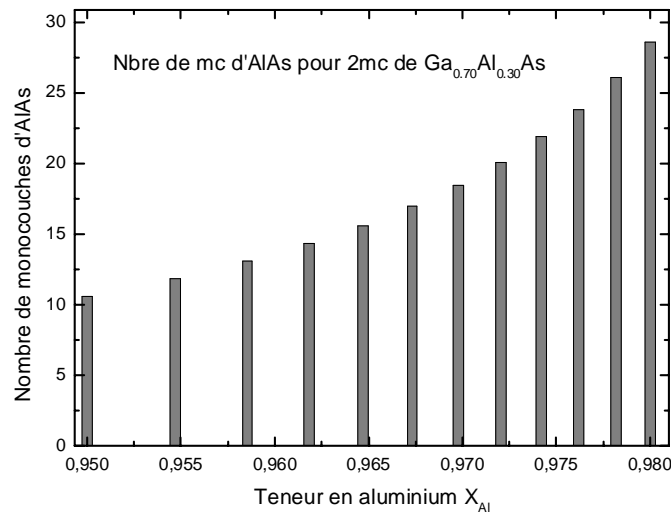
L'échantillon réalisé pour montrer la faisabilité de ce concept, est un miroir de Bragg de 12 périodes d'alternance de  $Ga_{1-x}Al_xAs$  et de  $Ga_{0.88}Al_{0.12}As$  dont la structure est représentée par le schéma de la fig.4-14.



**Fig. 4-14 :** Schéma de la structure du miroir de Bragg réalisé avec un gradient de concentration en aluminium des couches  $Ga_{1-x}Al_xAs$

Les couches de  $\text{Ga}_{0.88}\text{Al}_{0.12}\text{As}$  ont une épaisseur quart d'onde de 60nm et sont composées de pseudo-alliages réalisés avec des alternances de 2 monocouches d'AlAs et 16.66 monocouches de GaAs.

Quant à celles de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , elles sont de 70nm et leur teneur en aluminium varie de 0.98 à 0.95 dans la direction de la croissance. Ils ont également été réalisés par des pseudo-alliages obtenus par superposition d'une série de 2 monocouches de  $\text{Ga}_{0.30}\text{Al}_{0.70}\text{As}$  et N monocouches d'AlAs (N variant de 10.6 pour  $x=0.95$  à 28.6 pour 0.98) comme le montre la fig.4-15.



**Fig. 4-15 :** Evolution du nombre de monocouches d'AlAs pour 2 monocouches de  $\text{Ga}_{0.30}\text{Al}_{0.70}\text{As}$  pour la réalisation d'un miroir de Bragg avec des pseudo-alliages à gradient de concentration en aluminium.

Cette gradualité de composition a été calculée à partir de calibration précédemment réalisées afin d'obtenir une variation linéaire de la profondeur d'oxydation, formant ainsi le plan de déflexion.

#### 4.4.1 Résultats d'oxydation de la structure

Pour procéder à l'oxydation de cette structure nous avons dans un premier temps réalisé une méso par gravure ICP en utilisant comme masque une résine épaisse (AZ 4562).

L'échantillon a ensuite été oxydé à 450°C pendant 30 minutes avec les paramètres suivants :

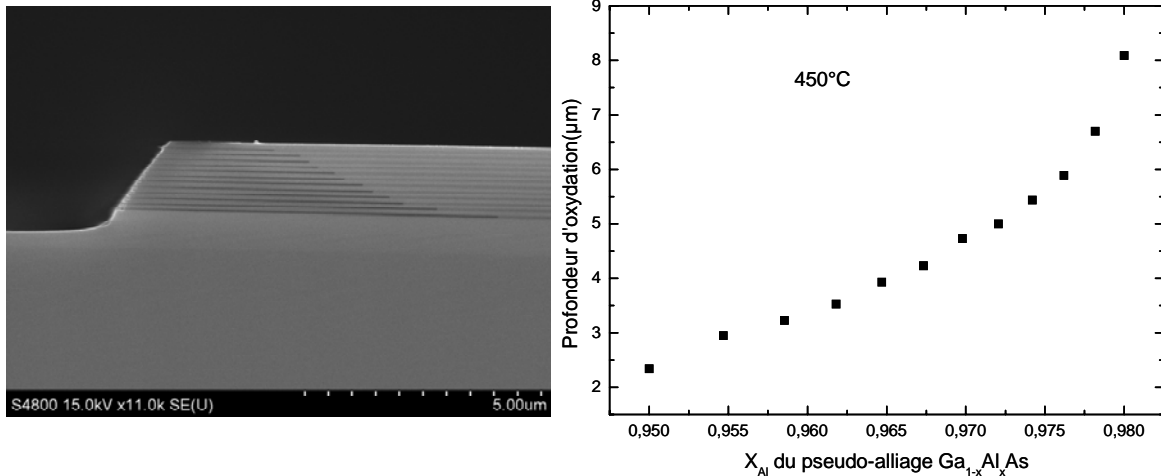
$$Q_{\text{porteur}}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

$$Q_{\text{dilution}}(\text{N}_2/\text{H}_2) = 3 \text{ l/min}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/h}$$

$$T_{\text{CEM}} = 95^\circ\text{C}$$

$$P = 500 \text{ mbar}$$



**Fig. 4-16 :** Image au microscope électronique à balayage du miroir de Bragg à gradient de concentration en aluminium après 30mn d'oxydation à 450°C (à gauche). Evolution de la profondeur d'oxydation en fonction de la teneur en aluminium (à droite).

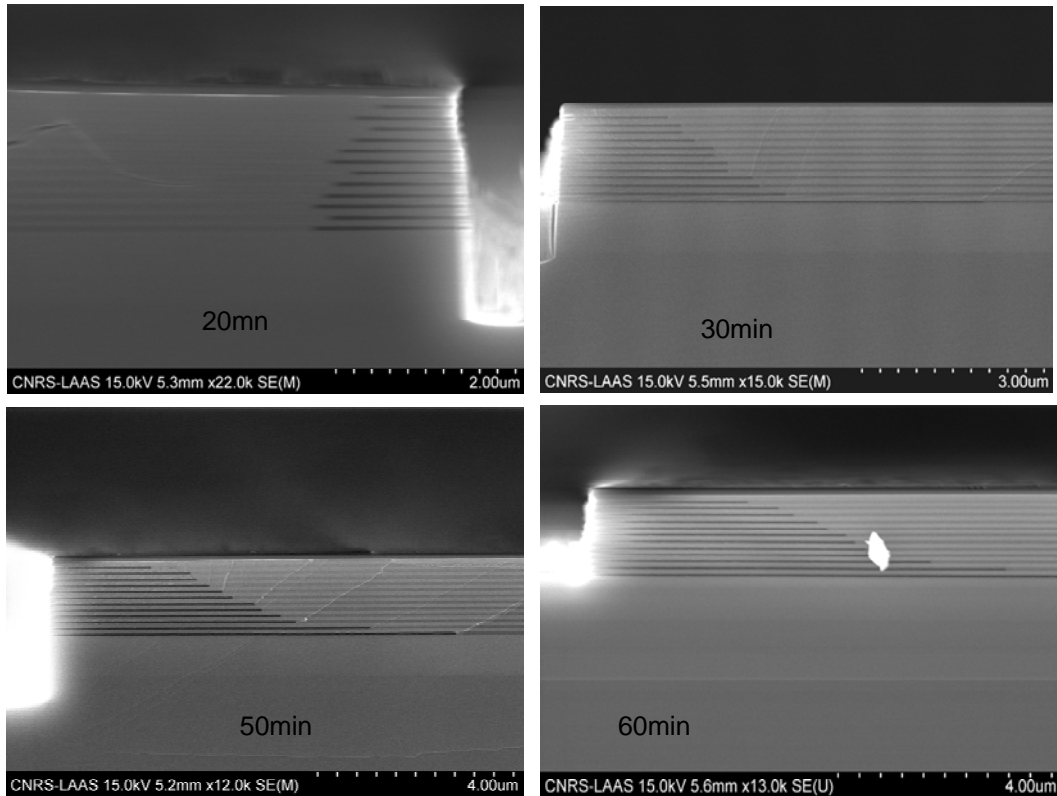
Le résultat de cette oxydation est présenté sur la fig.4-16. L'image de l'échantillon réalisée au MEB et les mesures de l'extension de l'oxyde montrent une variation graduelle de la profondeur d'oxydation très proche de la linéarité visée, grâce à la maîtrise parfaite des concentrations avec l'utilisation des pseudo-alliages.

Par ailleurs on constate que l'évolution graduelle des fronts d'oxydation dessine un certain angle avec l'horizontale qu'il est possible de faire varier, par un choix convenable des paramètres d'oxydation.

Toutefois, l'inclinaison du flanc de la méso a une incidence sur cet angle. Nous montrons dans la suite d'autres réalisations à partir d'une méso à flanc verticaux obtenus (cf. fig.4-17) grâce à une optimisation de la gravure ICP et en substituant le masque de résine par de la silice (SiO<sub>2</sub>).

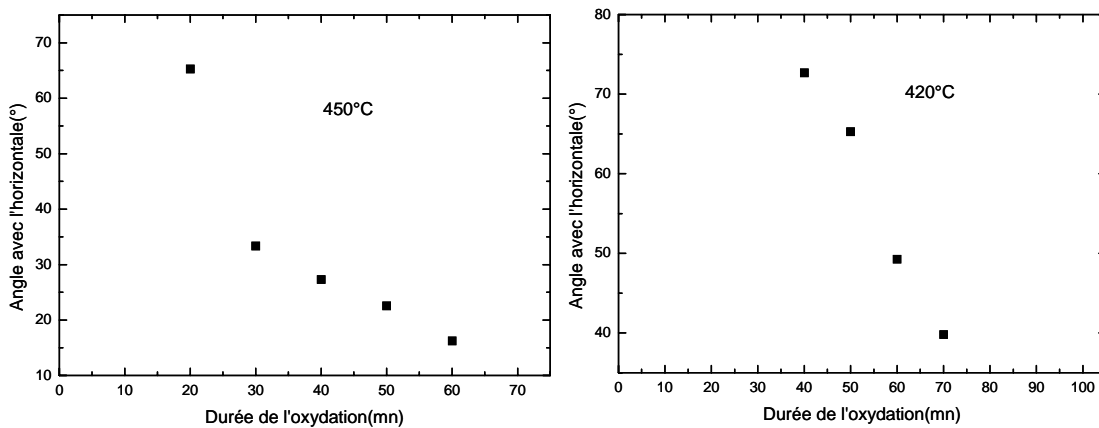
Ainsi, pour une température donnée, l'angle formé dépend de la durée de l'oxydation. La fig.4-18 illustre cette dépendance pour des oxydations à 420°C et à 450°C.





**Fig. 4-17 :** Image au microscope électronique à balayage du miroir de Bragg à gradient de concentration en aluminium pour différentes durée d'oxydation à 450°C montrant l'évolution de l'angle formé avec la normale par la gradualité des fronts d'oxyde

Comme le montrent les graphes de la fig.4-18 l'angle mesuré du front d'oxyde par rapport à l'horizontale diminue avec le temps quelle que soit la température. Lorsque la durée de l'oxydation est supérieure à 30minutes on constate une dépendance quasi-linéaire.



**Fig. 4-18 :** Evolution en fonction de la durée d'oxydation de l'angle formé avec la normale par la gradualité des fronts d'oxyde à 450°C (à gauche) et 420°C (à droite)

Cette structuration à deux dimensions (2D) par l'utilisation de l'oxydation peut être très intéressante pour des applications de micro-optique.

En effet, un tel miroir de Bragg peut être intégré dans un composant à microcavité verticale pour diverses manipulations de la lumière émise par la zone active.

Cette intégration monolithique nécessitant qu'une seule épitaxie ne requiert aucune étape supplémentaire dans le procédé de fabrication de ces composants.

#### **4.5 Oxydation thermique humide localisée appliquée à partir de la surface**

Comme c'était le cas dans ce qui précède, dans le procédé habituel de fabrication d'un oxyde d'AlGaAs enterré, il est indispensable de réaliser une méso afin de dégager les flancs de la couche à oxyder pour permettre aux espèces oxydantes d'y accéder. Le processus se déroule alors latéralement par rapport au sens de la croissance par épitaxie.

Considérant les nombreux paramètres qui influent sur les mécanismes de l'oxydation thermique humide, cette technique classique souffre d'un certain nombre de limitations : elle ne permet pas la localisation de l'oxydation avec une très bonne précision et manque de reproductibilité.

La nécessité de délimiter les mésas crée une limite physique à la distance entre composants, et donc sur les géométries de barrettes, de matrices et sur la possibilité de couplage entre composants. Pour profiter de la sélectivité de l'oxydation, elle impose des contraintes au niveau de la conception et de l'épitaxie au niveau des compositions des couches dans la structure. Enfin, les formes géométriques réalisables avec ces motifs oxydés restent restreintes, induites par la forme des mesas initiales ceci limitant les possibilités de conception bidimensionnelle du composant.

Ainsi pour pallier tous ces problèmes, le groupe Photonique a mis au point une technique alternative appelée PAIOx (Planar Aluminium alloys Oxidation) qui est une approche planaire du procédé habituel [17].

Cette méthode dérivée permet l'oxydation de la couche enterrée par diffusion des espèces oxydantes depuis la surface à travers une couche superficielle de GaAs. Cette technique originale directement applicable après une lithographie réalisée en surface permet de réduire les dimensions des motifs oxydés et de réaliser des géométries plus ou moins complexes en fonction des applications visées.

Dans ce qui va suivre nous allons tout d'abord détailler le principe du PAIOx et ensuite nous présenterons une étude des mécanismes en jeu à travers des analyses structurales d'échantillons réalisés avec cette technique.

### 4.5.1 Principe du PAIOx

Le principe du PAIOx consiste à oxyder de façon localisée une couche d'AlAs ou de GaAlAs par des espèces oxydantes qui diffusent depuis la surface à travers une couche superficielle de GaAs. Afin de permettre cette diffusion on ajuste l'épaisseur de la couche de GaAs en surface et on y crée intentionnellement des défauts qui serviront de chemin aux différents oxydants.

Nous avons choisi l'ICP-RIE pour réaliser cette étape en cherchant une optimisation de la densité de défauts nécessaire à l'oxydation, sans que la couche superficielle ne soit complètement gravée. L'intérêt étant de disposer d'une couche en surface de GaAs sur laquelle une reprise de croissance serait réalisée.

La méthodologie du procédé est présentée sur la fig.4-19.

Après l'épitaxie de la structure on procède à la localisation des zones à oxyder par photolithographie en utilisant comme masque une résine photosensible. Cette étape de photolithographie est suivie de celle de la gravure ICP-RIE.

Les zones mises à nues par la lithographie seront celles où on créera les défauts et à travers lesquelles aura lieu l'oxydation tandis que les zones protégées resteront intactes et imperméable aux espèces oxydantes.

L'oxydation thermique humide de la structure intervient juste après la gravure ICP-RIE et va permettre la formation localisée de l'oxyde d'aluminium grâce à la diffusion des espèces oxydantes via les défauts de la couche en surface.

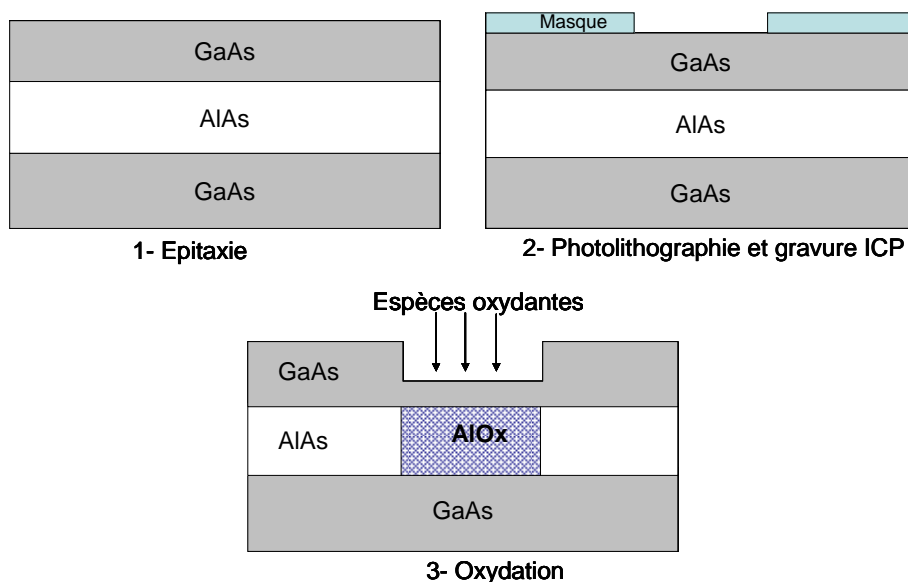


Fig. 4-19 : Schéma des différentes étapes de réalisation d'un oxyde enterré par la technique du PAIOx.

## 4.5.2 Etudes structurales

La technique du PAIOx nécessite la création de défauts dans la couche superficielle, l'oxydation se faisant par diffusion verticale des oxydants via ces canaux de diffusion. , Cependant, afin de clarifier les différents mécanismes mis en jeu, de vérifier l'oxydation effective de la couche enterrée, et enfin l'état cristallin de la couche de GaAs en surface, nous avons réalisé des analyses SIMS et des caractérisations par MET.

Les échantillons analysés ont été réalisés par épitaxie par jets moléculaires et sont constitués d'une couche d'AlAs de 70nm recouverte de 30nm de GaAs.

La localisation des zones d'oxydation a été obtenue par photolithographie en utilisant comme masque la résine positive AZ 4562.

La gravure ICP-RIE a été réalisée pendant 1'15'' avec un plasma de gaz oxygène(O<sub>2</sub>) et d'hexafluorure de Soufre (SF<sub>6</sub>), respectivement avec des débits de 26sccm et 50sccm. Les puissances de radiofréquence, RF1 appliquée à l'échantillon et RF2 relative à la densité du plasma, ont été fixées aux valeurs respectives de 45W et 500W et la pression à 4.5mTorr.

Ces paramètres issus d'une optimisation préalable ont permis de réduire l'épaisseur du GaAs superficiel à 10nm dans les zones d'oxydation [18].

L'oxydation thermique humide réalisée à 420°C ne nécessite que 10minutes du fait que l'intégralité de la surface à oxyder est exposée aux espèces oxydantes, temps relativement court en comparaison avec l'oxydation latérale (environ 1 heure) pour une surface équivalente.

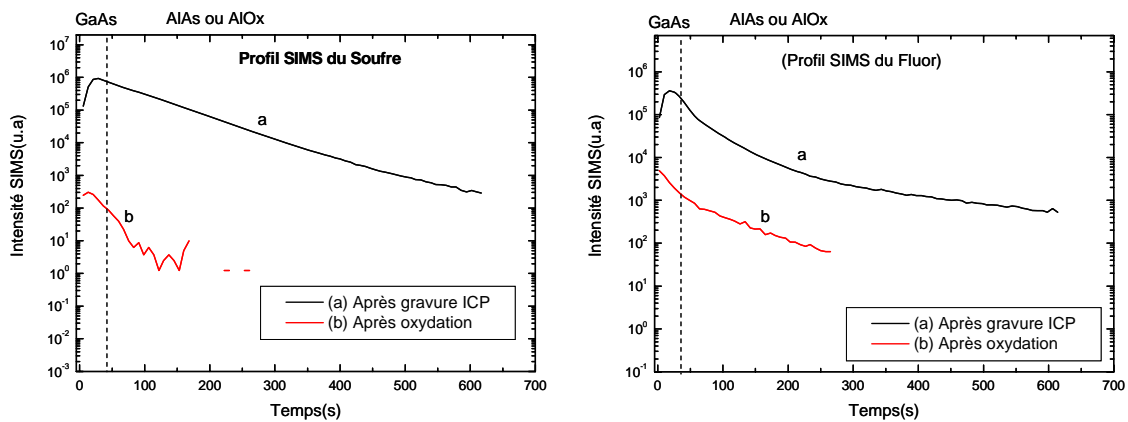
Les résultats des analyses que nous montrons ici concernent deux parties d'un même échantillon dont l'une est oxydée et l'autre a suivi le procédé jusqu'à l'étape de gravure ICP seulement.

### 4.5.2.1 Analyses SIMS

Afin de mener une étude exhaustive à l'aide de l'analyse SIMS, nous avons relevé les profils de tous les éléments impliqués dans le procédé PAIOx à savoir le soufre et le fluor qui proviennent de la gravure ICP utilisant du SF<sub>6</sub>, l'oxygène, l'arsenic, le gallium et l'aluminium, qui sont les réactifs des réactions chimiques.

Pour le soufre et le fluor, leurs différents profils (cf. Fig. 4-20) montrent une accumulation suite à la gravure de ces deux éléments dans la couche de GaAs en surface et une diffusion dans celle enterrée d'AlAs. Ceci corrobore la création de défauts dans le GaAs superficiel à travers lesquels la diffusion a lieu.

Leur quasi absence constatée après l'oxydation pourrait être due à leur combinaison autour de 420°C avec d'autres éléments comme l'oxygène ou l'hydrogène produisant des composés volatiles susceptibles d'être évacués de la couche.

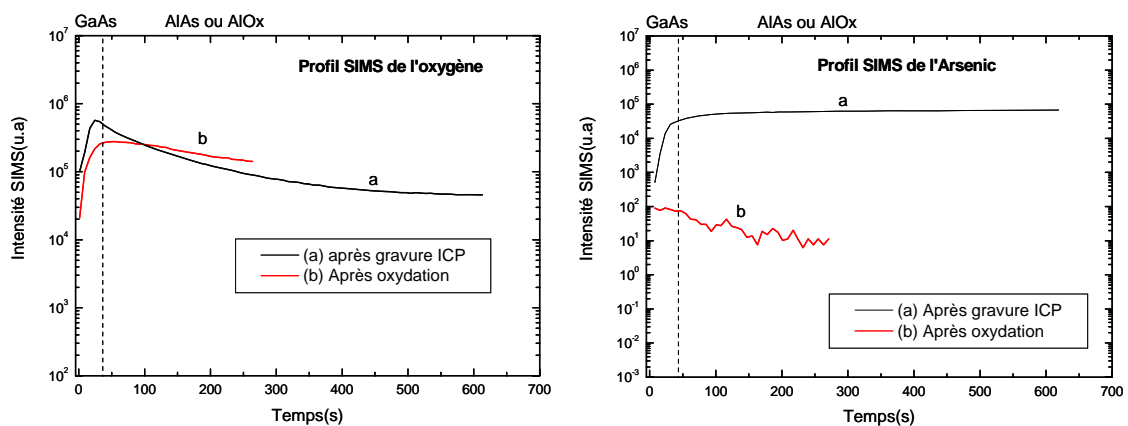


**Fig. 4-20** : Profils SIMS du Soufre (à gauche) et du Fluor (à droite).

La confirmation de la transformation de la couche d'AlAs en oxyde d'aluminium est apportée par les profils de l'Arsenic et de l'oxygène présentés sur les graphes de la fig.4-21. En effet, à l'issue de la gravure ICP-RIE, le niveau d'oxygène présente un maximum à l'interface GaAs/AlAs et décroît assez rapidement. Cette présence au niveau de cette interface de l'oxygène provenant du gaz de gravure ( $O_2$ ) signifie que cet élément a également diffusé à travers les défauts créés.

Après l'oxydation on constate à partir de l'interface une uniformisation de la concentration d'oxygène indiquant une amélioration de sa diffusion par la transformation de l'AlAs en  $Al_xO_y$ .

Quant à l'élément arsenic, possédant un niveau constant avant l'oxydation il disparaît quasiment à la suite de celle-ci. Cette disparition de l'arsenic due à son évaporation à travers les composés arséniés volatiles produits par les différentes réactions en jeu, confirme bien la réalisation d'un mécanisme identique à celui de l'oxydation latérale.



**Fig. 4-21** : Profils SIMS de l'oxygène (à gauche) et de l'arsenic (à droite).

Sur la fig.4-22 où sont représentés les profils du gallium et de l'aluminium, on voit tout naturellement qu'ils sont uniquement présents respectivement dans les couches de GaAs et d'AlAs confirmant non seulement la structure de l'échantillon mais aussi l'existence après la gravure ICP de la fine couche de GaAs à travers laquelle vont diffuser les espèces oxydantes. Après l'oxydation, la diminution du niveau d'aluminium est sans doute la conséquence des différentes réactions entraînant la transformation de l'AlAs en oxyde d'aluminium, donc une différence d'effet d'ionisation pendant l'analyse SIMS.

En ce qui concerne le gallium, son épaisseur très fine ne permet pas une bonne détection sur le profil SIMS car comme nous le verrons au prochain paragraphe les clichés MET montrent la présence de cette couche.

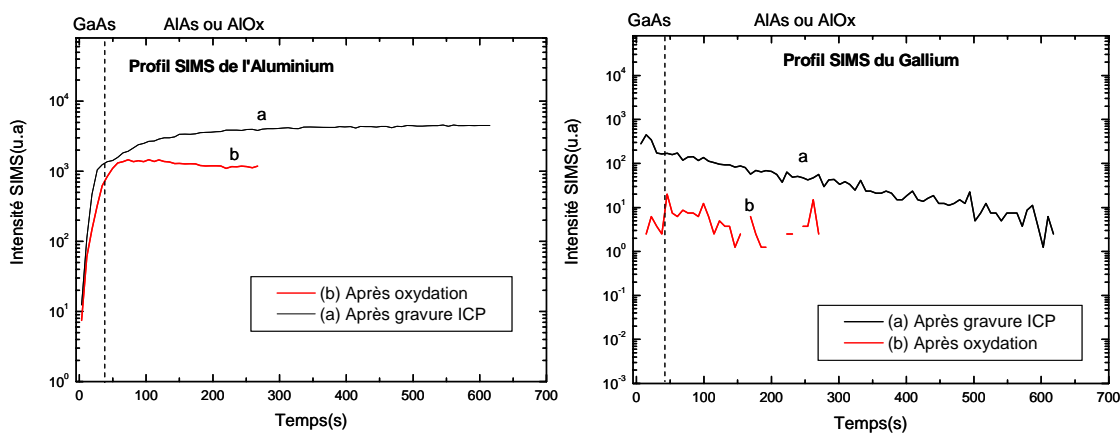


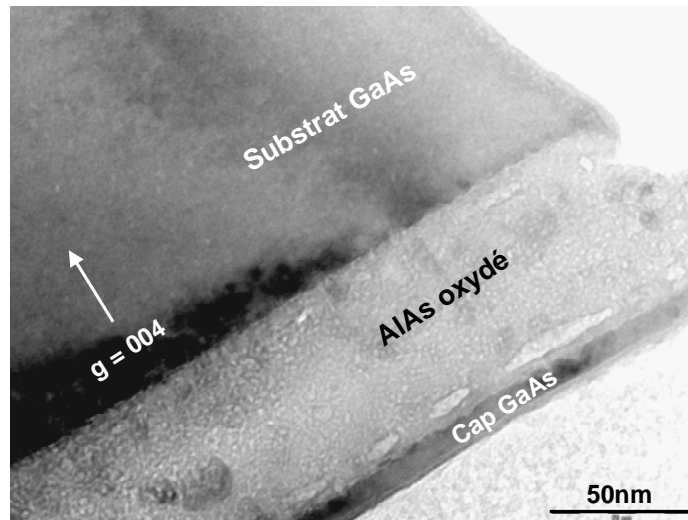
Fig. 4-22 : Profils SIMS de l'Aluminium (à gauche) et du Gallium (à droite).

#### 4.5.2.2 Analyse par microscopie électronique en transmission

Une caractérisation par microscopie électronique en transmission de l'échantillon oxydé a permis de confirmer que la couche de GaAs en surface n'est pas altérée suite au procédé PAIOx. L'image MET (Fig.4-23) montrant le GaAs superficiel d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur et de couleur noire uniforme corrobore la cristallinité de celui-ci et indique également que la densité de défauts créés par gravure ICP est suffisante pour permettre aux oxydants de diffuser à travers le GaAs sans pour autant modifier la structure cristalline de ce dernier.

Par ailleurs, la couche d'AlAs apparaissant complètement amorphe montre sa totale transformation en oxyde d'aluminium et confirme que le résultat de la technique d'oxydation par la surface est similairement à celui de l'oxydation latérale.

Le résultat de cette analyse est primordial car il ouvre la voie à des perspectives très prometteuses avec la possibilité de réaliser une reprise de croissance par épitaxie à la suite procédé PAIOx.



**Fig. 4-23** : Image MET de l'échantillon oxydé par la technique du PAIOx

Cette nouvelle technique d'oxydation ouvre l'accès à une ingénierie très fine et originale des confinements optiques et électriques. Par sa compatibilité avec les techniques de croissance par épitaxie elle permettra une structuration tridimensionnelle des composants optoélectroniques. Une démonstration préalable a été faite par le groupe Photonique sur la localisation de l'injection électrique à l'aide de cette méthode [19]

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude détaillée de l'oxydation des pseudo-alliages GaAlAs réalisés par épitaxie par jets moléculaires en superposant de fines couches de GaAlAs et d'AlAs dont les épaisseurs sont choisies en fonction de la teneur en aluminium visée. Dans cette étude nous avons fait une investigation de l'influence sur la cinétique de l'oxydation des paramètres comme la durée et la température du procédé, la composition en aluminium et l'épaisseur de la couche à oxyder, ainsi que celle des barrières adjacentes. Différents mécanismes physiques en jeu ont fait l'objet d'explications assez détaillées et soutenues par un très bon accord entre nos données expérimentales et des modèles théoriques proposés dans la littérature. Nous avons démontré une très grande maîtrise de l'oxydation de ces pseudo-alliages par la réalisation d'un miroir de Bragg original avec une gradualité des fronts d'oxyde pouvant être intégré au composant VCSEL pour des applications de micro-optique.

Enfin une nouvelle méthode d'oxydation, à partir de la surface, a été présentée et à travers des analyses structurales d'échantillons réalisés avec cette technique nous avons fourni une explication du processus de formation de l'oxyde par diffusion des espèces oxydantes à travers une couche superficielle sur laquelle une reprise de croissance par épitaxie serait possible.

## Références bibliographiques

---

- [1] P.C Ku and C. J. Chang-Hasnain, *Thermal Oxidation of AlGaAs: Modeling and Process Control*, IEEE. J. Quantum. Electron. Vol.39, No.4, p. 577-585, 2003.
- [2] G. W. Pickrell, J. H. Epple, K. L. Chang, K. C. Hsieh, and K. Y. Cheng, *Improvement of wet-oxidized  $Al_x Ga_{1-x} As$  ( $x \sim 1$ ) through the use of AlAs/GaAs digital alloys*, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 18, p. 2544-2546, 2000.
- [3] I. Suarez, M. Condé, L. Bouscayrol, C. Fontaine, G. Almuneau, *Structure-induced effects on the selective wet thermal oxidation of digital  $Al_x Ga_{1-x} As$  alloys*, J.M.R., Vol.23, N°11, Nov. 2008.
- [4] B.E. Deal and A.S. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, J. Appl. Phys., Vol. 36, No.12, p.3770-3778, 1965.
- [5] M. Ochiai, G. E. Giudice, and H. Temkin, J. W. Scott and T. M. Cockerill, *Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor*, Appl. Phys. Lett. 68, No.14, p.1898-1900, 1996
- [6] R. Todt, K. Dovidenko, A. Katsnelson, V. Tokranov, M. Yakimov, and S. Oktyabrsky, *Oxidation Kinetics and Microstructure of Wet-Oxidized MBE-Grown Short-Period AlGaAs Superlattices*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 692, 561, 2002
- [7] K.D. Choquette, K. M. Geib, C.I.H. Ashby, R. D. Twesten, O. Blum, H. Q. Hou, , D. M. Follstaedt, B.E. Hammons, D. Mathes, and R. Hull, *Advances in Selective Wet Oxidation of AlGaAs Alloys*, IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, Vol. 3, No. 3, p. 916-926, 1997.
- [8] J.H. Kim, D.H. Lim, K. S. Kim, G. M. Yang, K. Y. Lim, *Lateral wet oxidation of  $Al_x Ga_{1-x} As$ -GaAs depending on its structures*, Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No. 22, p. 3357-3359, 1996
- [9] K.D. Choquette, R.P. Schneider, Jr., K.L. Lear and K.M. Geib, *Low threstrold voltage vertical-cavity lasers fabricated by selective oxidation*, Electron. Lett. Vol. 30, No 24, p.2043-2044, 1994.
- [10] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J. A. Kash, D. W. Kisker, and N. A. Bojarczuk, *Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation*, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 7, p.906-908, 1996.
- [11] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, K. D. Choquette, and R. P. Schneider, Jr, *Microstructure of laterally oxidized  $Al_x Ga_{1-x} As$  layers in vertical-cavity lasers*, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No.1, p. 19-21, 1996.
- [12] R.Y. Li, Z.G. Wang, B. Xu, P. Jin, X. Guo, M. Chen, *Interface of wet oxidized AlGaAs/GaAs distributed Bragg reflectors*, Appl. Phys. A, Vol. 86, p.19-22, 2007.
- [13] N. Engler, H.S. Leipner, R.F. Scholza, P. Wenera, U.Gosele, *Study of As self-diffusion in GaAs using sulfur as a tracer*, Physica B, 308-310, p.742-744, 2001.



- 
- [14] Y. A. Bumai, G. Gobsch, R. Goldhahn, N. Stein, A. Golombek, V. Nakov, and T. S. Cheng, *Photoluminescence of Anti-Modulation-Doped GaAs/AlGaAs Single Quantum Well Structures Exposed to Hydrogen Plasma*, *Semiconductors*, Vol.36, No.2, p. 203-207, 2002.
- [15] O. Blum, C.I.H. Ashby, and H.Q. Hou, Barrier-layer-thickness control of selective wet oxidation of AlGaAs for embedded optical elements, *Appl. Phys. Lett.* Vol.70 No.21, p. 2870-2872, 1997.
- [16] T.Camps , C.Bringer , V.Bardinal , G.Almuneau , C.amat , E.Daran , J.B.Doucet , P.Dubreuil , C.Fontaine, *Electronics Letters*, Vol.41, No.3, pp.129-131, 2005.
- [17] G. Almuneau, A. Munoz-Yague, T. Camps, C. Fontaine, V. Bardinal-Delagne, *Procédé d'oxydation planaire pour réaliser un isolant*, Brevet CNRS, V/Réf: 64245, N/Réf : 351565 / D25166 / CT, 2005.
- [18] S. Moundji, *Phénomènes de diffusion lors de l'oxydation thermique sélective de dispositifs optoélectroniques*, Rapport de stage de Master2, 2006.
- [19] C. Amat, G. Almuneau, P. Gallo, L. Jalabert, S. Moundji, P. Dubreuil, T. Camps, J.B.Doucet, E. Havard, V. Bardinal, C. Fontaine and A. Munoz-Yague, *Free engineering of buried oxide patterns in GaAs/AlAs epitaxial structures*, *Electron. Lett.* Vol. 43, No. 13, 2007.

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté d'une part sur l'optimisation des conditions de croissance par épitaxie par jets moléculaires de structures VCSEL complexes, et d'autre part sur l'étude de l'oxydation thermique humide de matériaux AlGaAs, qui est aujourd'hui la méthode de confinement électrique et optique la plus largement utilisée dans ces mêmes sources laser, y compris industriellement.

Ces travaux s'inscrivent dans la suite des nombreuses études menées sur ces composants VCSEL, en vue de l'amélioration et de la sophistication de leur structure, et donc de leur caractéristiques, ceci afin de répondre aux nouvelles exigences liées à l'émergence de nouvelles fonctionnalités et d'un besoin croissant d'intégration au plus proche du composant.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons appliqué ces évolutions aux technologies de fabrication que sont l'épitaxie et l'oxydation thermique humide, qui constituent les deux étapes clé dans la fabrication des VCSELs. Nous avons en particulier, sur la base de la géométrie du bâti d'épitaxie disponible au laboratoire (Riber 32P), réalisé une optimisation spécifique sur la croissance de multicouches hautement homogènes en épaisseur ( $\Delta d/d=0.1\%$ ) sur substrats 2 et 3 pouces. D'autre part, nous avons procédé à l'optimisation des paramètres de croissance, par rapport aux propriétés optiques des zones actives à 850 nm, dans une gamme de température pour laquelle la désorption du gallium est négligeable ; ce qui simplifie la réalisation des structures VCSEL.

Nous avons ensuite appliqué ces optimisations à une structure VCSEL dédiée au pompage optique ayant la particularité d'avoir un empilement aperiodique. Cette réalisation impose de nombreuses difficultés quant à l'épitaxie avec notamment une forte contrainte sur les épaisseurs et compositions individuelles des couches AlGaAs. En effet toute déviation a une répercussion sur la répartition du champ et le pic de résonance de la microcavité, rédhibitoire pour l'effet visé. Ces exigences nous ont amené à mettre en place une méthodologie corrélant plusieurs méthodes de caractérisations *ex-situ*, capable de déceler les anomalies ou incidents survenues lors de la croissance (dérive monotone ou soudaine des flux) et leurs origines. La rétroaction ainsi menée pour compenser les variations de paramètres de croissance constatées nous a permis de nous rapprocher de la structure idéale, ce qu'a démontré l'effet laser mesuré par nos partenaires du LPN dans le cadre du projet européen FunFACS.

Dans un second grand volet de ce travail, nous nous sommes concentrés, dans la continuité des nombreuses études menées ces dernières années, sur l'amélioration de la compréhension et de la maîtrise du procédé d'oxydation thermique humide des alliages AlGaAs à forte teneur d'Al. Nous avons apporté une contribution pour une meilleure connaissance des différents mécanismes physico-chimiques en jeu à travers une étude détaillée de l'oxydation des pseudo-alliages (AlGaAs)/GaAs qui nous a permis de fournir des explications avec un argumentaire systématiquement soutenu par un très bon accord entre les données expérimentales et les prédictions de modèles théoriques proposés dans la littérature.

La première réalisation originale est la conception et la réalisation d'un système complet four / mesure *in-situ* pour la maîtrise ultime de ce procédé d'oxydation. La méthode de contrôle optique en temps réel proposée permet une maîtrise très fine ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) sur les dimensions finales des diaphragmes de confinement dans nos lasers. De plus ce four fonctionnant à basse pression a permis par la suite la conduite de toute une série d'études paramétriques et de cinétique du procédé.

Ces démonstrations de faisabilité, par exemple sur des structures oxydées graduellement, ouvrent de nombreuses potentialités d'application en micro-optique, tout en offrant un fort degré d'intégration.

Enfin, à partir de l'idée originale brevetée par le LAAS, qui consiste à appliquer cette oxydation thermique via la surface, par des procédés lithographiques, nous avons procédé à une étude fouillée des mécanismes mis en jeu, et des propriétés finales de l'oxyde enterré. Une entière similitude avec les propriétés de l' $\text{AlOx}$  "latéral" a été constatée. Dans le contexte des développements à venir, notamment en terme de structuration latérale dans les composants, nous avons observé que les propriétés des couches (cristallinité, planéité) recouvrant les zones oxydées étaient tout à fait conforme aux conditions requises d'une reprise de croissance. Cette constatation ouvre le champ à l'implémentation de structures bidimensionnelles dans les composants de type VCSEL, avec en particulier une conception plus flexible au niveau des zones de confinement électrique et optique.